

# 目 录

序言	xiii
<b>31.1 原子的结构和性质</b>	<b>1</b>
1.1 微观粒子的特性	1
1.1.1 氢原子的 Bohr 模型	1
1.1.2 微观粒子的波粒二象性	5
1.1.3 波函数和 Schrödinger 方程	8
1.2 氢原子的结构	9
1.2.1 氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程及其解	9
1.2.2 量子数的物理意义	14
1.2.3 波函数的图形	17
1.3 多电子原子的结构	28
1.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解	28
1.3.2 基态原子的电子排布	31
1.3.3 自由原子的状态和光谱项	34
1.4 原子的周期性性质	39
1.4.1 原子的电离能	39
1.4.2 原子的电子亲合能	42
1.4.3 原子的电负性	43
1.4.4 原子的氧化态和正离子的电子组态	46
1.5 原子核的结构和性质	48
<b>31.2 分子的结构和性质</b>	<b>53</b>
2.1 氢分子离子 ( $H_2^+$ ) 的结构和共价键的本质	53
2.1.1 $H_2^+$ 的 Schrödinger 方程及其解	55
2.1.2 分子轨道的图形表示	58
2.1.3 共价键的本质	60
2.2 简单分子轨道理论和双原子分子结构	61
2.2.1 简单分子轨道理论	61

2.2.2	分子轨道的分布特点和分类 .....	63
2.2.3	同核双原子分子的结构 .....	66
2.2.4	异核双原子分子的结构 .....	71
2.2.5	分子轨道的对称性和反应机理 .....	74
2.3	分子的对称性 .....	77
2.3.1	对称操作和对称元素 .....	77
2.3.2	点群 .....	79
2.4	多原子分子的结构 .....	83
2.4.1	价电子对互斥理论和分子的几何构型 .....	83
2.4.2	杂化轨道理论和有关分子的结构 .....	90
2.4.3	离域 $\pi$ 键和有关分子的结构 .....	94
2.4.4	缺电子多中心键和有关化合物的结构 .....	95
2.5	共价键的键长和键能 .....	108
2.5.1	共价键的键长和原子的共价半径 .....	108
2.5.2	共价键键能 .....	111
2.6	van der Waals 力和分子的大小 .....	115
<b>31.3</b>	<b>络合物的结构和性质 .....</b>	<b>121</b>
3.1	配位场理论 .....	124
3.1.1	从晶体场理论到配位场理论 .....	125
3.1.2	中心离子d 轨道能级的分裂 .....	126
3.1.3	络合离子的电子结构 .....	134
3.1.4	d 轨道能级的分裂对络合物性质的影响 .....	136
3.2	$\sigma$ - $\pi$ 配键和有关络合物的结构 .....	141
3.2.1	金属羰基络合物和小分子络合物 .....	141
3.2.2	不饱和烃络合物 .....	148
3.2.3	环多烯和过渡金属的络合物 .....	151
3.3	络合物的几何构型 .....	154
3.3.1	二配位络合物的结构 .....	154
3.3.2	三配位络合物的结构 .....	155
3.3.3	四配位络合物的结构 .....	156
3.3.4	五配位络合物的结构 .....	157
3.3.5	六配位络合物的结构 .....	159

3.3.6	七配位络合物的结构 .....	159
3.3.7	高配位络合物的结构 .....	160
3.4	金属原子簇化合物的结构 .....	162
3.4.1	双核原子簇化合物 .....	163
3.4.2	含有 $M_3$ 的原子簇化合物 .....	165
3.4.3	含有 $M_4$ 的原子簇化合物 .....	166
3.4.4	含有 $M_5$ 的原子簇化合物 .....	169
3.4.5	含有 $M_6$ 的原子簇化合物 .....	169
3.4.6	含有八个以上金属原子的原子簇化合物 .....	171
<b>31.4</b>	<b>晶体结构基础</b> .....	<b>173</b>
4.1	晶体的点阵结构和晶体的对称性 .....	173
4.1.1	晶体结构和点阵 .....	173
4.1.2	晶体的对称性 .....	175
4.2	晶体结构研究在无机化学中的作用 .....	184
4.2.1	晶体重要性 .....	184
4.2.2	同晶型现象和多晶型现象 .....	190
4.2.3	实际晶体和理想晶体 .....	193
<b>31.5</b>	<b>金属和合金的结构</b> .....	<b>198</b>
5.1	球的密堆积和金属单质的结构 .....	198
5.1.1	金属键和金属的一般性质 .....	198
5.1.2	等径圆球的堆积 .....	199
5.1.3	金属单质的结构概况 .....	205
5.1.4	金属原子半径 .....	208
5.2	合金的结构 .....	211
5.2.1	金属固溶体的结构 .....	212
5.2.2	金属化合物的结构 .....	215
5.2.3	金属和硼、碳、氮等间隙化合物的结构 .....	226
<b>31.6</b>	<b>非金属元素的结构化学</b> .....	<b>231</b>
6.1	非金属单质的结构 .....	231
6.1.1	硼 .....	231
6.1.2	碳 .....	235
6.1.3	硅、锗、锡 .....	236

6.1.4	磷、砷、锑、铋	237
6.1.5	硫	240
6.1.6	硒、碲、钋	245
6.1.7	氮、氧、氟、氢	246
6.1.8	氯、溴、碘	249
6.1.9	稀有气体	249
6.1.10	非金属单质结构小结	250
6.2	非金属化合物的立体化学	251
6.2.1	概述	251
6.2.2	IIIA 族元素的结构化学	255
6.2.3	IVA 族元素的结构化学	261
6.2.4	VA 族元素的立体化学	263
6.2.5	VIA 族元素的立体化学	269
6.2.6	VIIA 族元素的立体化学	272
6.2.7	稀有气体化合物的立体化学	275
<b>31.7</b>	<b>离子化合物的结构化学</b>	<b>278</b>
7.1	离子键和点阵能	278
7.1.1	点阵能的计算和测定	278
7.1.2	点阵能的应用	284
7.1.3	键型变异现象	287
7.2	离子半径	290
7.2.1	离子半径的测定	290
7.2.2	有效离子半径	293
7.2.3	离子半径变化的趋势	294
7.3	离子配位多面体及其连接方式	300
7.3.1	正、负离子半径比和离子的配位多面体	300
7.3.2	配位多面体的性质	303
7.3.3	配位多面体的连接	305
7.4	若干二元化合物的结构	312
7.4.1	MX 型化合物的结构	312
7.4.2	MX <sub>2</sub> 型化合物的结构	316
7.4.3	若干 MX <sub>3</sub> 型化合物的结构	324

7.4.4	若干其它类型离子化合物的结构	327
7.5	有限络合离子的结构	331
7.5.1	无核和单核络合离子的结构	333
7.5.2	多核有限络合离子的结构	336
7.5.3	同多酸和杂多酸的结构	337
7.6	若干多元化合物的结构	342
7.6.1	结构可归为密堆积的多元化合物	342
7.6.2	结构可归为二元型式的多元化合物	346
7.6.3	多元化合物的若干重要结构型式	352
<b>31.8</b>	<b>氢键与有关化合物的结构</b>	<b>360</b>
8.1	氢键及其性质	360
8.1.1	氢键存在的证明	360
8.1.2	氢键的类型	363
8.1.3	氢键的结构特点	365
8.2	水和水合物的结构	368
8.2.1	水分子的结构和配位情况	368
8.2.2	冰的结构	370
8.2.3	水的结构	373
8.2.4	气体水合物的结构	377
8.2.5	水合物的结构	379
8.3	酸和酸式盐的结构	383
8.3.1	酸的种类和酸性的强弱	383
8.3.2	酸的晶体结构	385
8.3.3	质子水合物的结构	387
8.3.4	酸式盐的结构	389
8.4	氢氧化物的结构	395
8.4.1	$M(OH)_n$ 型化合物的结构	395
8.4.2	$MO(OH)$ 型化合物的结构	400
8.4.3	碱式盐的结构	403
<b>31.9</b>	<b>若干重要类型化合物的结构化学</b>	<b>408</b>
9.1	硅酸盐的结构化学	408
9.1.1	概论	408

9.1.2	SiO <sub>2</sub> 的结构 .....	410
9.1.3	分立型的硅酸盐 .....	412
9.1.4	链型硅酸盐 .....	417
9.1.5	层型硅酸盐 .....	419
9.1.6	骨架型硅酸盐 .....	425
9.2	沸石分子筛的结构化学 .....	427
9.2.1	沸石分子筛的概况和分类 .....	427
9.2.2	第一类沸石分子筛的结构和性能 .....	435
9.2.3	其它各类沸石分子筛的结构 .....	443
9.3	硼酸盐的结构化学 .....	452
9.3.1	硼酸盐的结构概况 .....	452
9.3.2	只含三配位硼原子硼酸盐的结构 .....	455
9.3.3	只含四配位硼原子硼酸盐的结构 .....	458
9.3.4	包含三配位和四配位硼原子硼酸盐的结构 .....	459
9.4	固体离子导体的结构化学 .....	466
9.4.1	概述 .....	466
9.4.2	$\alpha$ -AgI 的结构和性能 .....	468
9.4.3	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> 的结构和性能 .....	470
9.4.4	金属氧化物型的固体离子导体 .....	473
9.5	混合价态化合物的结构化学 .....	474
9.5.1	概述 .....	474
9.5.2	铜、银、金的混合价态化合物 .....	476
9.5.3	第一长周期过渡金属元素的混合价态化合物 .....	481
9.5.4	d 区重元素混合价态化合物 .....	485
9.5.5	其它混合价态化合物 .....	489
化学式索引 .....		497
内容索引 .....		517
物理常数表 .....		521

## 31.1 原子的结构和性质

原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的体系。由于核外电子所带的负电荷可以大于、等于或小于核所带的正电荷，所以在讨论原子问题时，既包括中性原子也包括正、负离子在内。

化学是研究原子之间的化合和分解的科学。化学运动的物质承担者是原子，通过原子间的化合与分解而实现物质的转化。原子的运动规律和原子内部的结构紧密联系，为了说明和掌握化学运动的规律，并运用化学运动的规律去认识和改造客观世界，就要从研究原子的结构及其运动规律入手。

### 1.1 微观粒子的特性

为了研究原子的结构，必须研究微观粒子的运动规律和特性。本节先介绍氢原子的 Bohr 模型，初步了解人们对原子结构的认识过程以及所遇到的困难，再进一步讨论微观粒子的基本特性——波粒二象性。

#### 1.1.1 氢原子的 Bohr 模型

人们对原子结构的认识是逐步深入的。到上世纪末，人们已认识到原子是由电子和质子组成。1909年 Rutherford 用一束  $\alpha$  粒子流以高速度穿过  $6 \times 10^{-3}$ cm 厚的金箔时，发现绝大多数  $\alpha$  粒子不受阻拦直线通过，少数粒子发生偏转，个别粒子好象碰到坚硬的东西而被弹回，根据这些实验，他认为原子是由一个带正电荷的核以及围绕它运动的电子组成，相互间由静电力结合在一起，就象行星绕太阳转动一样。核的有效体积比起原子来小很多，原子的绝大部分空间都是空的。所以  $\alpha$  粒子穿过金箔时，绝大多数通行

无阻,只有极少数偶然碰到带正电的核,受静电排斥力的影响而偏转。现在已知原子直径约为  $10^{-8}\text{cm}$ ,而原子核的直径约为  $10^{-13}\text{cm}$ 。

另外从十八世纪末以来,人们发现了一系列关于原子光谱的现象和规律,如原子光谱是线光谱,谱线的频率只能为某些特定数值,并为氢原子光谱归纳出经验公式

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中  $\bar{\nu}$  为波数,  $R$  为 Rydberg 常数,其数值为  $109737.3\text{cm}^{-1}$ ,  $n_1$  和  $n_2$  为整数,  $n_2 > n_1$ 。1913年,Bohr 为了解释上述实验结果,并企图解决 Rutherford 提出的“行星绕太阳”原子模型所遇到的困难,即当电子绕核运动时,将不断以电磁波辐射形式损失能量,原子不能稳定存在等问题。Bohr 综合了 Planck 的量子论, Einstein 的光子学说和 Rutherford 的原子模型,提出两点假定:

1. 定态规则: 原子有一系列定态,每一个定态有一个相应的能量  $E$ ,电子在这些定态的能级上绕核作圆周运动,既不放出能量,也不吸收能量,而处于稳定的状态。原子可能存在的定态受一定的限制,即电子作圆周运动的角动量  $M$  必须等于  $\frac{h}{2\pi}$  的整数倍,此即量子化条件  $M = \frac{n\hbar}{2\pi}$  (式中  $\hbar$  为 Planck 常数,其数值为  $6.626196 \times 10^{-27}\text{erg} \cdot \text{sec}$ ,  $n$  为  $1, 2, 3, \dots$ )。

2. 频率规则: 当电子由一个定态跃迁到另一个定态时,就会吸收或发射频率为  $\nu = \frac{\Delta E}{h}$  的光子,这里  $\Delta E$  为两个定态之间的能量差。

按 Bohr 提出的氢原子模型,电子绕核运动的离心力和向心力分别为

$$\left. \begin{aligned} \text{离心力} &= \frac{mv^2}{r} \\ \text{向心力} &= -\frac{e^2}{r^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$



对于稳定的轨道这两种力在数值上相等,所以

$$mv^2 = \frac{e^2}{r} \quad (1-2)$$

电子在稳定轨道上运动的能量  $E$  等于电子运动的动能和静电吸引的势能之和

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r} \\ &= \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \\ &= -\frac{e^2}{2r} \end{aligned} \quad (1-3)$$

根据 Bohr 提出的量子化条件,电子运动时轨道角动量  $M$  不能任意连续变化,只能采取某些特定值

$$\begin{aligned} M &= mvr \\ &= n \frac{h}{2\pi} \end{aligned} \quad (1-4)$$

由此式可得

$$v = n \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{mr} \quad (1-5)$$

将 (1-5) 式代入 (1-2) 式,可得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (1-6)$$

$$E = \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (1-7)$$

对  $n = 1$  的第一个轨道的半径可计算如下:

$$\begin{aligned} r &= \frac{(1)^2 (6.626196 \times 10^{-27})^2}{4(3.14159)^2 (9.1095 \times 10^{-28})(4.80325 \times 10^{-10})^2} \\ &= 0.52918 \text{ \AA} \\ &= a_0 \end{aligned} \quad (1-8)$$

$a_0$  称为 Bohr 半径.

对应于一定的  $n$ , 电子具有一定的能量  $E$ , 当电子由能量  $E$ ,

的  $n_1$  轨道跃迁到另一能量为  $E_2$  的  $n_2$  轨道时, 电子将发射 ( $E_1 > E_2$ ) 或吸收 ( $E_1 < E_2$ ) 光子, 其频率  $\nu$  满足下式:

$$h\nu = |E_2 - E_1| = h\nu c \quad (1-9)$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-10)$$

上式右边括号前的常数即 Rydberg 常数  $R$

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \quad (1-11)$$

式中  $m$  若以电子的质量  $m_e$  代替, 这时是假定核的质量为无穷大, 电子绕核运动时, 核不运动, 按此计算的常数用  $R_\infty$  表示, 即

$$\begin{aligned} R_\infty &= \frac{2(3.14159)^2(9.10956 \times 10^{-28})(4.80325 \times 10^{-10})^4}{(2.997925 \times 10^{10})(6.626196 \times 10^{-27})^3} \\ &= 109737(\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

式中的  $m$  若以氢原子的折合质量  $\mu_H$  代替,

$$\mu_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \quad (1-12)$$

$m_p$  是质子的质量, 按此计算可得氢原子的 Rydberg 常数, 用  $R_H$  表示, 得

$$\begin{aligned} R_H &= R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} \\ &= 109737 \times \frac{m_p}{m_e + m_p} \\ &= 109737 \times \frac{1836.1}{1837.1} \\ &= 109678(\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

Bohr 当时所得的  $R_\infty$  的计算值和当时的实验值符合得很好, 也与今天的精确实验值  $109737.3 \text{ cm}^{-1}$  符合得非常好, 是 Bohr 模型的一大成就, 所以 Bohr 原子结构模型曾风行一时。

但是把 Bohr 模型应用到其它多电子原子时, 即使是只有两个电子的氦原子, 计算结果也和光谱实验相差很远, 说明此模型有缺点。从理论上讲, Bohr 假设本身就存在着矛盾, 它一方面把电

子的运动看作服从 Newton 力学定律,因而象行星绕太阳那样运动;另一方面又加进角动量要量子化,因而能量也量子化这个和 Newton 力学定律矛盾的条件。从经典电磁理论看, Bohr 模型也是不合理的,按照经典电磁理论,电荷作圆周运动就会辐射能量,发出电磁波,原子不能稳定存在。所以 Bohr 模型有很大局限性,并不能完满解释原子结构,究其根源是由于原子等微观粒子不仅具有微粒性,而且具有波动性,这是微观粒子最基本的特性。

### 1.1.2 微观粒子的波粒二象性

原子、分子、电子、光子等微观粒子的行为,既具有微粒性,又具有波动性。

根据光子学说,光的能量不是连续变化的,而是量子化的。每一种频率的光的能量都有一最小单位,称为光量子或光子,用  $E$  表示,光的能量是  $E$  的整数倍,  $E$  与光的频率  $\nu$  成正比

$$E = h\nu \quad (1-13)$$

光子不但有能量,而且还有质量  $m$  和动量  $p$ ,但光子的静止质量是等于零的。按相对论的质能联系定律 ( $E = mc^2$ ),可以求出光子的质量。光子的动量为

$$p = mc = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-14)$$

上面两式显示了波粒二象性的物理量之间的内在联系,等式左边表示光的微粒性质,即每个光子具有一定的能量  $E$  和动量  $p$ ;等式右边表示光的波动性,即光波的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$ 。

波动性和微粒性是微观粒子运动表现出来的两个方面的属性,它们彼此互相联系,在一定条件下互相转化。一般说来,与光传播有关的现象,如干涉、衍射、偏振等,光的波动性表现突出;而涉及光和实物相互作用有关的现象,如发射、吸收等,光的微粒性表现突出。波长较长、能量较小的红外光和无线电波等,波动性显著;能量大、波长短的 X 射线和  $\gamma$  射线等微粒性显著。

对于静止质量不等于零的实物粒子,如电子、中子、原子、分子

等也有波粒二象性。在光的波粒二象性的启发下，1923年 de Broglie 提出实物粒子也有波动性的假设。他假定适用于光子的二象性关系式也适用于电子等实物微粒。与动量为  $p = mv$  的实物微粒相联系的波，其波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1-15)$$

式中  $m$  为微粒的质量， $v$  为微粒运动的速度。电子运动的这一关系，在 1927 年被 Davisson 和 Germer 的电子衍射实验所证实。

电子衍射实验表明，电子的运动并不服从经典力学（即 Newton 力学）规律，因为符合经典力学的质点，运动时有确定的轨道，在任一瞬间质点有确定的坐标和动量。而具有波动性的粒子，其特点是不能同时具有确定的坐标和动量，它们遵循测不准关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1-16)$$

这一关系表明具有波动性的微观粒子和经典质点有完全不同的特点，不能同时有确定的坐标和动量，它的某个坐标被确定得愈准确，则相应的动量就愈不准确，反之亦然。坐标不确定程度和动量不确定程度的乘积约等于 Planck 常数  $h$ 。

因为  $h$  是一个非常小的数量，对于宏观物体的运动，测不准关系中的  $h$  实际上总是可以当作零看待，波动性不明显，因而可用经典力学来处理，即物体既有确定的坐标又有确定的动量。对于原子分子中电子的运动和分子的振动等问题，测不准关系中的  $h$  往往是一个不可忽视的数量。所以应用测不准关系，可以检验经典力学适用的限度。能用经典力学处理的场合，都是测不准关系实际上不起作用的场合，而测不准关系起作用的场合，常称为量子场合，必需用量子力学才能处理。测不准关系不是限制人们的认识限度，而是限制经典力学的适用范围，说明微观体系的运动有更深刻的规律在起作用，这就是量子力学所反映的规律。

电子衍射实验证实了电子具有波动性，一束电子在同样的条件下通过晶体，在电子衍射照片上出现的是按波的规律分布的衍

射图,显示出电子的波动性。电子的波动性是许多相互独立的、条件相同的电子运动的统计结果,是和微粒运动的统计性规律联系在一起。就大量电子的行为而言,衍射强度(即波的强度)大的地方,电子出现的数目便多,衍射强度小的地方,电子出现的数目便少,就一个电子的行为而言,每次到达什么地方是不能准确预测的,但设想将一个电子重复进行多次相同的实验,一定是在衍射强度大的地方出现机会多,在衍射强度小的地方出现机会少。因此,电子的衍射波在空间某一点的强度和电子出现的几率成正比,是“几率波”,波的强度反映电子出现几率的大小。

电子有波动性,说明电子运动规律并不服从经典力学的规律,而服从波动力学(即量子力学)的规律。电子的运动状态可用波函数 $\psi$ 来描述。波函数 $\psi$ 表示电子的一种运动状态,而 $|\psi|^2$ 反映电子在空间出现的几率密度。

一个电子在空间某点上出现的几率只能有一个确定值, $\psi$ 应是单值的。

一个电子在空间各点分布的几率密度是连续的, $\psi$ 应是连续的。

用 $\psi$ 描写电子波动的运动状态, $\psi$ 反映了波的性质,所以 $\psi$ 在空间具有起伏性,可以为正值,可以为负值,也可以为零。

波具有可叠加性,所以波函数 $\psi$ 也具有可叠加性。

电子在原子中运动,它并不象行星绕太阳那样有一定的运动轨道,它的行为遵循量子力学的规律,它的运动状态也用波函数 $\psi$ 来描述。习惯上仍称 $\psi$ 为“原子轨道”或“原子轨函”,而实际上没有经典力学中那种“轨道”的含义。所谓“原子轨道”只不过是代表原子中电子运动状态的一个波函数。

微观粒子运动具有波粒二象性的揭示,是人们对客观事物认识的深化,是辩证唯物主义认识论的胜利。这一认识既可以指导人们利用微粒的波动性,发展电子显微镜、电子衍射和中子衍射等技术,又可以指导人们深入认识原子和分子中电子的运动规律。

### 1.1.3 波函数和 Schrödinger 方程

在探求微观粒子的运动规律时，必需解决如何描述它的运动状态。在经典力学中，运动的质点在某一瞬间的状态，可以用这质点的坐标和动量来表示。但在原子分子中运动的电子，由于遵循测不准关系，不能同时有确定的坐标和动量，不能用经典力学描述。量子力学认为，对于微观粒子的运动状态可以用一个波函数  $\psi(x, y, z, t)$  来描述。粒子在时刻  $t$  出现在空间某点  $(x, y, z)$  附近的几率  $dp$  与波函数绝对值的平方成正比，即

$$dp(x, y, z) = |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz$$

式中微体积元  $dx dy dz$  也可用  $d\tau$  表示。一个波函数代表微观粒子的一种微观运动状态。微观粒子在空间运动，并没有确定的轨道，只有几率分布，微粒在某一时刻所处的状态，也就是指这时微粒的几率分布情况。

和经典电磁波方程描述电磁波一样，Schrödinger 提出实物微粒的波动方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial t} \psi$$

这是包含时间的 Schrödinger 方程。对于能量 ( $E$ ) 和几率密度不随时间而变化的状态，称为定态，定态的 Schrödinger 方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = E \psi$$

或者写为

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

上述公式中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

称为 Laplace 算符。  $V$  为势能符号，不同的体系势能函数不同。

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right]$$

$\hat{H}$  称为 Hamilton 算符或能量算符。

可以证明定态是能量  $E$  具有确定值的状态。在化学上所讨论的状态多数是定态。

Schrödinger 方程不是从理论推导得到，而是根据波粒二象性的物理量之间的内在联系推广得到，从它建立起来的半个世纪中，大量实验事实已证明了它的正确性，它是处理原子分子中电子运动状态的基本方程。一个质量为  $m$ ，在势能为  $V$  的势场中运动的粒子，其 Schrödinger 方程的每一个合理解  $\psi$ ，都表示该粒子运动的某一稳定状态，与这个解相应的常数  $E$ ，就是粒子在这个稳定状态的能量。所以用量子力学研究微观粒子运动状态时，要根据体系的物理条件，写出势能函数  $V$ ，列出 Schrödinger 方程并求解，得到波函数  $\psi$ 。一个合理的波函数  $\psi$ ，在所研究的空间区域内是连续的，其一级偏微商也是连续的； $\psi$  是单值的，根据其数值可求出它的几率密度  $|\psi|^2$ ； $\psi$  有正有负， $\psi$  改变正负号的点或面称为该波函数的节点或节面； $\psi$  必须是平方可积的，一般还使它满足归一化条件，即使其平方在全部空间的积分等于 1

$$\int |\psi(xyz)|^2 d\tau = 1$$

亦即一个粒子在全部空间出现的几率总和等于 1。

从 Schrödinger 方程还可看到，受一定势能场束缚（即  $V \neq 0$ ）的电子，具有多种运动状态。电子运动的每一状态，都和一定的能量相对应，对于一定的体系，能量最低的状态称为基态，能量较高的状态称为激发态，电子由一个状态跃迁至另一个状态，能量的改变量是一定的，不能取任意的数值，即能量是量子化的。电子处在基态时，动能不为 0，而具有一定的数量，这基态的能量叫做零点能。上述这些特性可统称为微观粒子运动的量子化效应。

## 1.2 氢原子的结构

### 1.2.1 氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程及其解

氢原子只有一个核外电子，在所有原子中结构最简单。He<sup>+</sup>，

$\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ , ... 也只有一个核外电子, 称为类氢离子, 它们的原子核所带的正电荷为  $Ze$ ,  $Z$  为核电荷数, 即原子序数。

若把原子的质量中心放在坐标原点上, 绕核运动的电子离原点的距离为  $r$ , 电子的荷电为  $-e$ , 它们的势能应为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

由于电子实际上并不是围绕原子核而是绕原子的质量中心运动, 故要用折合质量  $\mu$  来表示。令  $m_e$  和  $m_N$  分别代表电子和原子核的质量, 则

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

对于氢原子来说,  $m_N = 1836.1 m_e$

$$\mu_H = \frac{1836.1}{1837.1} m_e = 0.99945 m_e$$

故粗略地看也可以认为电子绕核运动, 这样原子的坐标原点是核的位置, 并把核看作不动。

将势能函数  $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$  和折合质量  $\mu$  (或近似地以电子质量  $m$ ) 代入 Hamilton 算符  $\hat{H}$ , 即可得氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi$$

为了解题方便, 通常按图 1.2.1 的关系, 将  $x, y, z$  变量全部换成极坐标变量  $r, \theta, \phi$

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

$$(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{1}{2}} = r$$

氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程的极坐标形式则为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}$$



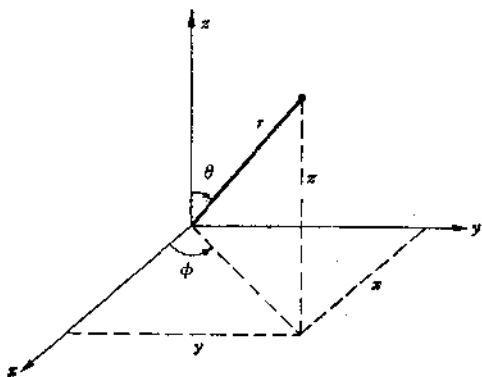


图 1.2.1 直角坐标与极坐标的关系

$$+ \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

式中  $\psi = \psi(r, \theta, \phi)$ 。解这个偏微分方程可采用变数分离法，把这个含三个变量的偏微分方程化为三个分别只含一个变量的常微分方程来求解。通过变数分离可得

R 方程

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R - \frac{8\pi^2\mu}{h^2} r^2 V + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} r^2 E = \beta$$

$\Theta$  方程

$$\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta + \beta \sin^2\theta = m^2$$

$\Phi$  方程

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = m^2$$

$\psi(r, \theta, \phi)$  为三个独立的  $R(r)$ 、 $\Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  函数的乘积，即

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

现将这三个方程的解写在下面：

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[im\phi], \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$$

其中

$$P_l^{m_l}(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \theta)^{\frac{m_l}{2}} \frac{d^{l+m_l}}{d \cos \theta^{l+m_l}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{\rho}{2} \right] \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

其中

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[ \exp[\rho] \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (\exp[-\rho] \rho^{n+l}) \right]$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} = 0.5292 \text{ \AA}$$

这里给出的  $\Phi_m(\phi)$ ,  $\Theta_{lm}(\theta)$ ,  $R_{nl}(r)$  都已归一化, 即

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m \Phi_m^* d\phi = 1$$

$$\int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{lm}^* \sin \theta d\theta = 1$$

$$\int_0^\infty R_{nl} R_{nl}^* r^2 dr = 1$$

所以波函数  $\psi_{nlm}$  为

$$\begin{aligned} \psi_{nlm} &= R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \\ &= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

式中  $R(r)$  部分仅是  $r$  的函数, 称为径向部分, 而  $Y(\theta, \phi)$  则仅是  $\theta$  和  $\phi$  的函数, 称为角度部分。

在  $\psi_{nlm}$  中包含三个参数, 其中

$$n = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$n, l, m$  取值的规定是由解微分方程所决定的, 由于它们都只能取某些分立的值, 所以叫做量子数。  $n$  叫做主量子数,  $l$  叫做角量子数,  $m$  叫做磁量子数。 对于由角量子数  $l$  规定的波函数, 通常用符号  $s, p, d, f, g, h, \dots$  依次代表  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  状态。

现将一部分氢原子和类氢离子的波函数  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  列于表 1.2.1 中。

表 1.2.1 氢原子和类氢离子的波函数<sup>1)</sup>

量子数			轨道符号	$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$ (以球坐标表示)	$Y_{lm}(\theta, \phi)$ (以直角坐标表示)
$n$	$l$	$m$				
1	0	0	1s	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	1	0	2p <sub>x</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{x}{r}$
2	1	$\pm 1$	2p <sub>x</sub>		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{x}{r}$
2	1	$\pm 1$	2p <sub>y</sub>		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{y}{r}$
3	0	0	3s	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
3	1	0	3p <sub>x</sub>	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho)e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{x}{r}$
3	1	$\pm 1$	3p <sub>x</sub>		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{x}{r}$
3	1	$\pm 1$	3p <sub>y</sub>		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{y}{r}$
3	2	0	3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} \frac{11}{2} (3z^2 - r^2)$
3	2	$\pm 1$	3d <sub>xz</sub>		$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sqrt{3} xz$
3	2	$\pm 1$	3d <sub>yz</sub>		$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sqrt{3} yz$
3	2	$\pm 2$	3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>		$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{3}}{2} (x^2 - y^2)$
3	2	$\pm 2$	3d <sub>xy</sub>		$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sqrt{3} xy$

1) 表中  $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ ,  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$

## 1.2.2 量子数的物理意义

波函数  $\psi$  不但决定电子在空间的几率分布情况，而且还规定了电子的各种性质。本节将通过量子数的物理意义的讨论，进一步说明波函数是如何规定原子的各种性质。为此目的，先介绍量子力学的一个基本假定：在经典力学中每一个物理量  $Q$ ，在量子力学中都有一个对应的算符  $\hat{Q}$ ，如果波函数  $\psi$  被算符  $\hat{Q}$  作用后，等于一个常数  $q$  乘  $\psi$ ，即  $\hat{Q}\psi = q\psi$ ，则  $\psi$  所代表的状态对此物理量具有确定值，其值等于  $q$ 。这时  $q$  是算符  $\hat{Q}$  的本征值， $\psi$  是算符  $\hat{Q}$  的本征函数。若  $\psi$  不是算符  $\hat{Q}$  的本征函数，这时  $\psi$  状态对此物理量不具有确定值，但可用下式计算它的平均值  $\bar{q}$ ， $\bar{q} = \int \psi^* \hat{Q} \psi d\tau$ ，式中  $\psi^*$  是  $\psi$  的共轭波函数。

### 1. 主量子数 $n$

将和能量对应的算符  $\hat{H}$  作用于波函数，得

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

此即 Schrödinger 方程，解此方程得出的每一个  $\psi_n$  正好被  $\hat{H}$  作用后都等于一个常数  $E_n$  乘  $\psi_n$ ，即  $\psi_n$  代表的状态具有能量  $E_n$ 。

对于氢原子， $Z = 1$ ，能级的公式为

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2} \\ &= E_1 \frac{1}{n^2} \end{aligned}$$

式中  $E_1 = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$ ，即为氢原子基态的能量，而

$$\begin{aligned} E_1 &= -\frac{2(3.14159)^2(9.1095 \times 10^{-28})(4.80325 \times 10^{-10})^4}{(6.6262 \times 10^{-27})^2} \\ &= -2.17815 \times 10^{-11}(\text{erg}) \\ &= -13.595(\text{eV}) \end{aligned}$$

所以对于氢原子

$$E_n = -13.595 \frac{1}{n^2} (\text{eV}), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

能量取负值是把电子离核无穷远处时能量算作 0 的结果。\$n\$ 由小到大，体系的能量由低到高，所以主量子数 \$n\$ 决定体系能量的高低。根据氢原子中电子在不同能级间跃迁计算所得的谱线频率和实验测定值十分符合，说明 Schrödinger 方程是正确的。

## 2. 角量子数 \$l\$

在经典力学中，角动量 \$\mathbf{M}\$ 是个向量，按算符变换手续将 \$M^2\$ 换算成极坐标算符 \$\hat{M}^2\$。

$$\hat{M}^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$

将 \$\hat{M}^2\$ 作用在氢原子波函数 \$\phi\_{nlm}\$ 上，可得到一本征值谱 \$l(l+1) \times \frac{\hbar^2}{4\pi^2}\$ 乘以本征函数集 \$\phi\_{nlm}\$，即

$$\hat{M}^2\phi = l(l+1) \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \phi$$

根据前面的假定，\$\phi\$ 所代表的状态角动量平方有确定值

$$M^2 = l(l+1) \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

或者说角动量的绝对值有确定值

$$|M| = \sqrt{l(l+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

可见量子数 \$l\$ 决定电子的原子轨道角动量的大小，这就是它称为角量子数的理由。

原子的轨道角动量和原子的磁矩有关。原子只要有角动量也就有磁矩。这个磁矩 \$\boldsymbol{\mu}\$ 与角动量 \$\mathbf{M}\$ 的关系为

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{2m_e c} \mathbf{M}$$

式中 \$m\_e\$ 为电子质量，\$c\$ 为光速，\$e\$ 为电子电荷，负号是由于电子带负电而来。\$-\frac{e}{2m\_e c}\$ 为轨道磁矩和轨道角动量的比值，称为轨道运动的磁旋比。所以，具有量子数 \$l\$ 的电子，其磁矩的大小 \$|\boldsymbol{\mu}|\$ 与量子数的关系为

$$\begin{aligned}
 |\mu| &= \frac{e}{2m_e c} \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \\
 &= \sqrt{l(l+1)} \frac{eh}{4\pi m_e c} \\
 &= \sqrt{l(l+1)} \beta_e
 \end{aligned}$$

$\beta_e$  称为 Bohr 磁子, 是磁矩的一个自然单位

$$\beta_e = \frac{eh}{4\pi m_e c} = 9.274096 \times 10^{-21} \text{erg/G}$$

### 3. 磁量子数 $m$

将角动量在  $z$  方向的分量  $M_z$  按算符变换手续换成极坐标算符, 得

$$\hat{M}_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

将  $\hat{M}_z$  算符作用在氢原子波函数  $\psi_{nlm}$  上, 可得

$$\hat{M}_z \psi = m \frac{h}{2\pi} \psi$$

根据前述基本假定, 说明  $\psi_{nlm}$  所代表的状态其角动量在  $z$  方向上的分量有确定值,

$$M_z = m \frac{h}{2\pi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

在磁场中  $z$  方向就是磁场的方向, 因此  $m$  称为磁量子数.  $m$  的物理意义是决定电子的轨道角动量在  $z$  方向上的分量, 也决定轨道磁矩在磁场方向上的分量  $\mu_z$ . 磁矩在磁场方向上的分量为

$$\mu_z = -m\beta_e$$

角动量在磁场方向分量的量子化, 已通过 Zeeman 效应得到证实.

### 4. 自旋量子数 $s$ 和自旋磁量子数 $m_s$

上述用波函数  $\psi$  描述原子中电子的运动, 习惯上称为轨道运动, 原子的轨道运动由三个量子数  $n, l, m$  决定,  $n$  决定轨道的能量,  $l$  和  $m$  决定轨道角动量和角动量在磁场方向的分量. 电子有自旋运动, 自旋角动量  $M_s$  由自旋量子数  $s$  决定.

$$M_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$s$  的数值只能为  $\frac{1}{2}$ , 而自旋角动量在磁场方向的分量  $M_{z,s}$  由自旋磁量子数  $m_s$  决定

$$M_{z,s} = m_s \frac{\hbar}{2\pi}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

所以自旋磁量子数  $m_s$  只有两个数值  $\pm \frac{1}{2}$ .

电子的自旋磁矩  $\mu_s$  及自旋磁矩在磁场方向的分量  $\mu_{z,s}$  分别为

$$|\mu_s| = g_e \frac{e}{2m_e c} \sqrt{s(s+1)} \frac{\hbar}{2\pi} = g_e \sqrt{s(s+1)} \beta_e$$

$$\mu_{z,s} = -g_e \frac{e}{2m_e c} m_s \frac{\hbar}{2\pi} = -g_e m_s \beta_e = -\beta_e$$

式中  $g_e = 2.00232$ , 称为电子自旋因子。由于电子磁矩方向与角动量方向正好相反, 故加负号。

对于电子自旋粗浅看来仿佛地球的自转, 实际上正如波函数  $\psi$  所描述的运动并没有经典力学轨道的含义一样, 电子自旋也绝不是象地球自转那样经典力学的运动。由于有关电子的结构是一个尚待解决的问题, 所以电子自旋的本质也有待深入去认识。

### 1.2.3 波函数的图形

由于电子具有波粒二象性, 在原子、分子中运动的电子, 并不是按经典式的轨道运动, 而是按一定的几率在原子核附近空间各处出现。在空间某点  $(x, y, z)$  附近小体积元  $dr$  内出现的几率  $dp$  与波函数的平方成正比

$$dp = |\psi|^2 dr$$

$\psi = \psi(x, y, z)$ , 而  $|\psi(x, y, z)|^2$  (为了简单起见, 有时用  $|\psi|^2$  或  $\psi^2$  表示) 代表在  $(x, y, z)$  点附近单位体积中出现的几率, 亦称为几率密度。空间各点  $|\psi|^2$  数值的大小, 反映电子在各点附近同样大小的体积中出现几率的大小。由于电子按几率在空间各点出现, 仿佛电子是分散在原子核周围的空间, 常常形象地将电子在空间的几率分布, 即  $|\psi|^2$  在空间的分布称为电子云。这并不是说电

子真的象云那样分散,不再是一个粒子,而只是电子行为具有统计性的一种形象说法。

由于在讨论原子和分子结构的 Schrödinger 方程中以及波函数中经常出现电子质量、电子电荷和 Bohr 半径等常数,为了计算和绘图方便,常用原子单位(简写为 a. u.),在这单位中规定:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ a.u. 的质量} &= m_e \\
 &= \text{电子静质量} \\
 1 \text{ a.u. 的电荷} &= e \\
 &= \text{电子电荷} \\
 1 \text{ a.u. 的长度} &= a_0 \\
 &= \text{Bohr 半径} \\
 1 \text{ a.u. 的能量} &= \frac{e^2}{a_0} \\
 &= 4.3594 \times 10^{-11} \text{ erg} \\
 &= 27.2107 \text{ eV} \\
 &= 2625.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

波函数和电子云可用多种函数的图形表示它们的分布特征。各种图形的物理意义,需要根据函数的内容来理解。下面将分别加以讨论。

### 1. $\psi \sim r$ 图和 $|\psi|^2 \sim r$ 图

这两种图一般只用来表示  $s$  态的分布,因为  $s$  态的波函数只与  $r$  有关,而与  $\theta, \phi$  无关。 $\psi_{ns}$  这一特点使它的几率密度分布具有球体对称性,即离核为  $r$  的球面上各点波函数  $\psi$  的数值相同,几率密度  $|\psi|^2$  的数值也相同,因此只要知道  $|\psi|^2$  与  $r$  的关系,便可知道整个空间电子云的分布情形了。图 1.2.2 示出氢原子  $1s$  态的  $\psi \sim r$  图和  $|\psi|^2 \sim r$  图。

由图可见,对于  $1s$  态,在核附近电子出现的几率密度最大,随  $r$  的增加而逐渐稳定地下降。对于  $2s$  态,在  $r < 2a_0$  时,分布情况和  $1s$  态相似,在核附近数值较大,随  $r$  增加而逐渐下降;在  $r = 2a_0$  时,出现一个  $\psi$  的数值为零的球面,称为节面;在  $r > 2a_0$ ,  $\psi$  为负



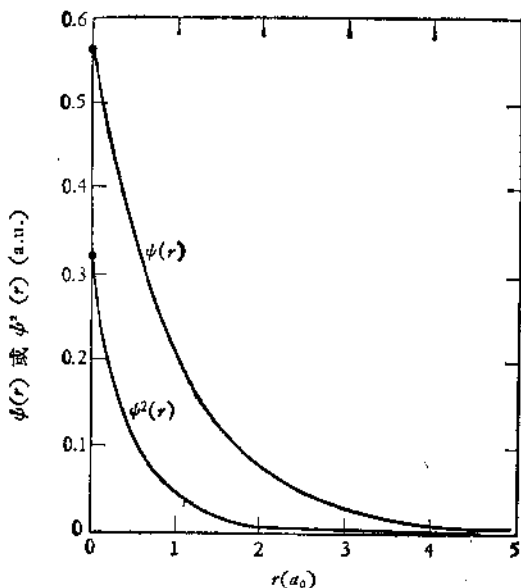


图 1.2.2 氢原子的 1s 态的  $\psi \sim r$  和  $|\psi|^2 \sim r$  图

值,先是负值加大,至  $r = 4a_0$  时达最低点,此后随  $r$  增加逐渐接近于 0。在主量子数为  $n$  的状态中,有  $n - 1$  个节面。2s 态有一个节面,在球形节面之内电子所占的几率为 5.4%,节面之外占 94.6%。3s 态有两个球形节面,在第一个节面之内,电子出现的几率占 1.5%,两个节面之间占 9.5%,节面之外占 89.0%。

## 2. 径向分布图

为了计算在半径为  $r$  的球面到半径为  $r + dr$  的球面之间薄壳层内电子出现的几率,引入径向分布函数 ( $D$ )。

由于  $\psi^2(r, \theta, \phi)$  表示在  $(r, \theta, \phi)$  处电子的几率密度,所以在点  $(r, \theta, \phi)$  附近的小体积元  $d\tau$  中,电子出现的几率为  $\psi^2(r, \theta, \phi)d\tau$ 。若将  $\psi^2(r, \theta, \phi)d\tau$  在  $\theta$  和  $\phi$  的全部区域积分,其结果表示离核为  $r$  处、厚度为  $dr$  的球壳内电子出现的几率。若将

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

代入,并令

$$\begin{aligned}
 Ddr &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi^2(r, \theta, \phi) d\tau \\
 &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} [R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)]^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\
 &= r^2 R^2 dr \int_0^{\pi} \Theta^2(\theta) \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} \Phi^2(\phi) d\phi \\
 &= r^2 R^2 dr
 \end{aligned}$$

则

$$D = r^2 R^2$$

由表 1.2.1 可知, 对于  $s$  态,  $\psi$  只是  $r$  的函数, 与  $\theta, \phi$  无关, 考虑

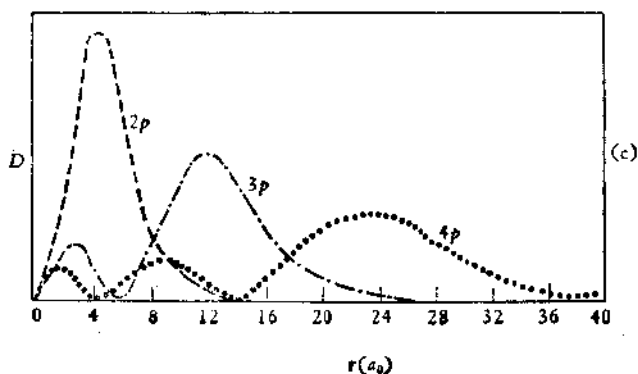
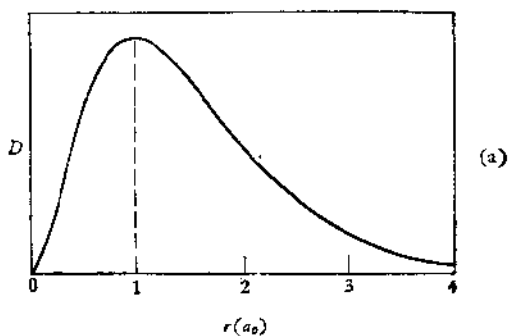


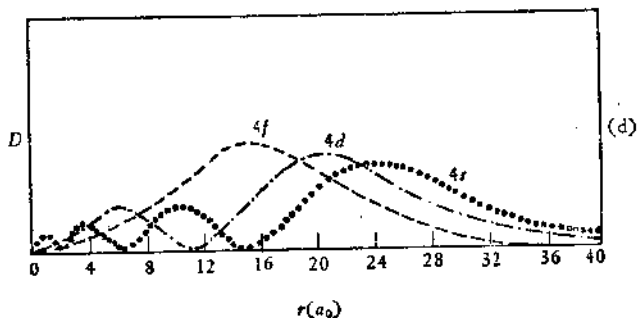
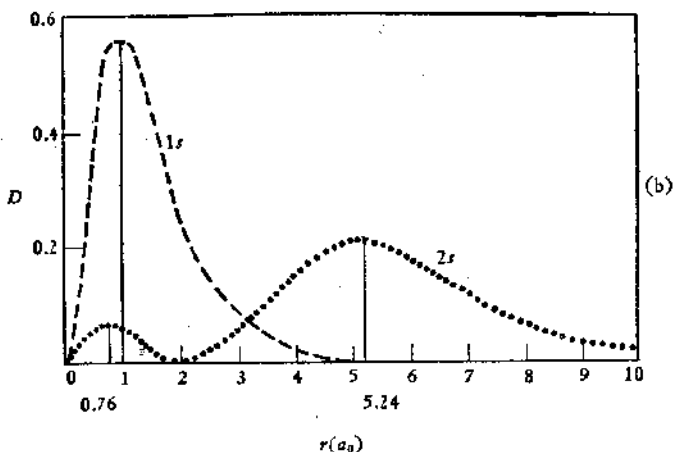
图 1.2.3 氢原子的

$s$  态中  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  函数的具体数值为  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ , 可得

$$D = r^2 R^2 = 4\pi r^2 \psi_r^2$$

$D$  的物理意义是,  $Ddr$  代表在半径为  $r$  到  $r + dr$  两个球壳夹层内找到电子的几率, 它反映电子云的分布随半径  $r$  的变化情况. 将  $D$  对  $r$  作图, 称为径向分布图.

图 1.2.3 示出几种有关氢原子状态的径向分布图. 由图 1.2.3 (a) 可见氢原子基态  $\psi_{1s}$  的径向分布有一极大值, 这是由于几率密



几种径向分布图

度  $\psi^2$  是随  $r$  值增加而下降, 但壳层体积  $4\pi r^2 dr$  随  $r$  增加而上升, 这两个随  $r$  变化趋势相反的因素乘在一起, 出现一个极大值. 氢原子  $1s$  态的径向分布图的极大值正好在 Bohr 半径, 即  $r = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  处. 它表明在  $r = a_0$  附近作厚度为  $dr$  的球壳夹层, 在其中找到电子的几率要比任何其它地方的同样厚度的球壳夹层内找到电子的几率多. 在这个意义上, 可以说 Bohr 轨道是氢原子结构的粗略的近似. 将径向分布图和  $\psi^2 \sim r$  图(图 1.2.2) 对比, 有一点值得注意,  $\psi^2 \sim r$  图中, 电子云最密的地方是靠近原子核附近; 径向分布图中, 原子核附近径向分布函数近于 0. 这一表面上的矛盾是由于两者物理意义不同, 前者是几率密度, 后者是单位厚度球壳夹层内的几率, 在原子核附近  $\psi^2$  虽大, 但  $r$  很小, 所以径向分布函数也很小.

氢原子的其它各种状态的径向分布图, 分别示于图 1.2.3 中. 这些图形的特点是, 主量子数为  $n$  和角量子数为  $l$  的状态, 径向分布图中有  $(n - l)$  个极大值峰和  $(n - l - 1)$  个为 0 值的点(不算原点), 虽然主峰位置随  $l$  增加而向核移近, 但  $l$  值愈小, 峰数目愈多, 最内层的峰离核愈近.  $n$  值不同而  $l$  值相同的轨道, 如  $1s, 2s, 3s; 2p, 3p, 4p; 3d, 4d, 5d$  等, 其主峰按照主量子数的顺序向离核远的方向排列, 例如  $2s$  态的主峰在  $1s$  态外面,  $3s$  态的主峰在  $2s$  外面, 等等, 如图 1.2.3(b), (c) 所示. 这说明主量子数小的轨道在靠近原子核的内层, 所以能量低; 主量子数大的轨道在离核远的外层, 所以能量高. 这一点也与 Bohr 模型的结论一致, 但须注意有本质的区别: Bohr 模型是行星绕太阳式的轨道,  $n$  值大的轨道绝对在外,  $n$  值小的轨道绝对在内. 而从图 1.2.3(c) 可以看到,  $4p$  轨道的主峰是在  $2p$  和  $3p$  轨道的外面, 但  $4p$  轨道还有一部分电子几率却出现在  $2p$  和  $3p$  轨道的主峰之内, 甚至到离核很近的内层. 所以表现在主峰上, 电子活动的主要区域按主量子数的顺序有内外的层次, 而电子活动的范围又不局限在主峰上, 这是由于电子具有波动性所决定的, 是量子力学与旧量子论的差别, 我们把电子运动的这种特性叫做钻穿效应, 在讨论多电子原子结构时很

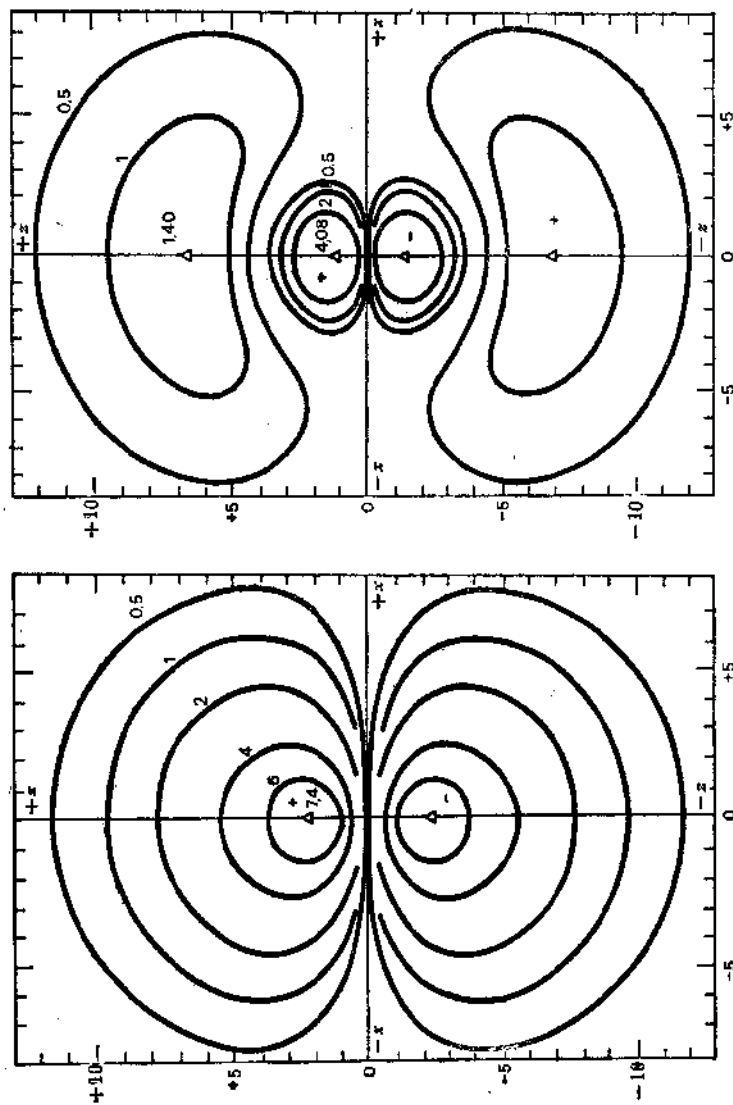


图 1.2.4 氢原子的  $2p_x$  (左) 和  $3p_x$  (右) 原子轨道等值线图 (坐标轴上的单位是  $a_0$ , 离核的距离已乘以  $\frac{2}{n}$ ,  $n$  为主量子数, 图中  $\triangle$  表示绝对值最大的位置)

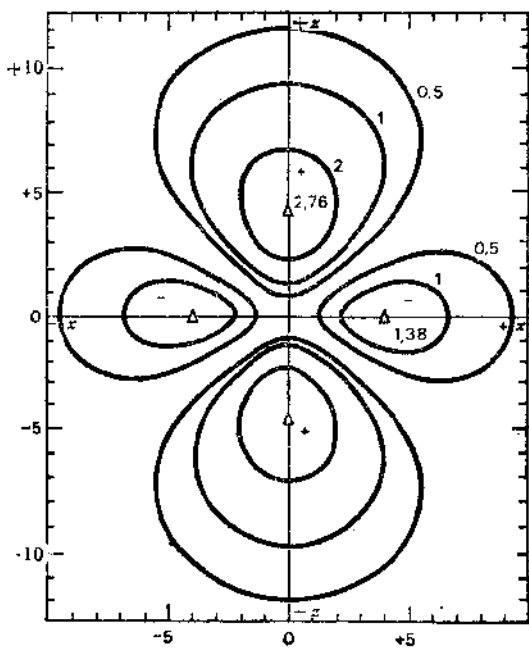
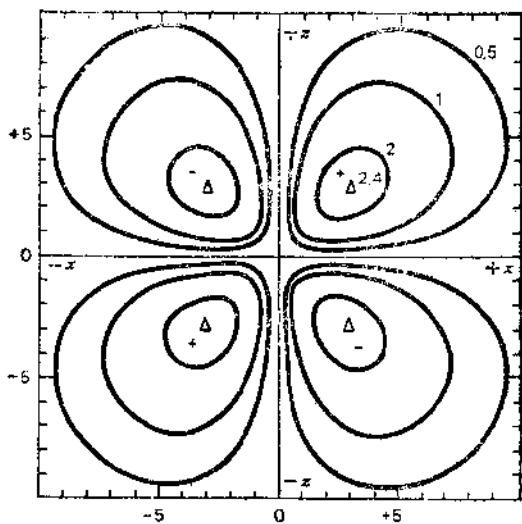


图 1.2.5 氢原子的  
 $3d_{xz}$  (上) 和  $3d_{yz}$  原子轨道  
 等值线图 (图的说明与  
 图 1.2.4 相同)

重要。

### 3. 原子轨道等值线图

氢原子的波函数 $\psi$ 是 $r, \theta, \phi$ 的函数, $\psi$ 在原子核周围空间各点上的数值随 $r, \theta, \phi$ 的变化而变化.为了表示 $\psi$ 在空间的分布情况,通过原子核及某些坐标轴的截面,把 $r, \theta, \phi$ 在截面上各点的数值代入 $\psi$ 中,然后根据 $\psi$ 值的正负和大小,画出等值线,即为原子轨道等值线图.图 1.2.4 和图 1.2.5 中分别画出  $2p_x, 3p_x$  及  $3d_{xz}, 3d_{z^2}$  的等值线图. 图中等值线上注明的数字,是取原子单位,并把  $\psi$  数值乘以 100 后的数值,  $\Delta$  表示绝对值为最高的点,  $\Delta$  附近的 + 和 - 号代表在它的周围等值线数值的正负号.  $s$  轨道是球形对称的, 而  $p$  轨道是中心反对称的, 五个  $d$  轨道都是中心对称的, 其中  $d_{z^2}$  轨道沿  $z$  轴旋转对称, 有两个圆锥形节面, 其顶点和核相连,

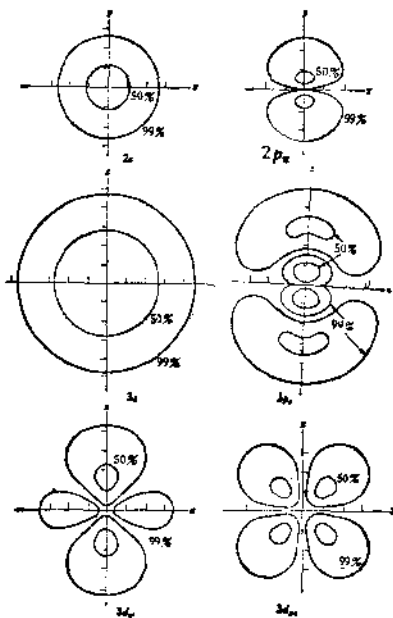


图 1.2.6 氢原子的几种界面图(图中坐标上的每一标度代表  $5a_0$ )

锥体角度为  $110^\circ$ ，其余四个  $d$  轨道均有三个二重旋转轴，只是在坐标系中空间取向分布不同。

波函数  $\psi$  表示电子所处的状态，而  $\psi^2$  表示几率密度。几率密度  $\psi^2$  的分布情况，即为该状态下电子云的分布情况。在  $\psi^2$  的等值线图与  $\psi$  的等值线图中，就每一条线来说形状一样，但是这条线的数值在  $\psi$  和  $\psi^2$  中并不相同，而且对于  $\psi^2$  来说，均为正值，没有负值。

和几率密度  $\psi^2$  分布相同的状态对应的有两个根  $\pm\psi$ 。所以  $+\psi$  和  $-\psi$  均可用以描述同一状态。对于孤立原子而言，任意选择  $+\psi$  或  $-\psi$  均可。例如， $1s$  轨道  $\psi$  既可以为正值，也可以为负值，通常是选择正值。当原子间有相互成键作用时， $\psi$  的正负号十分重要，应当注意正确选择它们的正负号。

#### 4. 原子轨道界面图

从上面三种图形可见，电子在空间的分布并没有明确的边界，在  $r$  值较大、离核很远的地方， $\psi^2$  并不为零，仍有一定的几率。但实际上在离核几个  $\text{\AA}$  以外，电子出现的几率已微不足道了，为了了解电子分布的几率，可以取一个等密度面，使在面内电子出现的几率达到总几率的一定百分数，例如 50%，99% 等，这个面称为界面。图 1.2.6 示出氢原子处在不同状态时的几种界面图。界面图实际上表示了原子在不同状态时的大小和形状。

#### 5. 原子轨道轮廓图

把  $\psi$  的大小和正负的轮廓图象在直角坐标系中表达出来，反映  $\psi$  在空间分布的图形叫做原子轨道轮廓图或简称原子轨道图。它和界面图不同，界面图没有正、负号，它也和等值线图不同，等值线图反映原子轨道在通过原点的某一平面上的等值线，能定量地反映  $\psi$  数值的大小和正负。而原子轨道轮廓图是在三维空间中反映  $\psi$  的空间分布情况，具有大小和正负，但它的图线只有定性的意义。图 1.2.7 示出  $1s$ ， $2p$ ， $3d$  等共计 10 种原子轨道轮廓图。原子轨道轮廓图在化学中有重要意义，它对于了解分子内部原子之间轨道重叠形成化学键的情况提供明显的图象。



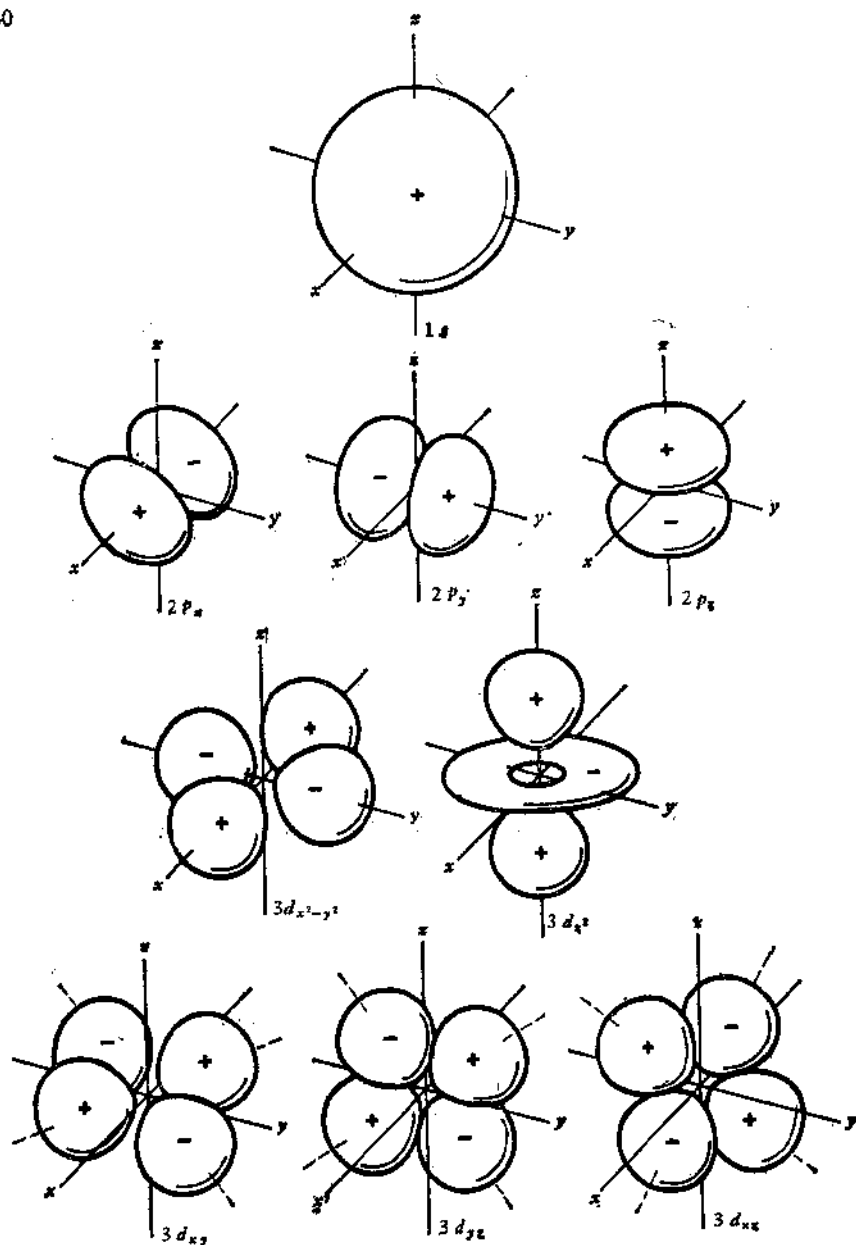


图 1.2.7 原子轨道轮廓图 ( $s$  和  $d$  状态对原点对称的,  $p$  态是反对称的, 图中  $s$  态、 $p$  态和  $d$  态的标度大小并不相同)

## 1.3 多电子原子的结构

除氢原子以外,所有其它元素的原子,其电子数都不止一个,统称为多电子原子。在多电子原子中,由于电子间存在复杂的瞬时相互作用,其势能函数形式比较复杂,精确求解比较困难,一般采用近似方法。

### 1.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解

对于有  $n$  个电子的多电子原子,其 Schrödinger 方程  $\hat{H}\psi = E\psi$  中,若暂不考虑自旋运动及其相互作用,并假定质心和核重合,则

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

式中第一项是动能算符,  $\nabla_i^2$  表示  $\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$ , 第二和第三项是势能算符。因为其中有  $r_{ij}$  项

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

涉及两个电子的坐标,无法分离变量,求解比较困难,通常用单中心力场模型近似处理,分别考察原子中各个电子的运动。

若将原子中其它电子对第  $i$  个电子的排斥作用,看成是由中心发出的排斥作用,即把其它电子看成相当于  $\sigma_i$  个电子处在原子核上,则

$$\sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{\sigma_i e^2}{r_i}$$

原子中每个电子都看作是在一个对原子核为球形对称的势场中运动,即单中心力场。这样,第  $i$  个电子的势能函数为

$$\begin{aligned} V_i &= -\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{r_i} \\ &= -\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{r_i} \end{aligned}$$

$$= -\frac{Z^*e^2}{r_i}$$

$\sigma_i$  称为屏蔽常数,其意义是,除  $i$  电子外的其它电子对电子  $i$  的相互排斥作用,使核的正电荷对电子  $i$  的吸引作用减少  $\sigma_i$ ,  $Z^* = Z - \sigma_i$ , 叫做有效核电荷, 所以多电子原子中第  $i$  个电子的单电子波动方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i)e^2}{r_i} \right] \phi(i) = E_i \phi(i)$$

式中  $\phi(i)$  称为单电子波函数,它近似地代表原子中第  $i$  个电子的运动状态,  $E_i$  近似为这个状态的能量. 整个原子的能量可由各个电子的能量  $E_i$  加和减去过多地计算电子间的相互作用能得到,也可通过实验测定全部电子电离所需要的能量得到. 这公式和上节类氢离子的 Schrödinger 方程相似,只要将  $-\frac{Ze^2}{r}$  换成  $-\frac{Z^*e^2}{r}$  就可得到多电子原子中单电子的波动方程,用类似求解法可得波函数  $\phi(i)$  和能量  $E_i$

$$E_i = -13.595 \frac{Z^*e^2}{n^2}$$

Slater 提出估算屏蔽常数  $\sigma$  的方法: (1) 先将电子按内外次序分组:  $1s$ ;  $2s, 2p$ ;  $3s, 3p$ ;  $3d$ ;  $4s, 4p$ ;  $4d$ ;  $4f$ ;  $5s, 5p$  等. (2) 外面的各组  $\sigma = 0$ . (3) 同一组,  $\sigma = 0.35$  (但  $1s, \sigma = 0.30$ ). (4) 相邻的内一组,  $\sigma = 0.85$  (但  $d, f, \sigma = 1.00$ ). (5) 更内各组,  $\sigma = 1.00$ . 这方法可用于主量子数为 4 的轨道,更高的准确性差. 例如,欲求磷原子的  $3p$  电子的  $Z^*$ , 可计算如下:

$$P(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3)$$

$$\sigma(3p) = 2 \times 1.0 + 8 \times 0.85 + 4 \times 0.35 = 10.2$$

$$Z^*(3p) = 15 - 10.2 = 4.8$$

一般原子的电离能都已由光谱数据精确测定(见表 1.4.1), 屏蔽常数本身是由这些数据总结出来的,引进屏蔽效应的概念,对讨论多电子原子的结构有一定意义.

多电子原子中某个原子轨道的能量,与它的电子云分布离核

的远近及有效核电荷的大小有关。对于角量子数  $l$  相同而主量子数  $n$  不同的轨道,总是主量子数  $n$  较大的轨道离核较远,被其它电子屏蔽得多,能量较高。

对于主量子数  $n$  相同而角量子数  $l$  不同的轨道,能量高低的次序为

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \cdots$$

这个次序可用钻穿效应解释。钻穿效应和屏蔽效应有着密切的关系,是在多电子原子中,由于角量子数  $l$  不同,径向分布不同,电子和电子之间、电子和核电荷之间的相互作用不同,引起原子轨道能级高低发生变化的能量效应。

主量子数相同的各态中,  $s$  态峰的数目最多,由图 1.2.3 可以看出它的分布特点是,它的主峰离核最远在最外层,它的小峰靠核最近。随着核电荷的增加,最靠近核的小峰在能量上的作用越来越明显。这一方面是由于这一小峰所代表的电子云,能有效地避免其它电子的屏蔽,当核电荷  $Z$  增加时,作用在小峰上的有效核电荷  $Z^*$  增大,另一方面是小峰离核近,  $r$  小,两个因素都促使相互作用能  $\left(\frac{Z^*e^2}{r}\right)$  增强,对该轨道的能量降低影响很大。离核远的主峰,因屏蔽作用,受核电荷吸引小,对轨道能量高低影响不显著。

同理,当  $n$  相同而  $l$  不同的状态,  $l$  较小的轨道,离核近处的几率较大,即钻得深,能量较低,所以  $s$  轨道能量最低,  $p$  轨道次之,  $d$  轨道和  $f$  轨道又次之。

对于  $n$  和  $l$  都不相同的轨道,能级高低可根据以上情况作些估计,但不能准确地加以判断,而且各种轨道能级高低不是固定不变的,而随着原子序数  $Z$  的改变而变化。一般说来,原子序数  $Z$  增加到足够大时,  $n$  相同的内层轨道,能级随  $l$  不同而引起的分化相当小,原子轨道的能级主要由主量子数  $n$  决定。由原子光谱等实验数据,可得到不同原子中电子在各种轨道上的电离势,它可近似地反映出原子轨道的能级。将轨道能级高低与原子序数的关系作图,可得图 1.3.1 所示的结果。根据此图可了解多电子原子中原

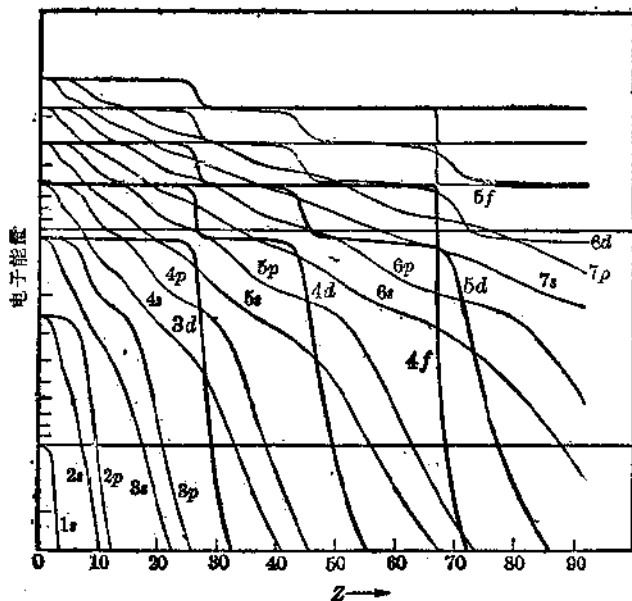


图 1.3.1 中性原子的原子轨道能级和原子序数的关系<sup>[9]</sup>

子轨道的能级高低，对于进一步了解核外电子的排布情况有着重要的意义。

### 1.3.2 基态原子的电子排布

原子处在基态时，核外电子排布遵循下面三个原则：

1. Pauli 不相容原理 在一个原子中，没有两个电子有完全相同的四个量子数，也就是说一个原子轨道最多只能排两个电子，而且这两个电子自旋方向必须相反。

2. 能量最低原理 在不违背 Pauli 原理的条件下，各个电子将优先占据能量较低的原子轨道，使体系的能量处于最低，这样的状态是原子的基态。

3. Hund 规则 在能量相等的轨道上，自旋平行的电子数目最多时，原子的能量最低。所以在能量相等的轨道上，电子尽可能分占不同的轨道，且自旋平行。

表 1.3.1 原子的电子组态<sup>(1)</sup>

Z	元素	电子组态	Z	元素	电子组态
1	H	1s <sup>1</sup>	36	Kr	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
2	He	1s <sup>2</sup>	37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	39	Y	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	40	Zr	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	41	Nb	*[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	42	Mo	*[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	43	Tc	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	44	Ru	*[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	45	Rh	*[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	46	Pd	*[Kr]4d <sup>10</sup>
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	47	Ag	*[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	48	Cd	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	49	In	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	50	Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	51	Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	52	Te	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	53	I	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>	54	Xe	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>
21	Sc	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>
22	Ti	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	57	La	*[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
23	V	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	58	Ce	*[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
24	Cr	*[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	59	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
25	Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	60	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
26	Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	61	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
27	Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	62	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
28	Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	63	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
29	Cu	*[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	64	Gd	*[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
30	Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	65	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
31	Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	66	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
32	Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	67	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
33	As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	68	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
34	Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	69	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
35	Br	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	70	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>

表 1.3.1 (续)

Z	元素	电子组态	Z	元素	电子组态
71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
72	Hf	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	89	Ac	$*[Rn]6d^17s^2$
73	Ta	$[Xe]4f^{14}5d^36s^2$	90	Th	$*[Rn]6d^27s^2$
74	W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	91	Pa	$*[Rn]5f^16d^17s^2$
75	Re	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$	92	U	$*[Rn]5f^36d^17s^2$
76	Os	$[Xe]4f^{14}5d^66s^2$	93	Np	$*[Rn]5f^46d^17s^2$
77	Ir	$[Xe]4f^{14}5d^76s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^67s^2$
78	Pt	$*[Xe]4f^{14}5d^96s^1$	95	Am	$[Rn]5f^77s^2$
79	Au	$*[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	96	Cm	$*[Rn]5f^66d^17s^2$
80	Hg	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^77s^2$
81	Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$	98	Cf	$[Rn]5f^97s^2$
82	Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11}7s^2$
83	Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	100	Fm	$[Rn]5f^{13}7s^2$
84	Po	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$	101	Md	$[Rn]5f^{13}7s^2$
85	At	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	102	No	$[Rn]5f^{14}7s^2$
86	Rn	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	103	Lr	$[Rn]5f^{14}6d^17s^2$
87	Fr	$[Rn]7s^1$	104	Rf	$[Rn]5f^{14}6d^27s^2$

1) 本表数据引自: 北京大学化学系编,《元素周期表》,科学出版社(1980)。表中带“\*”号的表示电子填充规律有例外。

作为 Hund 规则的补充,能量相等的轨道上全充满、半充满或全空的状态比较稳定,因为这时电子云分布近于球形。

根据上述原则,可按图 1.3.1 的能级将核外电子进行填充。

电子在原子轨道中填充的顺序为  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ 。在这填充顺序中,  $3d$  排在  $4s$  之后,  $4d$  排在  $5s$  之后,  $4f, 5d$  排在  $6s$  之后,  $5f, 6d$  排在  $7s$  之后,使得周期表中过渡元素“延迟”出现。其原因可由钻穿效应来了解。电子在原子轨道中的填充顺序,并不是原子轨道能级高低的顺序,只不过是表示随着核电荷  $Z$  增加的几个原子,电子数目增加时,外层电子排布的规律。原子轨道能级的高低随原子序数而改变(见图 1.3.1),甚至对同一原子,电子占据的原子轨道变化之后,各电子间的相互作用情况改变,各原子轨道的能量也会

发生变化。影响原子轨道能量高低及电子在原子中的排布方式有多种因素，例如屏蔽效应、钻穿效应、核电荷作用、电子自旋的影响，等等。这些因素使得个别原子的最外层电子排布有些出现不规则现象，有些还不能确切地说明它的原因。

表 1.3.1 列出各种原子的核外电子的排布情况。由  $n, l$  决定的一种电子排布方式，叫做一种电子组态。

### 1.3.3 自由原子的状态和光谱项

在氢原子中只有一个电子，当分别考虑轨道运动和自旋运动时，用量子数  $n, l, m, m_s$  描述电子所处的状态。由于轨道磁矩和自旋磁矩的相互作用，需引进一个总的角动量量子数（或叫做内量子数） $j$  来表达这种相互作用。 $j$  与总角动量  $M_j$  的关系为

$$M_j = \sqrt{j(j+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

$j$  可由  $l$  和  $s$  耦合得到

$$j = |l \pm s| = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$$

因此，当  $l = 0$  时， $j = \frac{1}{2}$ ； $l = 1$  时， $j = \frac{1}{2}$  和  $\frac{3}{2}$ 。

量子力学理论和光谱实验结果都说明  $j$  较小的状态能级较低，所以由于轨道运动和自旋运动相互作用的结果，使  $l \neq 0$  的一个能级分裂成两个不同的能态，这是它们内部作用的结果，与外加磁场无关。这两种能态间差别很小，正是产生光谱精细结构的原因。

在外加磁场中，总角动量在磁场方向的分量  $(M_j)_x$  由总磁量子数（或称为磁内量子数） $m_j$  决定。 $m_j$  的取值为  $m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm j$ 。而

$$(M_j)_x = m_j \frac{\hbar}{2\pi}$$

总磁矩在磁场方向的分量



$$(\mu_j)_z = -g_e m_j \beta_e$$

它与外加磁场的相互作用能为

$$E = -(\mu_j)_z B = g_e m_j B \beta_e$$

上二式中  $g_e$  为电子自旋因子,  $\beta_e$  为 Bohr 磁子,  $B$  为外加磁场的磁场强度。由此可见, 在外加磁场中, 能级高低和  $m_j$  有关, 根据  $m_j$  的取值要求,  $j$  相同的状态可进一步发生能级分裂。这种考虑轨道运动和自旋运动相互作用后, 在外加磁场中, 由于能级的分裂而发生谱线分裂的现象称为 Zeeman 效应。

氢原子  $2p$  态  $l$  和  $s$  耦合, 有  $j = \frac{1}{2}$  和  $\frac{3}{2}$  两种能态, 在外加磁场中可进一步分裂为六种不同的能态, 如表 1.3.2 所示。所以若只用“ $2p$ ”这样的符号描述原子所处的能态并不完全。

表 1.3.2 考虑  $l-s$  耦合后  $p$  电子能级的分裂

无 外 加 磁 场		在 外 加 磁 场 中
不考虑 $l-s$ 耦合	考虑 $l-s$ 耦合	考虑 $l-s$ 耦合
$l = 1$	$j = 3/2$ $j = 1/2$	$m_j =$ $3/2$ $1/2$ $-1/2$ $-3/2$ $1/2$ $-1/2$

在多电子原子中, 一个自由原子或离子都有一定的电子组态, 如基态碳原子的电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^2$ 。但是一种组态还可能存在着不止一种能量状态, 为了完整地描述原子所处的能量状态, 尚需考虑自旋运动和轨道运动间的关系, 计算原子的轨道角动量量子数  $L$ , 原子的自旋角动量量子数  $S$ , 原子的总角动量量子数 (又称为内量子数)  $J$  等, 以  $S, L, J$  来标记原子的能量状态。

原子的自旋量子数  $S$  只能取整数或半整数, 和单个电子的自旋量子数相类似, 它决定整个原子的总自旋角动量  $M_s$ , 即

$$M_S = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$

和  $S$  相应的有原子的自旋磁量子数  $m_s$ , 它决定原子的自旋角动量在磁场方向的分量

$$(M_S)_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

在一个  $S$  之下, 可以有  $(2S+1)$  个不同的  $m_s$ , 即

$$m_s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm S \quad (S \text{ 为整数时})$$

或

$$m_s = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm S \quad (S \text{ 为半整数时})$$

$m_s$  由组态中各个电子的可能自旋磁量子数  $m_i$  加和得到

$$m_s = \sum_i (m_i)_i$$

其中最大的  $m_s$  值即为该组态中最大的  $S$  值, 还可能有较小的  $S$  值, 但必须是相隔为 1 的量子化数值, 最小的  $S$  为 0 或  $\frac{1}{2}$ .

原子的轨道量子数  $L$  只能取整数, 和单个电子的角量子数  $l$  相类似,  $L$  决定整个原子的总轨道角动量, 即

$$M_L = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$

和  $L$  相应的有原子的轨道磁量子数  $m_L$ , 它决定原子的轨道角动量在磁场方向的分量

$$(M_L)_z = m_L \frac{h}{2\pi}$$

在一个  $L$  之下可有  $m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ , 共  $(2L+1)$  个不同的  $m_L$  值,  $m_L$  由该组态中各个电子的磁量子数  $m$  加和得到

$$m_L = \sum_i (m)_i$$

其中最大的  $m_L$  值即为该组态中的最大  $L$  值, 此外还可能有较小的  $L$  值, 每个  $L$  都与它的一系列  $m_L$  值相对应。

原子的总角动量量子数(或内量子数) $J$ ,它只能是正整数或正半整数,它决定原子的总角动量 $M_J$ ,即

$$M_J = \sqrt{J(J+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

原子的总角动量 $M_J$ 是由原子的自旋角动量 $M_S$ 和原子的轨道角动量 $M_L$ 按一定的量子化规则作向量加和得到, $J$ 可以采取下列数值:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

原子的总角动量在磁场方向的分量 $(M_J)_z$ 也是量子化的,它由原子的磁内量子数 $m_J$ 规定

$$(M_J)_z = m_J \frac{\hbar}{2\pi}$$

$$m_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (\text{当 } J \text{ 为整数时})$$

或

$$m_J = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm J \quad (\text{当 } J \text{ 为半整数时})$$

所以每个 $J$ 对应的总角动量在磁场方向的分量共有 $(2J+1)$ 种。

原子状态由 $L, S, J$ 的数值所规定,并以光谱项的符号 $^{2S+1}L_J$ 表示,通常以 $S, P, D, F, G, \dots$ 代表 $L$ 为 $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 的数值,而 $2S+1$ 和 $J$ 则以具体数字表示, $2S+1$ 称为原子的一个状态的自旋多重性, $2S+1=1, 2, 3, \dots$ 分别称为单态、二重态、三重态等。

在判断由光谱项标记的原子能态的高低时,可按下述Hund规则进行,这是前面所述的Hund规则的另一种表述方式。

- (1) 一个原子在同一组态时, $S$ 值最大的最稳定;
- (2)  $S$ 值相同时, $L$ 值最大的最稳定;
- (3)  $L$ 和 $S$ 值相同时,电子少于半充满的, $J$ 值小,能量低,电子多于半充满的, $J$ 值大,能量低。

以铝原子基态为例,其电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。对于全充满的电子层,自旋抵销,各电子轨道角动量的向量和正好相互抵

销,最外层  $3p^1$  电子轨道角动量为  $\sqrt{1(1+1)} \frac{\hbar}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{\hbar}{2\pi}$ , 这也是整个原子的轨道角动量值,因而原子的总角量子数  $L = 1$ , 而  $m_s = \frac{1}{2}$ ,  $S = \frac{1}{2}$ .  $J$  有两个数值

$$J = L + S = \frac{3}{2}$$

$$J = L + S - 1 = \frac{1}{2}$$

故相应的光谱项为  ${}^2P_{3/2}$ ,  ${}^2P_{1/2}$ , 它们代表能量略有差异的两种状态,  ${}^2P_{1/2}$  能量较低些.

又如碳原子的电子组态为  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ , 全充满  $(1s)^2(2s)^2$  自旋均相互抵销, 可不必考虑, 对于  $(2p)^2$ , 可得下面 15 种状态以及相应的  $m_L$ ,  $m_S$ ,  $m_J$ , 经过适当的组合, 可得光谱项, 如下表所示<sup>[5]</sup>.

$m_L$			$m_L$	$m_S$	$m_J$	光谱项
+1	0	-1				
$\uparrow\downarrow$			2	0	2	} ${}^1D_2$
$\uparrow$	$\downarrow$		1	0	1	
	$\uparrow\downarrow$		0	0	0	
	$\uparrow$	$\downarrow$	-1	0	-1	
		$\uparrow\downarrow$	-2	0	-2	
$\uparrow$	$\uparrow$		1	1	2	} ${}^3P_2$
$\uparrow$		$\uparrow$	0	1	1	
$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	-1	1	0	
	$\downarrow$	$\downarrow$	0	-1	-1	
	$\downarrow$		-1	-1	-2	
$\downarrow$	$\uparrow$		1	0	1	} ${}^3P_1$
$\downarrow$	$\downarrow$		1	-1	0	
	$\downarrow$	$\uparrow$	-1	0	-1	
$\uparrow$		$\downarrow$	0	0	0	} ${}^3P_0$
$\downarrow$		$\uparrow$	0	0	0	} ${}^1S_0$

根据上述 Hund 规则判断, 碳原子的基态电子组态中最稳定的能态为  ${}^3P_0$ 。同理, 可得第一和第二周期元素的基态电子组态的最稳定能态, 如下表所示。表中第一行为元素的符号, 第二行为原子的基态电子组态(只列出最外层), 第三行为最稳定的能态(即光谱项)。

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$1s^1$	$1s^2$	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
${}^2S_{1/2}$	${}^1S_0$	${}^2S_{1/2}$	${}^1S_0$	${}^2P_{3/2}$	${}^3P_0$	${}^4S_{3/2}$	${}^3P_2$	${}^1P_{3/2}$	${}^1S_0$

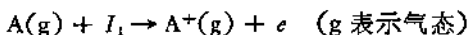
原子在外磁场中的行为和前述原理相同。

## 1.4 原子的周期性质

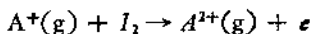
每种原子由于它的核所带的正电荷数不同, 核外的电子数也不同, 原子的电子层结构有它的特殊性, 但当核电荷与外层电子数为某些特定数值, 原子的性质又表现某些共同性, 出现元素周期性的规律。一般化学反应只涉及外层电子, 所以要了解化学变化的内在规律, 就要了解外层电子所处的条件, 将它的结构和性能联系起来。

### 1.4.1 原子的电离能

气态原子去掉一个电子成为气态一价正离子所需要吸收的能量, 称为第一电离能  $I_1$ , 即



气态一价正离子再去掉一个电子成为二价正离子所需的能量, 称为第二电离能  $I_2$ , 即



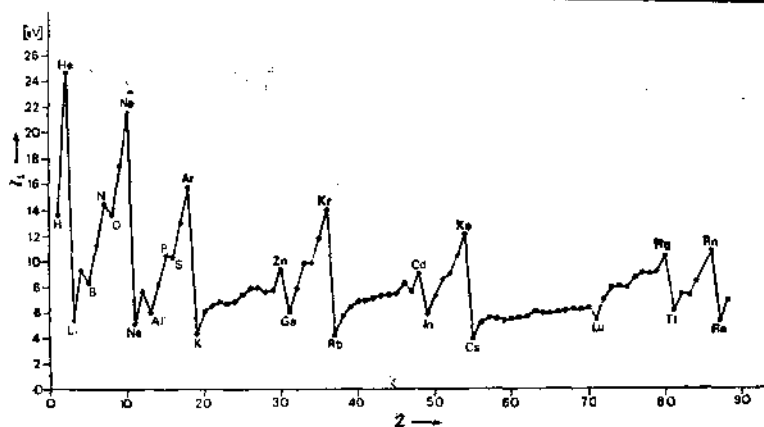
第三和第四电离能可以类推。表 1.4.1 给出原子电离能的数值, 而第一电离能随原子序数  $Z$  的关系示出在图 1.4.1 中。

表 1.4.1 原子的电离能 (eV)<sup>[5]</sup>

Z	元素	$I_1$	$I_2$	$I_3$	Z	元素	$I_1$	$I_2$	$I_3$
1	H	13.598			36	Kr	13.999	24.359	36.95
2	He	24.587	54.416		37	Rb	4.177	27.28	40
3	Li	5.392	75.638	122.451	38	Sr	5.695	11.030	43.6
4	Be	9.322	18.211	153.893	39	Y	6.38	12.24	20.52
5	B	8.298	25.154	37.930	40	Zr	6.84	13.13	22.99
6	C	11.260	24.383	47.887	41	Nb	6.88	14.32	25.04
7	N	14.534	29.601	47.448	42	Mo	7.099	16.15	27.16
8	O	13.618	35.116	54.934	43	Te	7.28	15.26	29.54
9	F	17.422	34.970	62.707	44	Ru	7.37	16.76	28.47
10	Ne	21.564	40.962	63.45	45	Rh	7.46	18.08	31.06
11	Na	5.139	47.286	71.64	46	Pd	8.34	19.43	32.93
12	Mg	7.646	15.035	80.143	47	Ag	7.576	21.49	34.83
13	Al	5.986	18.828	28.447	48	Cd	8.993	16.908	37.48
14	Si	8.151	16.345	33.492	49	In	5.786	18.865	28.03
15	P	10.486	19.725	30.18	50	Su	7.344	14.632	30.502
16	S	10.360	23.33	34.83	51	Sb	8.641	16.53	25.3
17	Cl	12.967	23.81	39.61	52	Te	9.009	18.6	27.96
18	Ar	15.759	27.629	40.74	53	I	10.451	19.131	33
19	K	4.341	31.625	45.72	54	Xe	12.130	21.21	32.1
20	Ca	6.113	11.871	50.908	55	Cs	3.894	25.1	
21	Sc	6.54	12.80	24.76	56	Ba	5.212	10.004	
22	Ti	6.82	13.58	27.491	57	La	5.577	11.06	19.175
23	V	6.74	14.65	29.310	58	Ce	5.47	10.85	20.20
24	Cr	6.766	16.50	30.96	59	Pr	5.42	10.55	21.62
25	Mn	7.435	15.640	33.667	60	Nd	5.49	10.72	
26	Fe	7.870	16.18	30.651	61	Pm	5.55	10.90	
27	Co	7.86	17.06	33.50	62	Sm	5.63	11.07	
28	Ni	7.635	18.168	35.17	63	Eu	5.67	11.25	
29	Cu	7.726	20.292	36.83	64	Gd	6.14	12.1	
30	Zn	9.394	17.964	39.722	65	Tb	5.85	11.52	
31	Ga	5.999	20.51	30.71	66	Dy	5.93	11.67	
32	Ge	7.899	15.934	34.22	67	Ho	6.02	11.80	
33	As	9.81	18.633	28.351	68	Er	6.10	11.93	
34	Se	9.752	21.19	30.820	69	Tm	6.18	12.05	23.71
35	Br	11.814	21.8	36	70	Yb	6.254	12.17	25.2

表 1.4.1 (续)

Z	元素	$I_1$	$I_2$	$I_3$	Z	元素	$I_1$	$I_2$	$I_3$
71	Lu	5.426	13.9		81	Tl	6.108	20.428	29.83
72	Hf	7.0	14.9	23.3	82	Pb	7.416	15.032	31.937
73	Ta	7.89			83	Bi	7.289	16.69	25.56
74	W	7.98			84	Po	8.48		
75	Re	7.88			85	At			
76	Os	8.7			86	Rn	10.748		
77	Ir	9.1			87	Fr			
78	Pt	9.0	18.563		88	Ra	5.279	10.147	
79	Au	9.225	20.5		89	Ac	6.9	12.1	
80	Hg	10.437	18.756	34.2	90	Th		11.5	20.0

图 1.4.1 原子第一电离能  $I_1$  和原子序数  $Z$  的关系

由电离能的数据可见:

(1) 在  $I_1 \sim Z$  的曲线上, 稀有气体电离能处于极大值, 而碱金属处于极小值。这是由于稀有气体的原子形成完满电子层, 从完满电子层上移去一个电子是很困难的。碱金属只有一个电子在完满电子层之外, 很易失去, 但若再电离第二个电子就很困难了, 所以碱金属容易形成一价正离子。碱土金属的  $I_1$  比碱金属稍大一些,  $I_2$  仍比较小, 其原因和碱金属的  $I_1$  较小一样, 因此碱土金属

比较容易成二价正离子。

(2) 除过渡元素外，同一周期元素的  $I_1$ ，基本上随着原子序数的增加而增加，例如  $H \rightarrow He$ ,  $Li \rightarrow Ne$ ,  $Na \rightarrow Ar$ ,  $K \rightarrow Xe$ ，等等。而同一族元素随原子序数的增加而减小，因此周期表左下角的碱金属的第一电离能最小，最容易丢失电子成为正离子，金属性最强。而周期表右上角的稀有气体元素的  $I_1$  最大，最不易丢失电子。

(3) 过渡元素的第一电离能不甚规则地随原子序数增加。对于同一周期的元素，在同一主量子数下，当核增加一正电荷，核外增加一个电子，这个电子被相同数目的内层电子所屏蔽，故随核电荷的增加而不易电离。

(4) 同一周期中，第一电离能有些曲折变化，如由  $Li \rightarrow Ne$  并非单调上升，Be, N, Ne 都较相邻两元素为高，如图 1.4.1 所示。这是由于能量相同的轨道电子填充出现全满、半满或全空等情况。Li 的第一电离能最低，由 Li 到 Be 随核电荷升高电离能升高，由于 Be 为  $2s^2$  的电子组态，而 B 失去一个电子可得  $2s^2 2p^0$  的结构，所以 B 的第一电离能反而比 Be 低；氮原子有较高的电离能，因为它为半充满的  $p^3$  组态；氧原子的电离能又低于氮原子，因为失去一个电子可得半充满的  $p^3$  组态，Ne 为  $2s^2 2p^6$  的稳定结构，在这一周期中电离能最高。

#### 1.4.2 原子的电子亲合能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量，称为电子亲合能  $Y$ ，即

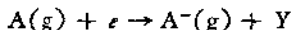


表 1.4.2 中列出一些元素的电子亲合能，由于负离子的有效核电荷较原子少，电子亲合能的数值一般较电离能小，电子亲合能实验测定比较困难，数据可靠性较差。

电子亲合能一般地都随原子半径的减小而增大，因为半径减小，核电荷对电子的吸引力增加，故电子亲合能在各族中一般按由



表 1.4.2 元素的电子亲合能 (eV)<sup>(10)</sup>  
(括号中为估计值)

H 0.75									He (-0.22)
Li 0.62	Be (-2.5)		B 0.24	C 1.27	N 0.0	O 1.47	F 3.34	Ne (-0.30)	
Na 0.55	Mg (-2.4)		Al 0.46	Si 1.24	P 0.77	S 2.08	Cl 3.61	Ar (-0.36)	
K 0.50	Ca (-1.62)		Cu 1.28	Ga (0.37)	Ge 1.20	As 0.80	Se 2.02	Br 3.36	Kr (-0.40)
Rb 0.49	Sr (-1.24)		Ag 1.30	In (0.35)	Sn 1.25	Sb 1.05	Te 1.97	I 3.06	Xe (-0.42)
Cs 0.47	Ba (-0.54)		Au 2.31	Tl (0.5)	Pb 1.05	Bi 1.05	Po (1.8)	At (2.8)	Rn (-0.42)
Fr (0.46)									

上到下的方向减小,但每族开头一个元素常因原子半径小,电子云密度大,电子间排斥力强,以致当和一个电子结合形成负离子时,放出能量减小。到第三周期时,由于原子体积较大,且同一层中有空的  $d$  轨道可以容纳电子,电子间的排斥作用便显著地减小,因而和电子结合形成负离子时放出能量较大。由于这些原因,有的负离子比原子稳定,如  $F^-$ ; 有的不如原子稳定,如  $He^-$ 。所以电子亲合能有正有负。当加第二个或第三个电子时,都是强烈的吸热过程,第二或第三电子亲合能对所有元素均为负值。

### 1.4.3 原子的电负性

原子的电负性是由 Pauling 提出,用以量度原子对成键电子吸引能力的相对大小,即 A 和 B 两种原子结合成双原子分子 AB 时,若 A 的电负性大,则生成分子的极性是  $A^{\delta-}B^{\delta+}$ ,即 A 原子带有较多的负电荷, B 原子带有较多的正电荷;反之,若 B 的电负性大,则生成分子的极性是  $A^{\delta+}B^{\delta-}$ 。分子的极性愈大,离子键成分高,因此原子的电负性也可看作是原子形成负离子倾向相对大小的量

度。电负性是个相对比较的数量,比较原子电负性的大小,应综合考虑原子吸引外层电子的能力和抵抗丢失电子的能力,前者 and 电子亲合能成正比,后者和第一电离能成正比。因此 Mulliken 曾建议原子的电负性  $\chi$  可用原子的第一电离能  $I_1$  和电子亲合能  $Y$  之和来衡量,为了选择 Li 的电负性为 1,若  $(I_1 + Y)$  数值以 eV 为单位,需乘以 0.18,则

$$\chi = 0.18(I_1 + Y)$$

鉴于电子亲合能数据的缺乏,Pauling 建议用从两元素形成化合物时的生成焓的数值来计算。他认为,若 A 和 B 两个原子的电负性相同, A—B 键的键能应为 A—A 键和 B—B 键键能的几何平均值。而大多数 A—B 键的键能均超过此平均值,此差值可用于测定 A 原子和 B 原子电负性的依据。例如, H—F 键的键能为  $565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而 H—H 和 F—F 键的键能\*分别为  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 它们的几何平均值为  $(155 \times 436)^{\frac{1}{2}} = 260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 差值  $\Delta$  为  $305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据一系列电负性数据可得方程

$$\chi_A - \chi_B = 0.102 \Delta^{1/2}$$

F 的  $\chi$  为 4.0, 这样

$$\begin{aligned} \chi_{\text{H}} &= 4.0 - 0.102 \times (305)^{1/2} \\ &= 2.2 \end{aligned}$$

1958 年 Allred 和 Rochow\*\*提出计算电负性的方法,这一方法对大多数元素更容易应用,因为根据 Coulomb 引力,核对外层价电子的引力是

$$F = \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

式中  $Z^*$  是作用于价电子上的有效核电荷数,可按 Slater 提出的方法进行计算(见 1.3 节),  $e$  代表一个电子的电荷,  $r$  是原子的共价半径。为了使计算出的电负性与 Pauling 的电负性数值尽可能符合,引入两个常数,得

\* 键能数据见表 2.5.5.

\*\* A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264(1958).

表 1.4.3 原子的电负性<sup>(1)</sup>

(表中第一行数表示价态,元素符号下面第一个数为 Allred-Rochow 数据,第二个为 Pauling 数据)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
H																	
2.20																	
2.10																	
Li	Bc																
0.97	1.47																
0.98	1.57																
Na	Mg																
1.01	1.23																
0.93	1.31																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	I
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.21
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.35	2.95	2.66
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01		
0.82	0.95	1.22	1.33	—	2.16	—	—	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	—		
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0.86	0.97		1.23	1.33	2.36	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76		
0.79	0.89	*	—	—	—	—	—	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	—		
Fr	Ra	**															
0.86	0.97	**															
*	La	Ce	Pr	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	1.08	1.06	1.07	1.07	1.07	1.07	1.01	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14		
	1.10	1.12	1.13	1.14	—	1.17	—	1.20	—	1.22	1.23	1.24	1.25	—	1.27		
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu											
	1.00	1.11	1.14	1.22	1.22	1.28											
	—	—	—	1.38	1.36	1.28											

$$\chi = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

表 1.4.3 汇列了按上式求出的各元素的电负性数据,由这些数据可见:

(1) 金属元素的电负性较小,非金属的较大。电负性是判断元素是金属或是非金属以及了解元素化学性能的重要参数, $\chi = 2$  是近似地标志金属和非金属的分界点。

(2) 一般说来,同一周期的元素由左向右随着族次增加,电负性增加,而同一族的元素随着周期的增加而减小。因此负电性大的元素集中在周期表的右上角,F 是电负性最高的元素,而周期表的左下角元素的电负性较小。

(3) 电负性相差大的元素之间化合生成离子键的倾向较强,例如碱金属和碱土金属与卤素和氧族元素化合,一般形成离子化合物。电负性相同或相近的非金属元素相互间以共价键结合,如  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CH_4$  等。电负性相等或相近的金属元素,相互间以金属键结合,形成金属和合金。离子键、共价键和金属键是三种极限键型,由于键型变异,在化合物中出现一系列过渡性的化学键,电负性数据是研究键型变异的重要参数。

从电负性数据可以了解由两个原子形成的化学键中电子的分布偏向那个原子。一个原子的电负性值随着它的氧化态的升高而增加,例如高锰酸盐中的  $Mn^{7+}$ ,其电负性要比  $Mn^{2+}$  大。一个原子的电负性值还与它的周围环境有关,例如在  $H_3C-X$  中的碳原子,其电负性小于  $F_3C-X$  中的碳原子,因为  $C-F$  键和  $C-H$  键相比,电子更多地移向氟原子,所以  $F_3C-X$  中的碳原子比  $H_3C-X$  中的碳原子吸引电子的倾向更大。而表 1.4.3 中所给的电负性数据具有“平均”的化学环境的意义。

#### 1.4.4 原子的氧化态和正离子的电子组态

原子的氧化态,又称为氧化数或价态,是用来表示原子在化合物中原子相对的化合状态的。如果在化合时一个原子上的电子离

去了或偏移了,那么这个原子处于正氧化态,氧化数为正值。当原子得到了电子或其它原子的电子偏移向它时,这个原子处于负氧化态,氧化数为负值。在化合物中一个原子的氧化数一般可从下列经验规则推得:

(1) 单质中原子的氧化数指定为 0。

(2) 在单原子离子的化合物中,一个原子的氧化数等于该原子的荷电数,符号与所带电荷一致。

(3) 在非典型的离子化合物或共价化合物中,一个原子的氧化数则根据经验规则计算。通常规定:氧的氧化数为  $-2$  (例外:在  $H_2O_2$  和过氧化物中为  $-1$ ); 氢的氧化数为  $+1$  (例外:在活泼金属氢化物中为  $-1$ ,如  $NaH, CaH_2$ ); 卤素的氧化数为  $-1$  (例外:卤素的氧化物和含氧酸盐按氧的氧化数为  $-2$  来计算卤素原子的氧化数)\*。原子 M 的氧化数可在元素符号后标以 I, II, III, ... 数字表示,如  $M(I), M(II), M(III), \dots$ , 也可以在右上方用 I, II, III 或  $1+, 2+, 3+, \dots$  表示,如用  $M^I, M^{II}, M^{III}, \dots$  或  $M^{1+}, M^{2+}, M^{3+}, \dots$  表示不同的价态。

原子的氧化数在周期表中有明显的周期性,是原子结构在化学性质上的重要反映。在周期表中各区元素的电子组态不同,因而其性质也不相同,是了解元素化学性质的重要依据。表 1.4.4 列出各种正离子的电子组态。

原子的结构和元素周期律为我们认识复杂多样的元素性质,了解一百多种元素之间的相互联系和内部结构,以及结构和性质间的联系提供重要的途径。按照原子的内部结构和元素的周期律,按照量变与质变的关系,预示和系统掌握元素及其化合物的各种性质,为指导实际工作获得一定预见性,减少盲目性。

人们对原子结构和元素周期律的认识是不断发展的,例如曾被人们称为惰性气体元素,以往认为它们是化学上惰性的物质,是不和其它元素化合的。但在 1962 年 Bartlett 根据室温下  $O_2$  和  $PtF_6$ ,

---

\* 依 IUPAC 规定  $OF_2$  中,氧的氧化数为  $+2$ 。

表 1.4.4 正离子的电子组态

离子种类	价电子组态	实例
无电子		$\text{Li}^+$
2 电子组态	$1s^2$	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$ $1s^2$
8 电子组态	$ns^2 np^6$	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ $[\text{He}]2s^2 2p^6$ $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$ $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$ $\text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Y}^{3+}$ $\{[\text{Ar}]3d^{10}\}4s^2 4p^6$
18 电子组态	$(n-1)d^{10} ns^0$	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ $[\text{Ar}]3d^{10}$ $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{In}^{3+}$ $[\text{Kr}]4d^{10}$ $\text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Tl}^{3+}$ $\{[\text{Xe}]4f^{14}\}5d^{10}$
惰性电子对组态	$(n-1)d^{10} ns^2$	$\text{In}^+, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2$ $\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ $\{[\text{Xe}]4f^{14}\}5d^{10} 6s^2$
过渡离子组态	$(n-1)d^x ns^0$	$\text{V}^{3+}$ $[\text{Ar}]3d^2$ $\text{Fe}^{3+}$ $[\text{Ar}]3d^5$ $\text{Mo}^{6+}$ $[\text{Kr}]4d^0$
镧系和锕系离子	$(n-2)f^x (n-1)d^0 ns^0$	$\text{Ce}^{3+}$ $[\text{Xe}]4f^1$ $\text{U}^{3+}$ $[\text{Rn}]5f^3$ $\text{Eu}^{3+}$ $[\text{Xe}]4f^6$

反应生成红色的晶体  $\text{O}_2\text{PtF}_6$ ，它是由  $\text{O}_2^+$  和  $\text{PtF}_6^-$  形成的盐，他分析  $\text{O}_2$  的第一电离能为 12.12 eV，而 Xe 的第一电离能和  $\text{O}_2$  很相近，为 12.13eV，因此他考虑  $\text{Xe}^+$  和  $\text{PtF}_6^-$  很可能有足够的点阵能使 Xe 和  $\text{PtF}_6$  化合，他用 Xe 和  $\text{PtF}_6$  反应，果然在室温下制得红色  $\text{XePtF}_6$  晶体。以后人们将 Xe 和  $\text{F}_2$  直接化合，获得  $\text{XeF}_2$ ， $\text{XeF}_4$ ， $\text{XeF}_6$  等化合物，打开了惰性气体化合物的新篇章，并以“稀有气体”的名词代替“惰性气体”。又例如人们制得  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ， $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_6$ ， $\text{K}_4\text{Pd}(\text{CN})_6$ ，等化合物，其中 Ni 和 Pd 是零价。这些情况说明，人们的认识在改造客观世界中不断深化，世界上并不存在绝对不变的事物，也不存在绝对不可逾越的鸿沟，只要条件合适就能转化。

## 1.5 原子核的结构和性质

原子核主要由质子和中子组成，它所包含的质子数及中子数

用元素左边的数字表示，例如 $^{10}\text{B}$ ， $^{35}\text{Cl}$ 。左上方数字表示这种原子核的质量数，即质子数与中子数之和，左下方数字表示质子数，它等于原子序数  $Z$ 。质子数相同而中子数不同的原子核，称为该元素的同位素。

原子核的质量可由高分辨的质谱仪准确测定。原子的质量是核及外围电子质量的总和。核的质量总是比核中包含的中子数与质子数乘以单个中子或质子的质量总和要小一点，这是因为在核结合时，要放出核结合能，按质能联系公式，质量就有所亏损。所以原子的质量不是整数，而是接近整数的数值。表 1.5.1 列出若干种常见原子的准确质量。

一个原子的原子量是它的天然存在的各种同位素丰度的质量的平均值。

关于原子核的半径，Rutherford 估计大约为  $10^{-13}\text{cm}$ ，其准确值可由  $\alpha$  粒子或中子散射得到，核的半径  $r$  和核的质量数  $A$  有关

$$r \approx 1.43 \times 10^{-13} A^{1/3} (\text{cm})$$

根据此式可以计算核的平均密度大约为  $2 \times 10^{14} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

原子核和原子一样，并没有明显的边界，所以其半径是根据核作用力下降到一定程度而定的。

核的形状有的为圆球形，有的为扁平或拉长的椭圆形，但偏离球形较小。

原子核也有自旋运动，相应地具有磁矩。核自旋运动是量子化

表 1.5.1 若干种原子的准确质量和天然丰度 (a. u.)<sup>[12]</sup>

原子	质 量	天然丰度(%)	原 子	质 量	天然丰度(%)
$^1\text{H}$	1.007825	99.985	$^{19}\text{F}$	18.998405	100
$^2\text{H}$	2.014102	0.015	$^{28}\text{Si}$	27.976929	92.23
$^{12}\text{C}$	12.000000	98.89	$^{31}\text{P}$	30.973763	100
$^{13}\text{C}$	13.003355	1.11	$^{32}\text{S}$	31.972073	95.00
$^{14}\text{N}$	14.003074	99.64	$^{35}\text{Cl}$	34.968854	75.77
$^{16}\text{O}$	15.994915	99.76	$^{37}\text{Cl}$	36.965903	24.23
$^{17}\text{O}$	16.99913	0.04	$^{79}\text{Br}$	78.918332	50.69
$^{18}\text{O}$	17.999160	0.20	$^{127}\text{I}$	126.904476	100

的,由核自旋量子数  $I$  来描述,  $I$  的数值只能采取  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  整数或半整数,不同的核  $I$  的数值也不同,可分为三类:

1. 质量数为奇数和  $I$  为半整数的核. 例如  $^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$  等, 核的  $I = \frac{1}{2}$ ;  $^{35}\text{Cl}, ^{37}\text{Cl}, ^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$  等,核的  $I = \frac{3}{2}$ .
2. 质量数和原子序数都是偶数的核,  $I = 0$ , 例如  $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$  等.
3. 质量数是偶数和原子序数为奇数的核,  $I =$  整数, 例如  $^{14}\text{N}, ^2\text{H}$  等,  $I = 1$ ;  $^{10}\text{B}$  的  $I = 3$ .

和电子自旋相似,核自旋也有自旋角动量  $M_N$ , 其大小为

$$M_N = \sqrt{I(I+1)} \frac{\hbar}{2\pi}$$

和核自旋对应的有核磁矩  $\mu_N$ , 对于  $I = 0$  的核, 核磁矩等于 0,  $I \neq 0$  的核,核磁矩不等于 0, 其数值为

$$\mu_N = g_N \sqrt{I(I+1)} \cdot \beta_N$$

$g_N$  是核的特性常数,随原子核的不同而异,且差别很大,可由实验测定;  $\beta_N$  称为核磁子(与电子磁矩的 Bohr 磁子相类似).

$$\beta_N = \frac{e\hbar}{4\pi m_p c} = 5.05095 \times 10^{-24} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$$

由于质子质量  $m_p$  比电子质量  $m_e$  大 1836 倍, 所以  $\beta_N$  是  $\beta_e$  的  $\frac{1}{1836}$ , 核磁矩比电子磁矩小得多. 核磁矩  $\mu_N$  的方向有的与角动量  $M_N$  的方向相同,有的则相反,可以从旋磁比  $\gamma_N$  的符号看出

$$\mu_N = \gamma_N M_N$$

对于  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}$  等,核的  $\gamma_N$  为正值. 对于  $^3\text{He}, ^9\text{Be}$  等,核的  $\gamma_N$  为负值.

电荷在原子核中的分布情况可用四极矩  $Q$  表示. 下面分几种情况讨论: (1) 自旋数  $I = 0$  的原子核, 这类核类似于非自旋的球体, 核电荷均匀的分布在其表面上, 没有方向性也没有磁矩, 这时  $\mu = 0, eQ = 0$  [图 1.5.1(a)]. (2) 自旋数  $I = \frac{1}{2}$  的原子



核, 由于核自旋产生核磁矩,  $\mu \neq 0$ , 但核电荷是按球形均匀分布的,  $eQ = 0$  [图 1.5.1(b)]. (3) 自旋数  $I \geq 1$  的原子核, 这一类原子核不是一个圆球体, 可看作是一种绕主轴自旋的椭圆形球体. 拉长椭圆形球体原子核,  $eQ > 0$ , 如  ${}^2\text{H}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  等 [图 1.5.1(c)]. 扁平椭圆形球体原子核  $eQ < 0$ , 如  ${}^{17}\text{O}$ ,  ${}^{33}\text{S}$ ,  ${}^{35}\text{Cl}$  等 [图 1.5.1(d)].

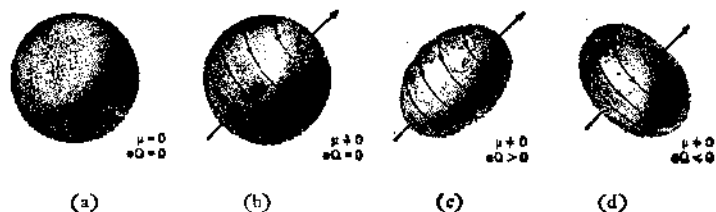


图 1.5.1 具有不同的偶极矩和四极矩的原子核模型

表 1.5.2 中列出若干种原子核的核自旋量子数  $I$  值、核磁矩  $\mu_N$  值和核四极矩  $Q$  值.

表 1.5.2 若干种原子核的性质<sup>[12]</sup>

核	$I$	$\mu_N(\beta_N)$	$Q(e \cdot 10^{-24} \text{cm}^2)$
${}^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	2.79	0
${}^2\text{H}$	1	0.86	0.00282
${}^{10}\text{B}$	3	1.08	0.074
${}^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	2.69	0.0386
${}^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	-1.89	-0.0265
${}^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	2.63	0
${}^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	1.13	0
${}^{35}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	0.82	-0.07894
${}^{37}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	0.68	-0.06213

根据原子核的这些性质,可设计实验,用以了解原子和分子的结构,原子质量的差异成为质谱分析的基本依据,例如 $^{14}\text{N}_2$ 分子的质量数为32.037,而 $^{16}\text{O}_2$ 的质量数为31.990,根据这种质量数的差别就可用质谱法加以鉴定。将一个旋转的原子核放在一个均匀的磁场中,核自旋取向是量子化的,有 $2I + 1$ 种分立的取向,每一种取向对应于不同的能级,能级差的大小与磁场的强度有关,当一个核由一个自旋态跃迁到另一邻近的自旋态时,就必须吸收或放出能量,这是核磁共振法的基本依据。核的四极矩与电场的相互作用,则是核四极矩共振谱的基本依据。这些根据原子核性质所设计的实验,已成为了解原子和分子结构的重要手段。

### 参 考 书 目

- [1] J. E. Fergusson, "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry", Prentice-Hall (1974).
- [2] G. Herzberg, "Atomic Spectra and Atomic Structure", 2nd ed., Dover (1944). 中译本: 汤巨非译,《原子光谱和原子结构》,科学出版社(1959).
- [3] R. B. Hieslop, K. Jones, "Inorganic Chemistry", Elsevier (1976).
- [4] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd ed., Harper and Row (1978).
- [5] W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill (1976).
- [6] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 2nd ed., Allyn and Bacon (1974).
- [7] K. M. Mackay R. Ann Mackay, "Introduction to Modern Inorganic Chemistry", 2nd ed., International Textbook Co. (1976).
- [8] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, "Valence Theory", 2nd ed., Wiley (1970). 中译本: 文振翼, 姚维馨等译,《原子价理论》,科学出版社(1978).
- [9] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press (1960). 中译本: 卢嘉锡等译,《化学键的本质》,上海科学技术出版社(1966).
- [10] K. F. Purcell, J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Saunders (1977).
- [11] S. Stendel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter (1977).
- [12] 核素图表编制组,《核素常用数据表》,原子能出版社(1977).

## 31.2 分子的结构和性质

原子通过化合作用结合成分子，分子是化合物中独立地相对稳定地存在并保持该化合物的特性的最小微粒，是参与化学反应的基本单元。在分子中，原子互相吸引、互相排斥，以一定的次序和方式结合而成。物质的化学性质主要决定于分子的性质，而分子的性质主要由分子的结构决定。因此探索分子的内部结构，了解结构和性能的关系，就成为结构化学的重要组成部分。

分子结构通常包括下列内容：(1) 构成分子的原子的种类和数目，即分子的化学组成。(2) 分子的构型，即分子中原子的连接次序、空间排布、键长、键角、几何形状和分子大小等。(3) 分子中原子间的化学键性质，即原子按什么样的作用力结合在一起，以及分子中电子的运动规律和所处的能级状态等。

一个分子要比一个原子复杂得多，所以必须考虑由原子结合成分子时，原子将会发生什么样的变化？分子内部原子间为什么形成这种构型，究竟是什么力量将它们结合在一起？为什么按这种方式结合？它具有什么样的性质？这些和化学键本质及化学性能密切相关的问题，是分子结构所要回答的问题。依靠分子的立体构型和分子性能的实验资料，依靠分析电子在原子和分子中运动情况的量子力学方法，可以为这些问题找到解答。

化学反应是变革分子内部原子间的结合状态的过程。通过生产实践和科学实验，在变革分子内部和分子之间结合状态的大量实践中，在测定分子构型和分子性质的过程中，为我们认识分子的结构和性质以及分子间的结合力，提供了基础和要求。

### 2.1 氢分子离子 ( $H_2^+$ ) 的结构和共价键的本质

现代化学键理论是建立在量子力学基础之上的，由于分子的

Schrödinger 方程比较复杂,严格求解经常遇到困难,常采用某些近似的假定以简化计算。随着量子力学的发展,为处理共价键本质问题提出了三个基本理论:分子轨道理论,价键理论和配位场理论。这三个理论互有联系。最早发展的是价键理论,1927年,Heitler 和 London 用量子力学变分法成功地解  $H_2$  分子的 Schrödinger 方程,合理地说明  $H_2$  分子稳定存在的原因,这是最早的价键理论的成果,也是价键理论的基础。分子轨道理论是在以后发展起来的,从五十年代以来,用它处理有机共轭分子结构,取得很大成功,获得迅速发展,成为当代化学键理论的中心。配位场理论则是根据络合物的结构特征而发展起来,我们将在下一章络合物的结构中加以讨论。本章主要用分子轨道理论探讨分子的结构,但是有些内容却又是引用价键理论所得的成果,所以这里扼要地介绍价键理论。

价键理论以原子轨道作为近似基函数来研究分子中电子的运动规律,它根据电子的等同性和描述多电子体系的电子运动全波函数(即包括电子轨道运动和自旋运动的全波函数)的反对称性,在阐述共价键本质时,认为一对自旋反平行的电子相互接近时,彼此呈现相互吸引的作用,并使体系能量降低,形成化学键。例如有一原子 A,在它的外层原子轨道  $\phi_A$  中有一未成对电子,另一原子 B 在它的外层原子轨道  $\phi_B$  中有一未成对电子,当 A, B 两原子接近时,两电子就以自旋反平行配对而成键,这种形成化学键的理论叫做价键理论。所以分子中每一共价单键代表一对成键原子轨道和两个自旋反平行的价电子。根据价键理论,为了增加体系的稳定性,各原子外层轨道中未成对电子应尽可能相互配对,以形成最多数目的化学键。若原子 A 和 B 的外层原子轨道中各有两个或三个未成对的电子,这些电子则能两两配对并构成共价双键或三键。若原子 A 的外层原子轨道中有两个未成对电子,原子 B 的外层原子轨道中只有一个未成对的电子,则一个 A 原子可和两个 B 原子化合成  $AB_2$  分子,所以原子轨道中未成对电子数即为其原子价。在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,就不能

再和其它原子的电子配对了，这就是共价键的饱和性。原子形成分子时，若原子轨道重叠愈多，则形成的共价键愈牢固，所以原子轨道(包括杂化原子轨道)的取向将影响共价键的方向。

价键理论和分子轨道理论对比，价键理论的单电子波函数是原子轨道，而分子轨道理论的单电子波函数是分子轨道。价键理论强调电子对键，而分子轨道理论强调分子的整体作用，由于价键理论强调电子对键，引入原子的杂化轨道概念以解决多原子分子的结构是完全必要的，而分子轨道理论强调电子在整个分子范围内离域运动，也可以取原子轨道或杂化轨道的线性组合形成分子轨道。价键理论强调成键轨道作用，分子轨道理论认为成键轨道、非键轨道和反键轨道在一定条件下均可对形成化学键起促进作用。下面我们将以 $H_2^+$ 的量子力学处理为例，介绍分子轨道理论。

### 2.1.1 $H_2^+$ 的 Schrödinger 方程及其解

$H_2^+$  是最简单的分子，在化学上虽不稳定，很容易从周围获得一个电子变为氢分子，但已通过实验证明  $H_2^+$  的存在，并已测定出它的键长为  $1.06 \text{ \AA}$ ，键能为  $255.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。正象单电子的氢原子作为讨论多电子原子结构的出发点一样，单电子的  $H_2^+$  可为讨论多电子的双原子分子结构提供许多有用的概念。

$H_2^+$  是一个包含两个原子核和一个电子的体系，其坐标关系如图 2.1.1 所示。图中  $A$  和  $B$  代表原子核， $r_a$  和  $r_b$  分别代表电子与两个核的距离， $R$  代表两核之间的距离。 $H_2^+$  的 Hamilton 算符和 Schrödinger 方程为

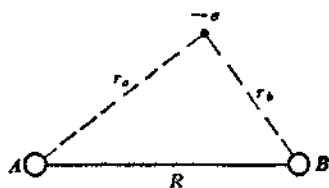


图 2.1.1  $H_2^+$  的坐标

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right]$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \right] \psi = E\psi \quad (2-1)$$

式中  $\psi$  和  $E$  各为  $H_2^+$  的波函数和能量，公式左边方括号中第一项代表电子的动能算符，第二和第三项代表电子受核的吸引能，第四项代表两个原子核的静电排斥能。由于电子质量比原子核质量小得多，电子运动速度比核快得多，电子绕核运动时，核可以看作不动，式中不包含核的动能算符项（此即 Born-Oppenheimer 近似），因而解得的波函数  $\psi$  只反映电子运动的状态。

利用变分法，选择氢原子的基态波函数的线性组合作为  $H_2^+$  的变分函数

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad (2-2)$$

其中  $c_a$  和  $c_b$  为待定参数，而

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_a}{a_0}}$$

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_b}{a_0}}$$

因为当电子运动到核 A 附近区域时，分子轨道  $\psi$  很近似于原子轨道  $\psi_a$ ，同样，当电子运动到核 B 附近区域时，分子轨道  $\psi$  近似于  $\psi_b$ ，根据电子的波动性，波可以叠加，分子轨道将会在一定程度上继承和反映原子轨道的规律，所以可用原子轨道的线性组合作为

分子轨道的试探函数。将 (2-2) 式代入  $E = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi \psi d\tau}$  中，得

$$E(c_a, c_b) = \frac{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b) \hat{H} (c_a \psi_a + c_b \psi_b) d\tau}{\int (c_a \psi_a + c_b \psi_b)^2 d\tau} \quad (2-3)$$

由于  $H_2^+$  的两个核是等同的，而  $\psi_a$  和  $\psi_b$  又是归一化函数，展开上式，并令

$$\left. \begin{aligned} H_{aa} &= \int \psi_a \hat{H} \psi_a d\tau = H_{bb} = \int \psi_b \hat{H} \psi_b d\tau \\ S_{aa} &= \int \psi_a \psi_a d\tau = S_{bb} = \int \psi_b \psi_b d\tau = 1 \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} S_{ab} &= \int \phi_a \phi_b d\tau = \int \phi_b \phi_a d\tau = S_{ba} \\ H_{ab} &= \int \phi_a \hat{H} \phi_b d\tau = H_{ba} = \int \phi_b \hat{H} \phi_a d\tau \end{aligned} \right\} \quad (2-4)$$

利用极值公式  $\frac{\partial E}{\partial c_a} = 0$ ,  $\frac{\partial E}{\partial c_b} = 0$ , 即可得久期方程

$$\left. \begin{aligned} c_a(H_{aa} - E) + c_b(H_{ab} - ES_{ab}) &= 0 \\ c_a(H_{ab} - ES_{ab}) + c_b(H_{bb} - E) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-5)$$

为了使  $c_a$  和  $c_b$  有不完全为零的解, 可得

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0 \quad (2-6)$$

解此方程得  $E$  的两个解为

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \frac{H_{aa} + H_{bb}}{1 + S_{ab}} \\ E_2 &= \frac{H_{aa} - H_{bb}}{1 - S_{ab}} \end{aligned} \right\} \quad (2-7)$$

将  $E_1$  代入 (2-5) 式, 得  $\frac{c_a}{c_b} = 1$ , 相应的波函数为

$$\psi_1 = c_a(\phi_a + \phi_b) \quad (2-8)$$

将  $E_2$  代入 (2-5) 式, 得  $\frac{c_a}{c_b} = -1$ , 相应的波函数为

$$\psi_2 = c'_a(\phi_a - \phi_b) \quad (2-9)$$

通过波函数归一化条件, 可求得

$$\left. \begin{aligned} c_a &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}} \\ c'_a &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}} \end{aligned} \right\} \quad (2-10)$$

通常把  $H_{aa}$  和  $H_{bb}$  叫做 Coulomb 积分, 用  $\alpha$  表示, 其值接近于氢原子基态的能量;  $S_{ab}$  和  $S_{ba}$  叫做重叠积分, 它的数值与两个原子轨道  $\phi_a$  和  $\phi_b$  的重叠程度有关, 即与核间距离  $R$  有关, 当  $R = 0$  时,  $S_{ab} = 1$ , 当  $R \rightarrow \infty$  时,  $S_{ab} \rightarrow 0$ , 在其它  $R$  值时,  $S_{ab}$  的数值可通过具体计算得到, 下面将用  $S$  表示这个积分.  $H_{ab}$  和  $H_{ba}$  叫做交

换积分,用 $\beta$ 表示, $\beta$ 积分也是与 $\phi_a$ 和 $\phi_b$ 的重叠程度有关,因而与 $R$ 有关的数量,当 $R$ 值给定后可具体计算其数值.在一般分子的核间距离时, $H_{ab}$ 是负值,其绝对值随 $\phi_a$ 和 $\phi_b$ 重叠程度增加而增大,它对分子轨道能量的降低和原子间能否成键起重要的作用.

由上述分析可见,用变分法近似解 $H_1^+$ 的 Schrödinger 方程,可得两个波函数 $\psi_1$ 和 $\psi_2$ ,以及相应的能量状态 $E_1$ 和 $E_2$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_a + \phi_b), E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\phi_a - \phi_b), E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{aligned} \right\} \quad (2-11)$$

相应的电子分布的几率密度(即电子云)函数分别为

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^2 &= \frac{1}{2+2S} (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b) \\ \psi_2^2 &= \frac{1}{2-2S} (\phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a\phi_b) \end{aligned} \right\} \quad (2-12)$$

## 2.1.2 分子轨道的图形表示

根据(2-12)式和上述讨论可知,一个氢原子和一个氢离子接

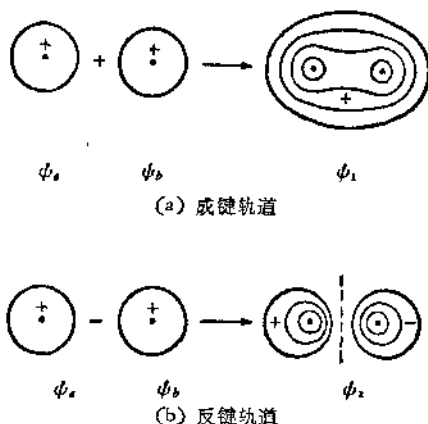


图 2 1 2 一个氢原子和一个氢离子的  $1s$  轨道组合成分子轨道的情况



近时, 它们的  $1s$  轨道即  $\phi_a$  和  $\phi_b$  可组成两个分子轨道  $\phi_1$  和  $\phi_2$ .  $\phi_1$  的能量比  $1s$  轨道低, 当电子从氢原子的  $1s$  轨道转入分子轨道  $\phi_1$  时, 使体系的能量降低, 这是促使氢分子离子稳定的原因,  $\phi_1$  有促使两个氢原子核之间形成化学键的作用, 故  $\phi_1$  称为成键轨道. 相反, 若电子进入分子轨道  $\phi_2$  时, 氢分子离子的能量就要比原来的氢原子和氢离子的能量高, 分子不稳定, 所以  $\phi_2$  称为反键轨道. 图 2.1.2 示出一个氢原子和一个氢离子的  $1s$  轨道重叠形成  $H_2^+$  的分子轨道的图形. 图 2.1.3 示出了能级关系, 图中标明的零点表示自由电子的能量, 氢原子中电子的能量比自由电子降低  $\alpha$ .

电子在分子中的分布可由空间各点几率密度(即  $|\psi^2|$ )数值的大小表示.  $H_2^+$  的成键轨道的电子云分布, 在两个原子核中间区域较原来密一些, 这可从 (2-12) 式中多  $2\phi_a\phi_b$  的交叉项中看出来. 这个核间电子云密度的增加对共价键的生成起重要作用, 因为在核间区域运动的电子同时受两个核正电荷的吸引, 有利于降低分子的能量. 而反键轨道的电子云分布在核间较稀, 有一节面, 图 2.1.4 示出  $H_2^+$  的电子云等密度线.

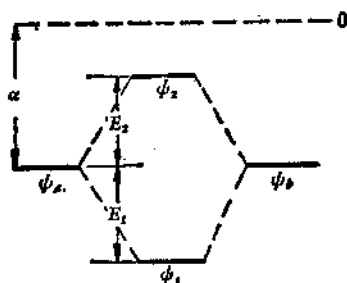


图 2.1.3  $H_2^+$  的分子轨道能级图

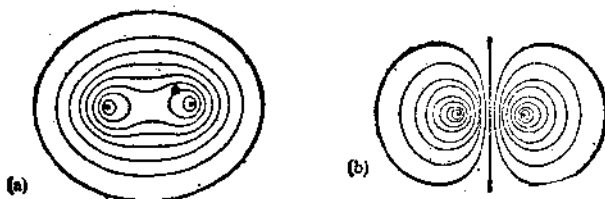


图 2.1.4  $H_2^+$  的电子云等密度线  
(a) 成键轨道 (b) 反键轨道

### 2.1.3 共价键的本质

由上述讨论可知,共价键的生成是由于原子相互接近时,原子轨道相互重叠变成分子轨道,核间电子云密度增加,电子同时受两个核吸引,能量降低。

一切化学过程都归结为化学的吸引和排斥的过程。由一个氢原子和一个氢原子核组成  $\text{H}_2^+$ , 也是排斥和吸引对立统一的过程。当核间距离很远时,相互作用可以忽略,能量等于一个氢原子和一个氢原子核的能量之和,一般以它作为能量的相对零点。核间距离逐渐缩小时,两个原子轨道的重叠逐渐增大,能量逐渐降低,但当两个核进一步接近时,两个核正电荷相斥,又会使能量增加。吸引和排斥这两个矛盾因素的作用,得到图 2.1.5 中能量和核间距离的关系曲线(1),曲线(1)有一最低点,这时吸引力和排斥力达成平衡,这个核间距离就是  $\text{H}_2^+$  的键长,其值为  $1.06 \text{ \AA}$ ,最低点的能量称为电子结合能  $D_e$ ,其数值为  $255.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

两个原子轨道组合在一起,除了产生一个成键轨道外,还可产生一个反键轨道。反键轨道的能量曲线如图 2.1.5 中曲线(2)所

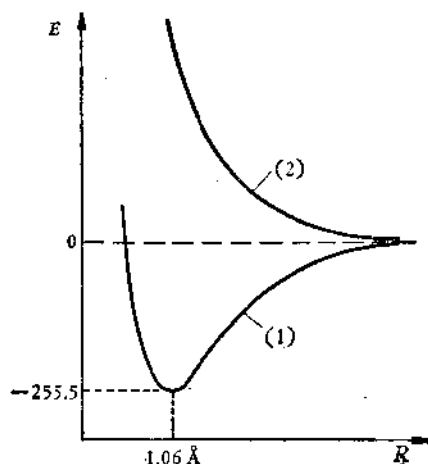


图 2.1.5  $\text{H}_2^+$  的能量曲线

示, 它的能量比一个氢原子和一个氢核的能量高, 而且没有最低点, 它是  $H_2^+$  的一种激发态。

## 2.2 简单分子轨道理论和双原子分子结构

### 2.2.1 简单分子轨道理论

$H_2^+$  是最简单的分子, 其它分子的电子数较多, 要复杂一些, 但氢分子离子成键的一般原理和概念对其它分子还是适用的, 这已被量子力学计算和实验所证实。将  $H_2^+$  成键的一般原理推广, 可得适用于一般分子的分子轨道理论, 其要点如下:

1. 分子中每个电子是在由各个原子核和其余电子组成的势场中运动, 它的运动状态可用分子轨道  $\psi$  描述。分子中每个电子都处在某一特定的分子轨道  $\psi$  上, 用  $\psi$  来描述电子的运动状态和电子的分布,  $\psi^2$  为电子在空间分布的几率密度,  $\psi^2 d\tau$  表示该电子在空间某点附近微体积元  $d\tau$  内的几率。

2. 分子轨道  $\psi$  可近似地用能量相近的原子轨道组合得到。这些原子轨道通过线性组合成分子轨道时, 轨道数不变, 轨道能量改变。两个能量相近的原子轨道组合成分子轨道时, 能量低于原子轨道的称为成键轨道, 高于原子轨道的称为反键轨道, 等于原子轨道的称为非键轨道。

3. 分子中的电子根据 Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则增填在分子轨道上。

由两个原子轨道有效地组合成分子轨道时, 必须满足能量相近、轨道最大重叠、对称性匹配这三个条件。所谓能量相近是指原子轨道的能量差越小越好, 若原子轨道的能量相等, 能够最有效地组成分子轨道, 能量差越大, 组成分子轨道的成键能力就越小。另外, 当两个不同能级的原子轨道组成分子轨道时, 能量降低的分子轨道必含有较多成分的低能级原子轨道, 而能量升高的分子轨道则含有较多成分的高能级原子轨道。所谓轨道最大重叠就是使  $\beta$  积分增大, 成键时体系降低能量较多, 这就给两个轨道的重叠方向

以一定的限制。所谓对称性匹配,就是指原子轨道重叠时,必须有相同的符号,图 2.2.1(a) 示出若干种满足对称性条件有效地组成分子轨道的情况。图 2.2.1(b) 示出若干种不满足对称性条件的情况,这时,重叠区有一半是正正重叠,使能量降低,另一半是正负重叠,使能量升高,二者效果抵销,不能有效组成分子轨道。在上述三个条件中,对称性条件是首要的,它决定这些原子轨道能否组合为成键轨道,而其它两个条件只决定组合的效率问题。

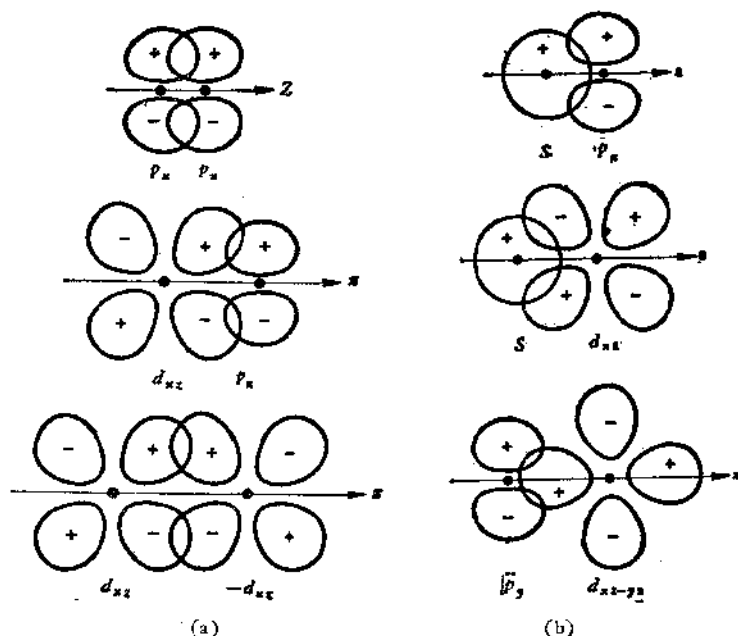


图 2.2.1 轨道重叠时的对称性条件

(a) 对称性匹配

(b) 对称性不匹配

在讨论分子轨道问题时,我们认为对于反键轨道应予以充分的重视,其原因是:

第一,反键轨道是整个分子轨道中不可缺少的组成部分,反键轨道数几乎占总的分子轨道数的一半,它和成键轨道、非键轨道一起按能级高低排列,共同组成分子轨道。

第二,反键轨道具有和成键轨道相似的性质,每一轨道也可安排自旋相反的两个电子,只不过能级状态较相应的成键轨道高,轨道的分布状态不同。

第三,在形成化学键的过程中,反键轨道并不都是处于排斥的状态,有时反键轨道和其它轨道互相重叠,也可以形成化学键,降低体系的能量,促进分子稳定地形成。

利用分子轨道理论能成功地解释和预见许多化学键的问题,反键轨道参与作用常常是其中的关键所在。在后面讨论分子的化学键性质时,将会经常遇到反键的作用问题。

### 2.2.2 分子轨道的分布特点和分类

按照分子轨道沿键轴分布的特点,可以分为 $\sigma$ 轨道、 $\pi$ 轨道和 $\delta$ 轨道三种,图 2.2.2 示出沿键轴一端观看时三种轨道的特点。现将三种轨道分述如下:

#### 1. $\sigma$ 轨道和 $\sigma$ 键

从  $H_2$  分子的结构知道,两个氢原子的  $1s$  轨道线性组合成两个分子轨道,这两个轨道的分布是圆柱对称的,对称轴就是连接两个原子核的键轴。这种转动键轴不改变轨道符号和大小的分子轨道,称为 $\sigma$ 轨道。由  $1s$  原子轨道组成的成键 $\sigma$ 轨道用 $\sigma_1$ 表示,反键 $\sigma$ 轨道用 $\sigma_1^*$ 表示。如果是由  $2s$  原子轨道组成的成键 $\sigma$ 轨道则以 $\sigma_2$ 表示,反键轨道以 $\sigma_2^*$ 表示。

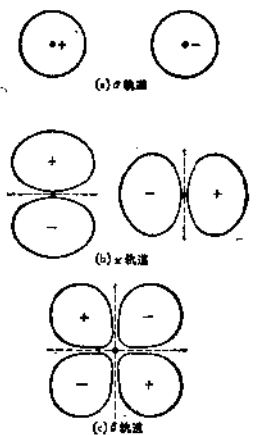


图 2.2.2 沿键轴一端观看时三种轨道的特点  
虚线表示节面

除  $s$  轨道可组成 $\sigma$ 轨道外, $p$ 轨道和 $p$ 轨道, $p$ 轨道和 $s$ 轨道也可以组成 $\sigma$ 轨道。图 2.2.3 是各种 $\sigma$ 轨道的示意图。

在 $\sigma$ 轨道上的电子称为 $\sigma$ 电子,由于在 $\sigma$ 轨道上的电子的稳定性而形成的共价键称为 $\sigma$ 键。图 2.2.4 示意表示出  $H_2^+$ ,  $H_2$  和  $He_2^+$

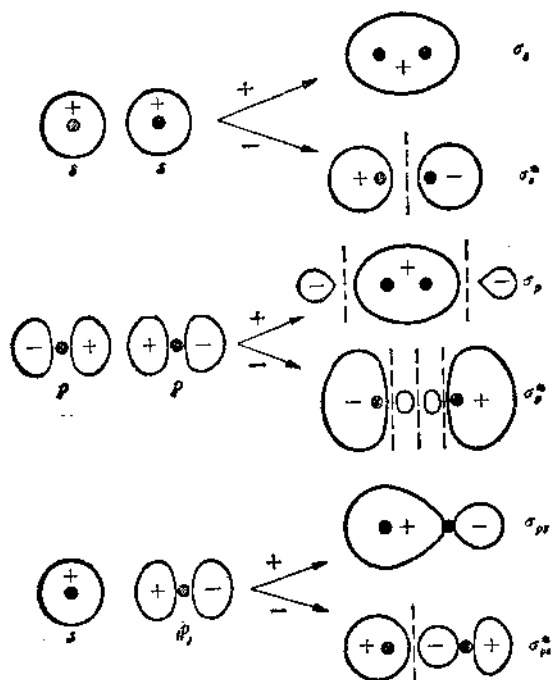


图 2.2.3 由  $s$  和  $p$  轨道组成的  $\sigma$  轨道示意图

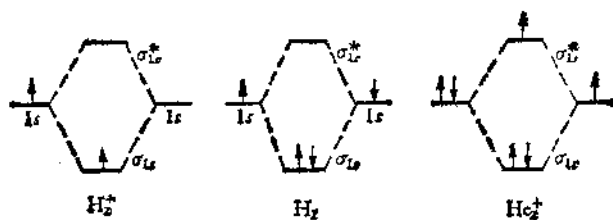


图 2.2.4  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{He}_2^+$  的电子排布图

通过  $\sigma$  键形成分子的情况。在  $\text{H}_2^+$  中，由一个  $\sigma$  电子占据成键轨道，称为单电子  $\sigma$  键。 $\text{H}_2^+$  不如  $\text{H}_2$  稳定，因为它只有一个电子占据低能级，容易接受外来电子形成  $\text{H}_2$ 。而在  $\text{He}_2^+$  中，两个电子在成键轨道，一个电子在反键轨道，成键电子数超过反键电子数，故能够存在，光谱实验证明有  $\text{He}_2^+$ 。这种由相应的成键和反键两个轨道

中的三个电子组成的 $\sigma$ 键称为三电子 $\sigma$ 键。 $\text{He}_2$ 是不存在的,因为它有四个电子,成键轨道的两个电子和反键轨道的两个电子能量升高和降低互相抵销了。由此也可以推论,原子的内层电子在形成分子时成键和反键抵销,它们基本上仍在原来的原子轨道上。

## 2. $\pi$ 轨道和 $\pi$ 键

假定键轴是 $x$ 轴,原子的 $p_y$ 和 $p_x$ 轨道的极大值方向均和键轴垂直。当有两个原子沿 $x$ 轴靠近,两个 $p_x$ 轨道沿键轴方向肩并肩地重叠,若两轨道符号相同地相加,则可得图 2.2.5 上方所示的

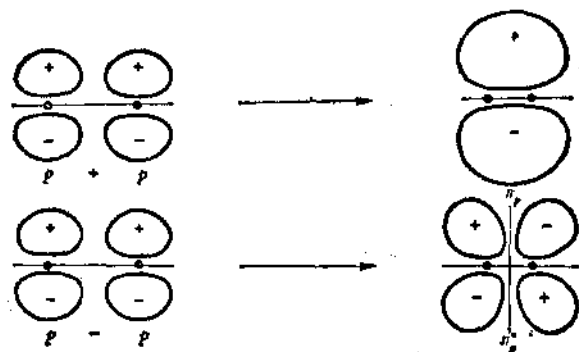


图 2.2.5 由两个  $p$  轨道组成  $\pi$ , 和  $\pi^*$  示意图

结果,此时通过键轴有一个 $\psi$ 为0的节面。但在键轴两侧电子云比较密集,能量较低,为成键轨道,以 $\pi_p$ 表示。若两轨道相减,可得图 2.2.5 下方所示的结果。此时通过键轴也有一个 $\psi$ 为0的节面,而在两核之间波函数互相抵销,垂直键轴又出现一节面,这种轨道能量较高,称为反键轨道,以 $\pi_p^*$ 表示。凡是通过键轴有一个 $\psi$ 为0的节面的轨道,都称为 $\pi$ 轨道。在 $\pi$ 轨道上的电子称为 $\pi$ 电子,由成键 $\pi$ 电子构成的共价键叫做 $\pi$ 键。同样根据 $\pi$ 电子数是一个、两个或三个,分别称为单电子 $\pi$ 键, $\pi$ 键(即二电子 $\pi$ 键)和三电子 $\pi$ 键。一对 $\pi$ 电子和一对 $\pi^*$ 电子不可能构成共价键,道理和一对 $\sigma$ 电子和一对 $\sigma^*$ 电子不能构成共价键一样,因为没有能量降低效应。

## 3. $\delta$ 轨道和 $\delta$ 键

凡是道过键轴有两个 $\psi$ 为0的节面的分子轨道称为 $\delta$ 轨道。

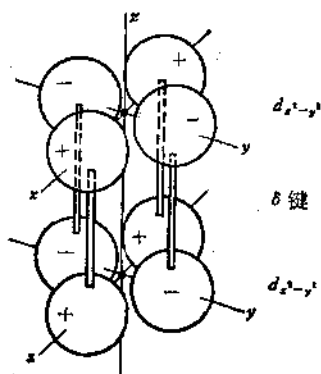


图 2.2.6 由两个  $d_{x^2-y^2}$  轨道重叠而成的  $\delta$  轨道

$\delta$  轨道不能由  $s$  或  $p$  原子轨道组成。但若键轴方向为  $x$  轴方向，则由两个  $d_{xy}$  或两个  $d_{x^2-y^2}$  轨道重叠而成的轨道是  $\delta$  轨道。在某些过渡金属化合物中（如  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  离子中）有这种分子轨道。图 2.2.6 表示由两个  $d_{x^2-y^2}$  轨道互相重叠形成  $\delta$  轨道的示意图。

分子轨道还可用对称性来区分。对于同核双原子分子，若以键轴中心为坐标原点，当对原点中心对称时，以符号“ $g$ ”表示；对该点中心反对称时，则以符号“ $u$ ”表示。这样， $\sigma$  轨道是中心对称的， $\sigma^*$  轨道是中心反对称的； $\pi$  轨道是中心反对称的， $\pi^*$  轨道是中心对称的。

### 2.2.3 同核双原子分子的结构

分子轨道的能量由下面两个因素决定，即构成分子轨道的原子轨道类型和原子轨道的重叠情况。从原子轨道的能量考虑，在同核双原子分子中，能量最低的分子轨道是由  $1s$  原子轨道组合成分子轨道  $\sigma_{1s}$  和  $\sigma_{1s}^*$ ，其次是由  $2s$  原子轨道组合成分子轨道  $\sigma_{2s}$  和  $\sigma_{2s}^*$ ，再次是由  $2p$  原子轨道组合成三对分子轨道，这是由于  $1s$  能量低于  $2s$ ，除氢原子外， $2s$  的能量低于  $2p$ 。从轨道的重叠情况考虑，在核间距离不是相当小的情况下，一般两个  $2s$  轨道或两个  $2p_x$  轨道之间的重叠比两个  $2p_y$  或  $2p_z$  轨道之间的重叠大，所以  $\sigma$  键的重叠比  $\pi$  键的重叠大，因此成键和反键  $\pi$  轨道间的能量间隔比成键和反键  $\sigma$  轨道间的能量间隔小。根据这种分析，同核双原子分子的分子轨道的能量顺序如下：

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$



然而,这种顺序不是固定不变的,如果  $2s$  和  $2p$  原子轨道在能量上很接近,且对称性相同,一个原子的  $2s$  轨道和另一个原子  $2p_x$  轨道之间也有相互重叠,这种相互作用使得  $\sigma_{2s}$  和  $\sigma_{2s}^*$  轨道的能量降低,而  $\sigma_{2p_x}$  和  $\sigma_{2p_x}^*$  轨道的能量升高,高过  $\pi_{2p_y}$  和  $\pi_{2p_z}$  轨道的能量,能量高低顺序变为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

由于  $2s$  和  $2p$  相互作用的程度随  $2s$  轨道和  $2p$  轨道之间能量差的增加而降低,因此在第二周期中,从  $\text{Li}_2$  到  $\text{F}_2$  这种相互作用的重要性越来越小。 $\text{Li}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$  双原子分子属于  $\pi_{2p_y}$  和  $\pi_{2p_z}$  分子轨道比  $\sigma_{2p_x}$  分子轨道的能量低的情况,而  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  则属于  $\sigma_{2p_x}$  比  $\pi_{2p_y}$  和  $\pi_{2p_z}$  能量低的情况

根据分子轨道的能级次序,就可以按 Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则排出分子在基态时的电子组态。今将由第二周期各种原子形成的同核双原子分子的能级高低和电子排布情况,示意地表示于图 2.2.7 中。

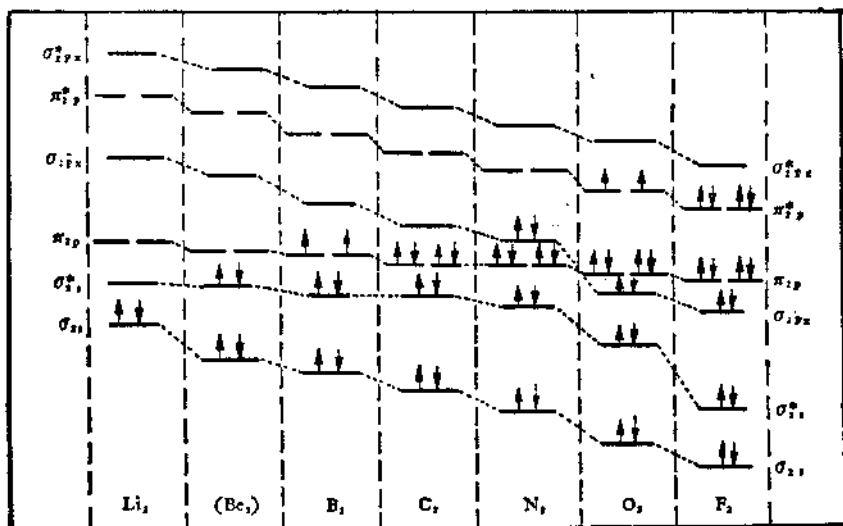


图 2.2.7 由  $\text{Li}_2$  到  $\text{F}_2$  的同核双原子分子的能级和电子排布示意图

异核双原子分子的分子轨道能量,须由实验数据加以确定。

对于主量子数在 3 或 3 以上的原子轨道组合得出的分子轨道,其能量次序就难以简单地预言,需要更多实验数据来确定。

下面分别根据这些分子的电子结构,讨论它们的性质。

$F_2$ :  $F_2$  分子只有一个共价单键。 $F_2$  分子中除  $(\sigma_{2p_x})^2$  外,尚有三对成键电子和三对反键电子,它们互相抵销不能有效成键,相当于每个氟原子有三对孤对电子,可作为孤对电子的提供者。

$N_2$ : 由于成键轨道  $\sigma_{2s}$  和反键轨道  $\sigma_{2s}^*$  均已充满,二者效果互相抵销,成为不参加成键的孤对电子,而每一对占据成键轨道的自旋相反的电子相当于一个键,因此  $N_2$  形成三个键,其中一个为  $\sigma$  键,两个是  $\pi$  键,可记为  $N \equiv N:$ , 所以  $N_2$  的键长特别短 ( $1.098 \text{ \AA}$ ), 键能特别大 ( $942 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 是惰性很大的分子。

在  $N_2$  分子中电子密度分布情况示于图 2.2.8 中,这时已看不出两个分立氮原子的球形对称形状。分子中电荷的分布与两个原子电荷分布的简单加和不匹,由于原子间的成键作用,价电子按成键的要求重新分布,分布情况可由电子密度差值图上看。若把分子中的电子云减去球形分布的氮原子的电子云,即得图 2.2.9 所示的电子密度差值图\*。图中实线是由具有相同正值的点连成,表示由原子形成分子时电子密度增加的区域;虚线表示负值,为电子

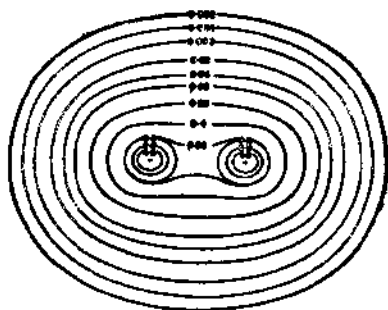


图 2.2.8  $N_2$  分子中电荷分布等值线图

\* 图 2.2.8 和图 2.2.9 引自参考书目 [18], 计算方法也可参看该书。

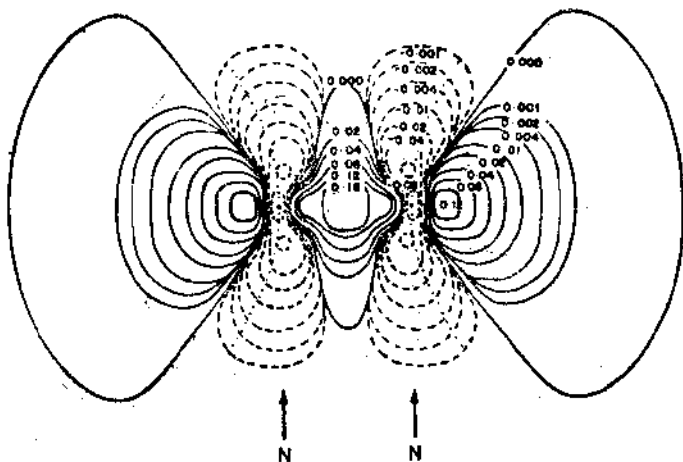


图 2.2.9  $N_2$  分子与处在分子核间距离的两个氮原子的电子密度差值图

密度降低的区域。图中注明的数字系以  $(e/a_0^3)$  为单位,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ 。由图可见, 在分子中处在两原子核之间由于形成化学键, 电子密度增加值最多; 而在两个氮原子连线外端, 电子密度增加也较多, 那是孤对电子所在的区域。

$O_2$ :  $O_2$  比  $N_2$  多两个电子, 因为两个反键  $\pi^*$  轨道能量一样, 按照 Hund 规则电子尽可能分占两个轨道且自旋平行, 这样能量较低。实验证明氧是顺磁性的、证实  $O_2$  确有自旋平行的电子。根据氧分子的分子轨道,  $O_2$  相当于生成一个  $\sigma$  键和两个三电子  $\pi$  键, 可记为  $\overset{\cdot}{O} \equiv \overset{\cdot}{O}^*$ , 每个三电子  $\pi$  键能量上只相当于半个键, 因此从键能和键长来看, 相当于  $O=O$  双键。

表 2.2.1 列出通过实验测定的同核双原子分子和离子的键长和键离解能[表示  $A_2(g) \rightarrow A(g) + A(g)$  所需的能量]的数据。

在讨论原子间化学键性质时, 引进键级的概念, 可表达两原子间键的性质。按分子轨道法, 键级可表示为两原子间有效的成键

\* 这里我们以小圆点表示参与成键的电子, 以虚线表示由这些电子形成的  $\pi$  键, 这种表示方法在离域  $\pi$  键中, 还将应用。

表 2.2.1 同核双原子分子和离子的键长和键解离能<sup>[9]</sup>

分子	键长 (Å)	键解离能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	分子	键长 (Å)	键解离能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )
As <sub>2</sub>	—	161.9	Li <sub>2</sub>	2.672	110.0
As <sub>2</sub>	2.288	382.0	N <sub>2</sub>	1.0976	941.69
An <sub>2</sub>	2.472	225.5	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.116	842.15
B <sub>2</sub>	1.589	274.1	Na <sub>2</sub>	3.078	72.4
Bi <sub>2</sub>	—	195.0	O <sub>2</sub>	1.2074	493.54
B <sub>2</sub>	2.2809	190.12	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.1227	626
C <sub>2</sub>	1.2425	602	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.26	392.9
Cl <sub>2</sub>	1.988	239.24	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.49	138
Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.8917	415.1	P <sub>2</sub>	1.8937	477
Cs <sub>2</sub>	—	43.5	Pb <sub>2</sub>	—	96
Cu <sub>2</sub>	2.2195	197.9	Rb <sub>2</sub>	—	47.3
F <sub>2</sub>	1.417	155	S <sub>2</sub>	1.889	421.29
Ge <sub>2</sub>	—	272	Sb <sub>2</sub>	2.21	298.3
H <sub>2</sub>	0.7412	431.96	Se <sub>2</sub>	2.1663	324.7
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.06	255.48	Si <sub>2</sub>	2.246	314
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.080	322.2	Sn <sub>2</sub>	—	192
I <sub>2</sub>	2.6666	148.74	Te <sub>2</sub>	2.5574	260.6
K <sub>2</sub>	3.923	49.4			

表 2.2.2 分子的键级

分子	电 子 数		键 级
	成 键 轨 道	反 键 轨 道	
H <sub>2</sub>	2	0	1
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	$\frac{1}{2}$
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	1	$\frac{1}{2}$
O <sub>2</sub>	8	4	2
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	8	3	$2\frac{1}{2}$
F <sub>2</sub>	8	6	1
N <sub>2</sub>	8	2	3
C <sub>2</sub>	6	2	2

电子对的数目,即以  $\frac{1}{2}$  (成键电子数 - 反键电子数) 作为键级。表

### 2.2.2 列出若干双原子分子的键级。

在有些多原子分子中,形成离域  $\pi$  键等多中心键,键级可根据典型的键长(如  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ) 和相应的键级关系,按两原子间的键长计算键级。

### 2.2.4 异核双原子分子的结构

不同的原子有不同的电子结构,它们不能象同核双原子分子那样,利用相同的原子轨道进行组合,但是组成分子轨道的条件仍须满足。异核原子间内层电子的能量可以相差很大,但最外层电子的能量总是相近的。异核原子间可利用最外层原子轨道组合成分子轨道。下面分别以  $CO$  和  $HF$  为例说明异核双原子分子的结构。

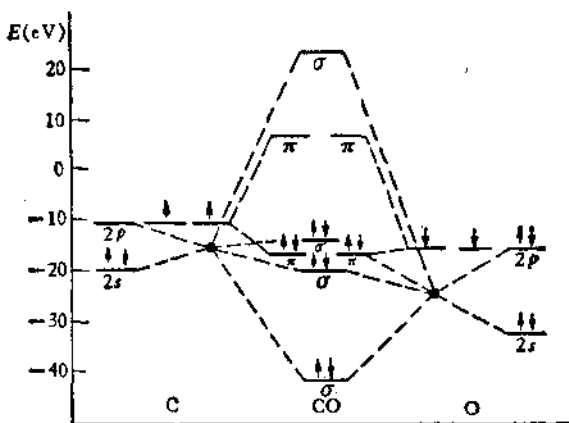


图 2.2.10  $CO$  分子中分子轨道的能级和电子排布图

图中各原子轨道和分子轨道能级高低如下(以 eV 为单位)

C 原子	$2s$	-19.5	CO 分子	$\sigma$	-41.75
	$2p$	-10.7		$\sigma$	-19.65
O 原子	$2s$	-32.5		$\pi$	-16.58
	$2p$	-15.9		$\sigma$	-14.00
				$\pi$	6.3
				$\sigma$	23.4

(数据引自参考书目 [22])

CO: 根据光电子能谱的实验数据,一氧化碳的分子轨道以及电子占据分子轨道的情况示意于图 2.2.10 中。CO 的电子总数和  $N_2$  相同,电子排布也大致相同。和  $N_2$  的差别在于由氧原子提供给分子轨道的电子比由碳原子提供的电子多两个,可记为: $C\equiv\ddot{O}:$ , 箭头代表由氧原子提供一对电子形成的配键, 两边的黑点表示孤对电子。

氧原子的电负性比碳原子高, 但是由氧原子单方面向碳原子提供电子, 抵销了碳原子和氧原子之间由于电负性差引起的极性, 所以 CO 分子是个偶极矩较小的分子,  $\mu = 0.11D$ , 而且氧原子端显正电性, 碳原子端显负电性, 在羰基化合物中 CO 基表现出很强的配位能力, 以碳原子端和金属离子络合。

H 原子轨道 HF 分子轨道 F 原子轨道

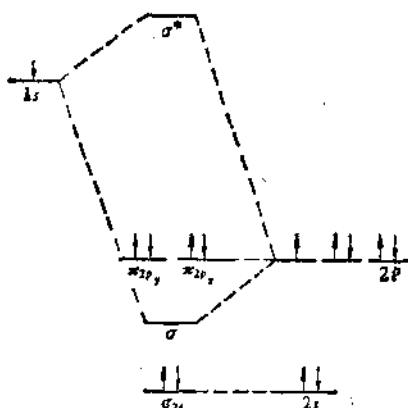


图 2.2.11 HF 分子轨道能级示意图

由表 2.2.1 和表 2.2.3 中所列数据可知,  $CO^+$  中 C—O 键键长 (1.1152 Å) 短于中性 CO 分子中 C—O 键键长 (1.1283 Å); 但是  $N_2^+$  中 N—N 键键长 (1.116 Å) 却比中性  $N_2$  分子中 N—N 键键长 (1.0976 Å) 长。这一事实说明, CO 分子的最高占据轨道应是反键轨道, 而  $N_2$  分子中的最高占据轨道应是成键轨道。图 2.2.10 中

CO 分子的分子轨道的能级分布, 可以说明这一情况。而碳原子上剩余的  $2p_y$  和  $2p_z$  原子轨道与氧原子上  $2p_y$  和  $2p_z$  均各有一个电子, 共同组成两个  $\pi$  型成键分子轨道。

HF: 根据能量相近和对称性条件, 氢原子  $1s$  轨道和氟原子的  $2p_z$  轨道所形成的  $\sigma$  轨道, 如图 2.2.11 所示。由于氟原子有三对非键电子, 形成三对孤对电子, 故可记为  $H-\ddot{F}:$ , 由于 F 的电负

表 2.2.3 异核双原子分子的键长和键解离能<sup>[9]</sup>

分子	键长 (Å)	键解离能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	分子	键长 (Å)	键解离能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	分子	键长 (Å)	键解离能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )
AsN	1.620	481	GeO	1.650	657	NaBr	2.502	368
AsO	1.623	473	HBr	1.4145	361.9	NaCl	2.3606	412.1
BF	1.262	548	HBr <sup>+</sup>	1.459	—	NaF	1.9260	476.6
BH	1.2325	293	HCl	1.2744	427.6	NaH	1.8873	197
BN	1.281	385	HCl <sup>+</sup>	1.3153	453.1	NaI	2.7115	289
BO	1.2043	800.0	HF	0.9168	565.3	NaK	—	59.8
BaO	1.940	545.6	HI	1.6090	294.9	NaRb	—	57.7
BeF	1.3614	568.6	IIS	1.3533	340.6	OH	0.9706	424.7
BeH	1.297	222	IBr	2.485	175.31	OH <sup>+</sup>	1.0289	422.6
BeO	1.3308	444.0	ICl	2.3207	207.65	PH	1.4328	—
BrCl	2.138	218.0	IF	1.908	191.2	PN	1.4869	730.5
BrF	1.7555	230	KBr	2.8207	382.4	PO	1.473	519
CF	1.2718	444	KCl	2.6666	421.7	RbBr	2.9448	383.3
CH	1.1202	335	KF	2.1715	497.4	RbCl	2.7858	430.1
CN	1.1719	787	KH	2.244	180	RbF	2.2704	500.0
CN <sup>+</sup>	1.1727	—	KI	3.0478	323.0	RbH	2.367	163
CN <sup>-</sup>	1.14	—	LiBr	2.1704	423	RbI	3.1769	325.1
CO	1.1283	1070.3	LiCl	2.018	473.84	SO	1.4810	517.39
CO <sup>+</sup>	1.1152	805.0	LiF	1.5639	568.2	SbO	1.848	310
CP	1.5583	510.8	LiH	1.5953	234	SiF	1.6008	541.8
CS	1.5349	726.3	LiI	2.3919	339	SiH	1.5201	310
CSe	1.66	577	MgO	1.749	339	SiN	1.575	435
CaO	1.822	382.1	NH	1.045	356	SiO	1.5097	764.8
ClF	1.6281	252.3	NH <sup>+</sup>	1.081	—	SiS	1.929	619
CsBr	3.072	382.8	NO	1.1508	678	SnH	1.785	310
CsCl	2.9062	425.5	NO <sup>+</sup>	1.0619	—	SnO	1.838	529.3
CsF	2.345	510	NP	1.4910	—	SnS	2.209	461.5
CsH	2.494	176	NS	1.495	481	SrO	1.9199	415.1
CsI	3.315	315.5	NS <sup>+</sup>	1.25	—			

性比H大,所以电子云偏向F,形成极性共价键, $\mu = 1.98D$ 。

表 2.2.3 列出若干异核双原子分子实验测定的键长和键解离能的数据。

## 2.2.5 分子轨道的对称性和反应机理

分子之间进行化学反应,涉及化学键的破坏和生成过程,即分子轨道进行改组,电荷分布发生变化。分子轨道理论不但可以说明分子的成键情况,解释分子的静态性质,而且能够解释分子在反应过程中的机理。特别是 R. B. Woodward 和 R. Hoffmann 在大量有机合成工作过程中,总结归纳实验事实,提出分子轨道对称守恒原理,福井谦一提出前线轨道理论,他们从分子的微观结构,阐明化学反应的过程和机理,大大加深对化学反应过程的认识。

对于不同类型的化学反应,分子轨道对称守恒原理的表述略有不同,但基本思想是相同的。当反应物和产物的分子轨道对称性一致时,反应就易于发生,而不一致时,反应就难以进行,即在一步进行的反应中,分子轨道的对称性保持不变。前线轨道理论,其基本思想与分子轨道对称守恒原理相同。对于双分子反应,前线轨道理论可具体叙述如下:

1. 分子在反应过程中分子轨道发生变化,起优先作用的是前线轨道。前线轨道是指分子中最高被占据的分子轨道,简记为 HOMO (highest occupied molecular orbital), 以及最低未被占满的分子轨道,简记为 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)。分子中的前线轨道如同原子中的价层原子轨道,它们的对称性在反应过程中起决定性的作用。当反应着的两个分子互相接近时,一个分子中的 HOMO 和另一个分子中的 LUMO 必须对称性匹配,即按正正重叠、负负重叠的方式相互接近,形成的过渡态是活化能较低的状态,称为对称允许的状态。

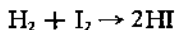
2. 互相起作用的 HOMO 和 LUMO 能量必须接近。

3. 随着两个分子的 HOMO 和 LUMO 发生重叠,电子便从一个分子的 HOMO 转移到另一个分子的 LUMO, 电子的转移方向从电负性判断应该合理,电子的转移要和旧键的削弱相一致,不能发生矛盾。

下面通过一些典型实例,说明这个原理的应用。



例一：氢分子和碘分子的反应是二级反应，长期以来认为是双分子基元反应



根据上述理论可以证明这个简单的机理并不存在。由分子轨道理论可知， $\text{H}_2$  的分子轨道为

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^0$$

$\text{I}_2$  的外层分子轨道为

$$(\sigma_{5s})^2(\sigma_{5s}^*)^2(\sigma_{5p_x})^2(\pi_{5p_y})^2(\pi_{5p_z})^2(\pi_{5p_y}^*)^2(\pi_{5p_z}^*)^2(\sigma_{5p_x}^*)^0$$

当  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  接近时，两个分子的前线轨道发生相互作用，若要反应进行，即  $\text{H}-\text{H}$  键和  $\text{I}-\text{I}$  键断裂，形成两个  $\text{H}-\text{I}$  键，电子应该从  $\text{H}_2$  的 HOMO [即  $(\sigma_{1s})^2$ ] 向  $\text{I}_2$  的 LUMO [即  $(\sigma_{5p_x}^*)^0$ ] 转移，由图 2.2.12(a) 可知，这两轨道相互接近时，一半是正正重叠，另一半是正负重叠，不能产生净的有效重叠，对称性不匹配。这种过渡态的能量比较高，对应的活化能很高，反应不能进行，称为对称禁阻反

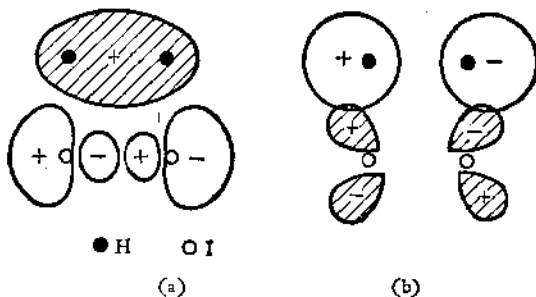


图 2.2.12  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  前线轨道相互作用

(a) 对称性不匹配 (b) 对称性匹配，电子转移方向不对

应。如果反过来，设想电子从  $\text{I}_2$  的 HOMO [即  $(\pi_{5p_y}^*)^2$ ] 转移向  $\text{H}_2$  的 LUMO [即  $(\sigma_{1s}^*)^0$ ]，如图 2.2.12(b)，从分子轨道对称性来看，都是同号重叠，对称性是允许的，但因碘原子的电负性比氢原子的大，电子由碘原子转移到氢原子，从化学上看不合理的，而且电子从  $\text{I}_2$  的反键轨道  $(\pi_{5p_y}^*)^2$  向  $\text{H}_2$  的反键轨道  $(\sigma_{1s}^*)^0$  转移，虽然可以削弱  $\text{H}-\text{H}$  键，但却加强了  $\text{I}-\text{I}$  键，对反应也是不利的。由此可



移是困难的,而且这种电子转移方向,使反键轨道上的电子丢掉,将使 $O=O$ 键加强,而不是削弱,这对反应是不利的,所以 $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ 反应很难进行。根据化学动力学中关于基元反应的微观可逆性原理,其逆反应也很难进行,虽然 $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ 是放热过程,从热力学平衡角度来看对反应有利,但因活化能很高,反应很难进行。由上述例子可见,要全面的认识一个反应,必须从热力学、动力学和微观结构的角度去全面分析。

## 2.3 分子的对称性

为了描述分子的立体构型以及分子轨道和电子云的分布,引进对称性概念,可以简明而不含糊地表达。例如, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 离子具有 $D_{4h}$ 对称性,便可以体会到下面几点含义:(1)这九个原子完全在同一平面上;(2)四个 $Ni-CN$ 键严格地等同,四个 $C-N$ 键也完全等同;(3) $Ni-C-N$ 直线排列,并和相邻的相互垂直。由此可见,用对称性概念和符号描述分子的构型,比用文字叙述更为简明准确。

### 2.3.1 对称操作和对称元素

分子是对称物体,对称物体经过一个对称操作能够复原。对称操作是指不改变物体内部任何两点间距离而使物体复原的操作。就有限分子的对称性来说,有下列四种类型的对称操作及相应的对称元素。

1. 旋转 和旋转操作相应的对称元素为  $n$  重旋转轴,记为  $C_n$ 。基本的对称操作是旋转  $\frac{2\pi}{n}$ ,分子中常遇到的旋转轴有  $C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_\infty$ 。例如水分子有  $C_2$ ,  $NO_3^-$  中有  $C_3$ , 平面正方形的  $[PtCl_4]^{2-}$  中有  $C_4$ , 五角双锥形的  $IF_7$  分子中有  $C_5$ ,  $C_6H_6$  分子中有  $C_6$ , 直线形的  $CO_2$  分子以及双原子分子中有  $C_\infty$ , 即  $\infty$  重旋转轴。一重旋转轴又称为主操作  $E$ , 一般不算一个对称轴,但在对称群

的表达中，却是一个不可缺少的对称操作。一般轴次最高的轴叫做主轴。

2. 反映与反映操作相应的对称元素是镜面( $\sigma$ )。物体按镜面反映时，每点都反映到该点与镜面垂直线的延长线上在镜面另一侧与镜面等距离的位置。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子及 $\text{NO}_3^-$ 离子中都有镜面对称性。一般把和主轴垂直的水平镜面记为 $\sigma_h$ ，通过主轴的镜面记为 $\sigma_v$ ，通过主轴并平分两个副轴之间的夹角的镜面记为 $\sigma_d$ 。

3. 反演与反演操作相应的对称元素是个点，称为对称中心，记号为 $i$ 。反演操作是将物体中每一点转移到该点与对称中心连线的延长线上，在对称中心另一侧与对称中心距离相等的位置。

4. 旋转反演 旋转反演操作是旋转与反演的联合操作，先将物体中每一点都绕轴线旋转某一角度后，接着按轴上的中心点进行反演。和旋转反演相应的对称元素称为 $n$ 重反轴，记号为 $I_n$ 。 $n$ 重反轴的基本对称操作为绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 角度后再进行反演。 $\text{P}_4$ 分子有四重反轴 $I_4$ ， $\text{S}_8$ 分子近似地有八重反轴 $I_8$ 。

分子中常遇到的反轴有 $I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6, I_8$ 等，但实际上只有 $I_4, I_8$ 等 $I_n$ 是独立存在的，其它几种反轴都可用对称中心、镜面和旋转轴组合得到。例如，一重反轴等于对称中心， $I_1 = i$ ；二重反轴等于垂直此轴的镜面， $I_2 = \sigma_h$ ；三重反轴等于三重轴加对称中心， $I_3 = C_3 + i$ ；其它 $I_5 = C_5 + i, I_6 = C_3 + \sigma_h$ ，而轴次为4的倍数的 $I_4, I_8$ 等是独立存在，无法用别的对称元素代替。

旋转反演操作及反轴也可用旋转反映操作及映轴表示。 $n$ 重映轴的记号是 $S_n$ ，其意义是绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ ，接着按垂直于轴的镜面进行反映。映轴和反轴是相通的，是互相包含的，例如，一个四重反轴( $I_4$ )同时也是一个四重映轴( $S_4$ )；一个三重反轴( $I_3$ )同时也是一个六重映轴( $S_6$ )，等等。

上述对称元素和基本对称操作可归纳于表 2.3.1 中。

上述四种对称操作及相应的对称元素常区分为两大类：第一类对称操作是使两个或两部分相同的物体重合的操作，如旋转操

表 2.3.1 对称元素和基本对称操作

符 号	对 称 元 素	基 本 对 称 操 作
$E$		恒等操作
$C_n$	旋 转 轴	绕轴旋转角度 $\frac{2\pi}{n}$
$\sigma$	镜 面	按镜面进行反映
$i$	对 称 中 心	通过对称中心反演
$I_n$	反 轴	绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ , 并通过中心点反演
$(S_n)$	映 轴	绕轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ , 并通过垂直于轴的镜面进行反映)

作等, 它能直接实现, 具体操作, 又称为实操作。第二类对称操作是使两个或两部分对映的物体重合的操作, 包括反映、反演和旋转反演等操作, 它只能在想象中实现, 称为虚操作。

### 2.3.2 点群

对称操作和对称元素是两个有区别而又紧密联系的概念, 实际上掌握了对称元素也就掌握了对称操作了。一个分子可以有不止一种对称元素, 这些对称元素以一定的方式组合在一起, 构成对称元素系, 对称元素系中全部的对称操作的总和, 称为对称操作群或对称群。由于分子是个有限的物体, 其中全部对称元素必须至少通过一个公共点, 所以它们的对称操作群亦称为点群。

一种点群代表一种对称性类型, 它所包含独立对称操作的数目叫做点群的阶。阶实际上为该对称物体所包含等同部分的数目。

点群可分下列几种类型:

1.  $C_n$  这种点群的对称元素只有一个  $n$  重旋转轴, 其阶为  $n$ 。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子属于  $C_2$  点群。

2.  $C_{nh}$  在  $C_n$  点群的基础上, 加上一个垂直于  $n$  重轴的镜面  $\sigma_h$ , 就得到  $C_{nh}$  点群, 它的阶为  $2n$ 。B(OH)<sub>3</sub> 分子为  $C_{3h}$  点群。  $C_{1h}$  常用  $C_s$  表示。

3.  $C_{nv}$  在  $C_n$  点群的基础上, 加一个通过  $n$  重轴的镜面  $\sigma_v$ , 就会产生  $n$  个  $\sigma_v$ , 形成  $C_{nv}$  点群, 它的阶为  $2n$ .  $H_2O$  分子属于  $C_{2v}$  点群,  $NH_3$  分子属于  $C_{3v}$  点群.

4.  $D_n$  在  $C_n$  点群的基础上, 加一个垂直主轴 ( $C_n$ ) 的二重轴, 就会产生  $n$  个垂直于主轴的二重轴, 形成  $D_n$  点群, 其阶为  $2n$ .  $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}$  螯合离子属于  $D_3$  点群.

5.  $D_{nh}$  在  $D_n$  点群的基础上, 加上一个垂直于主轴  $C_n$  的镜面  $\sigma_h$ , 被  $n$  个  $C_2$  作用, 又产生  $n$  个通过  $C_2$  和主轴  $C_n$  的  $\sigma_v$ , 得到  $D_{nh}$  点群, 它的阶为  $2 \times 2 \times n = 4n$ .  $NO_3^-$ ,  $BCl_3$  等属于  $D_{3h}$ ;  $XeF_4$ ,  $PtCl_4^{2-}$  属于  $D_{4h}$  点群.

6.  $D_{nd}$  在  $D_n$  点群的基础上, 加一个通过主轴  $C_n$  而又平分两个二重轴夹角的镜面  $\sigma_d$ , 并产生  $n$  个  $\sigma_d$ , 得  $D_{nd}$  点群, 它的阶为  $4n$ . 环状  $S_8$  分子属于  $D_{4d}$  点群.  $H_2C=C=CH_2$  分子属于  $D_{2d}$  点群.

7.  $C_{ni}$  和  $S_n$  这两种点群是只包含反轴的点群. 当反轴  $I_n$  的轴次为奇数时,  $I_n = C_n + i$ , 这类点群常用  $C_{ni}$  表示,  $C_{ni}$  可简记为  $C_i$ . 当反轴  $I_n$  的轴次为偶数, 又不为 4 的倍数时, 由于  $I_2 = \sigma$ , 只含二重反轴  $I_2$  的点群记号为  $C_s$ .  $I_6 = C_3 + \sigma_h$ , 只含  $I_6$  的点群, 即为  $C_{3h}$  点群. 只含反轴  $I_4$  和  $I_8$  的点群, 记号为  $S_4$  和  $S_8$ .  $S_4N_4F_4$  分子属于点群  $S_4$ .

8.  $T_d$ ,  $T$ ,  $T_h$  具有正四面体型的分子如  $P_4$ ,  $CCl_4$ ,  $SiH_4$  等属于  $T_d$  点群, 它的对称元素有四个  $C_3$ , 三个  $I_4$ , 六个通过  $I_4$  平分两个  $C_3$  之间的夹角的镜面  $\sigma_d$ , 其阶为 24. 若将点群  $T_d$  中的  $\sigma_d$  去掉, 将  $I_4$  换成  $C_2$ , 这样只由四个  $C_3$  和三个  $C_2$  形成的点群称为  $T$ , 其阶为 12. 在点群  $T$  的基础上加对称中心  $i$ , 产生三个与  $C_2$  垂直的  $\sigma_h$ , 形成点群  $T_h$ , 阶为 24.

9.  $O_h$  和  $O$  具有正八面体和立方体型的分子如  $SF_6$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$  等属于  $O_h$  点群,  $O_h$  点群的对称元素有三个  $C_4$ , 四个  $C_3$ , 六个  $C_2$ , 三个  $\sigma_h$ , 六个  $\sigma_v$  和  $i$  等, 阶为 48. 若将  $O_h$  点群中第二类对称元素去掉, 只剩下第一类对称元素组成的点群, 称为  $O$ , 它的阶为 24.

10.  $I$  和  $I_h$  具有正五角十二面体和正三角二十面体型的分子如  $B_{12}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  属于点群  $I_h$ , 它的对称元素有 6 个  $I_5$ , 10 个  $I_3$ , 15 个  $C_2$  和 15 个对角镜面  $\sigma_d$ , 它是一个具有对称中心的点群, 阶为 120. 如果将  $I_h$  点群中第二类对称元素去掉, 只剩下第一类对称元素, 即由 6 个  $C_5$ , 10 个  $C_3$ , 15 个  $C_2$  组成的点群, 称为  $I$ , 它的阶为 60.

图 2.3.1 示出若干种分子的构型以及它所属的点群. 根据图中所示的分子图形, 可分析其中包含的对称元素.

一个分子应属于哪个点群, 可根据分子所具有的对称元素, 然后按表 2.3.2 的方法, 将它归入所属的对称点群之中. 表 2.3.2 列出分子所属点群的划分方法.

表 2.3.3 列出若干种分子几何构型所属的点群.

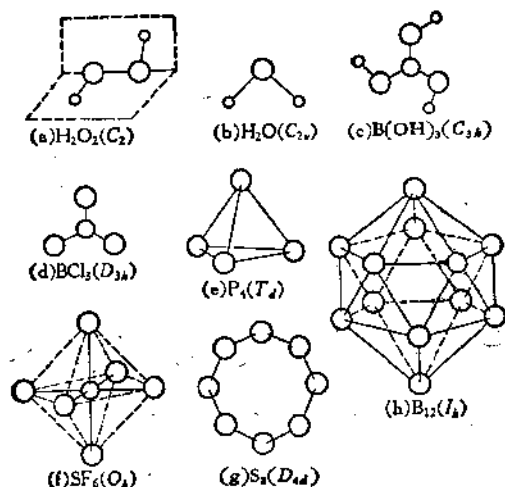


图 2.3.1 若干种分子的构型及其所属的点群

分子的对称性和分子的性质密切相关. 例如包含反轴对称元素的分子一定不会出现旋光性. 而表示分子中电荷分布的偶极矩, 则只可能在  $C_n$  和  $C_{nv}$  (包括  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ) 两种类型的点群的分子中出现, 其它点群的分子其偶极矩均为 0. 所以对称

表 2.3.2 分子所属点群的划分方法

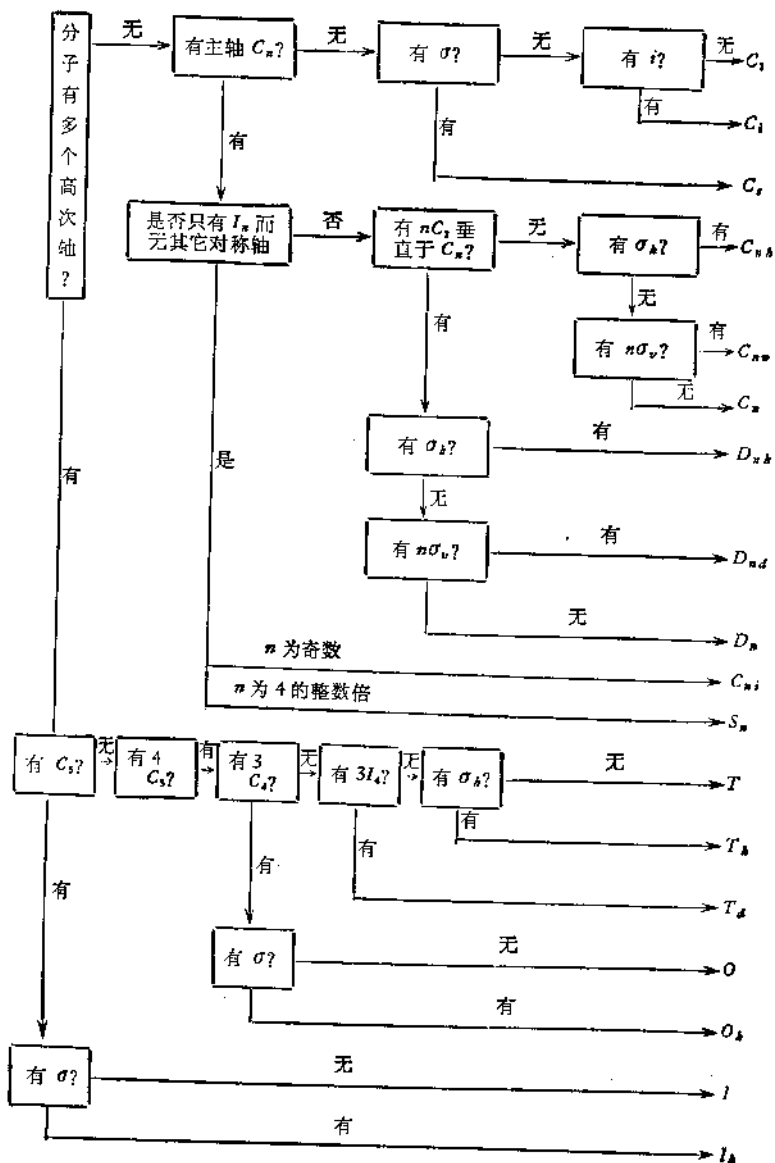




表 2.3.3 若干种分子的几何构型和所属的点群

分子通式	几何构型	实 例	点 群
AB <sub>2</sub>	直线	CO <sub>2</sub> , XeF <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	D <sub>∞h</sub>
	弯曲	SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>
ABC	直线	COS, N <sub>2</sub> O	C <sub>∞v</sub>
	弯曲	HOCl, ClNO	C <sub>s</sub>
AB <sub>3</sub>	平面三角	BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	D <sub>3h</sub>
	三角锥	PH <sub>3</sub> , XeO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>
AB <sub>2</sub> C	平面	BClF <sub>2</sub> , ClNO <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>
	锥形	ClNH <sub>2</sub> , OSCl <sub>2</sub>	C <sub>s</sub>
AB <sub>4</sub>	四面体	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , CCl <sub>4</sub>	T <sub>d</sub>
	平面四方	XeF <sub>4</sub> , PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	D <sub>4h</sub>
AB <sub>3</sub> C	假四面体	OPCl <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>3v</sub>
AB <sub>5</sub>	三角双锥	PF <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>
AB <sub>6</sub>	八面体	SF <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>
AB <sub>5</sub> C	假八面体	SCl <sub>5</sub>	C <sub>4v</sub>
A <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	三角二十面体	B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> <sup>2-</sup>	I <sub>h</sub>

性是了解分子性质和表达分子结构的重要内容。

## 2.4 多原子分子的结构

### 2.4.1 价电子对互斥理论和分子的几何构型

#### 1. 价电子对互斥理论

价电子对包括成键电子对和孤对电子对。价电子对互斥理论认为,各个价电子对之间由于相互排斥作用距离愈远则愈稳定,要求分布在中心原子周围的价电子对,趋向于尽可能互相远离。由此可以说明许多简单分子的几何构型,虽然这个理论是定性的,但对判断分子构型很有用。

价电子对之间斥力的根源有两个方面:第一是各电子对之间

的静电排斥作用；第二是由于电子自旋所产生的排斥作用，由 Pauli 原理推得，自旋方向相同的电子倾向于尽量相互远离，这样使能量降低。因此，自旋方向相同的电子之间，就显得有一种斥力，这种斥力是量子力学中的 Pauli 不相容原理所决定的，和经典的静电斥力本质上不同，又称为 Pauli 斥力。由于各个价电子对之间存

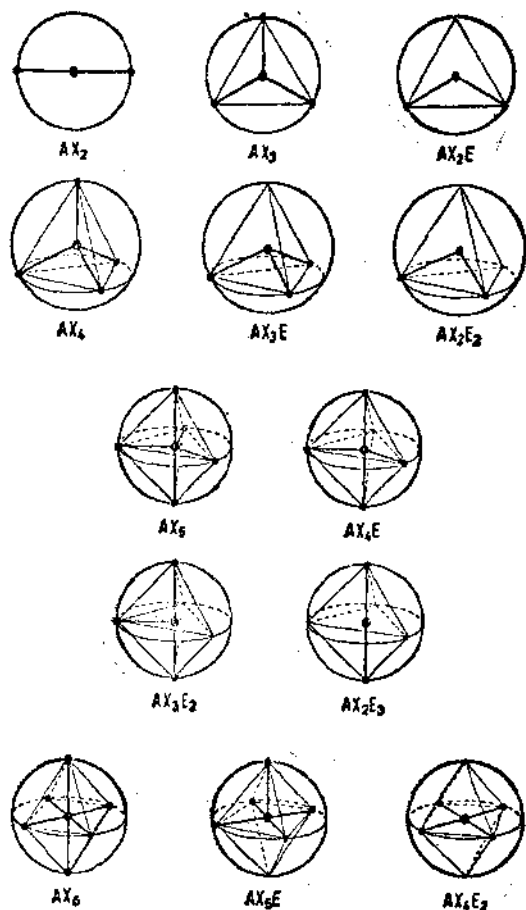


图 2.4.1 中心原子 A 周围  $m$  个配位体 X 和  $n$  个孤对电子对 E 的排布

在自旋相同的电子,因而存在这种互相排斥的效应,即为 Pauli 斥力。

根据价电子对互斥理论,在中心原子 A 的周围存在  $m$  个配位体 X 及  $n$  个孤对电子对 E 时,中心原子 A 和配位体 X 间的成键电子对与孤对电子对等价电子对的分布要尽量互相远离,所以可将它们等距离地排布在同一球面上,互相间尽可能远离,形成规则的多面体形式,如图 2.4.1 所示。兹将  $AX_mE_n$  类型的分子中价电子对的分布和分子的形状列于表 2.4.1 中。

## 2. 影响分子构型数据的因素

在表 2.4.1 中,中心原子 A 与  $m$  个配位体 X 之间所形成的键可能是单键,也可能是双键和三键等多重键,双键和三键中虽有多对相电子,仍按一个键计算。当然,在多重键中键的性质比较复杂,

表 2.4.1  $AX_mE_n$  分子中价电子对的分布和分子构型

分子类型 $AX_mE_n$	$m$	$n$	电子对分布	分子构型	实 例
$AX_2$	2	0	直 线 形	直 线 形	$BeCl_2$ (气), $CO_2$ , $HgCl_2$ , $HCN$
$AX_3$	3	0	平面三角形	平面三角形	$NO_2^+$ , $SO_3$ , $BX_3$ (X=F, Cl, Br, I)
$AX_2E$	2	1	平面三角形	弯 曲 形	$SnX_2$ (气), $NO_2$ , $SO_2$
$AX_4$	4	0	四面体形	四面体形	$NH_4^+$ , $CH_4$ , $SiF_4$ , $SO_4^{2-}$
$AX_3E$	3	1	四面体形	三角锥形	$NH_3$ , $H_3O^+$ , $PF_3$ , $SO_3^{2-}$
$AX_2E_2$	2	2	四面体形	弯 曲 形	$H_2O$ , $SCl_2$ , $NH_2^+$ , $H_2S$
$AX_5$	5	0	三方双锥形	三方双锥形	$PCl_5$ (气), $PF_5$ , $SF_6O$
$AX_4E$	4	1	三方双锥形	变形四面体形	$TeCl_4$ , $SbF_5$ , $SF_4$
$AX_3E_2$	3	2	三方双锥形	T 形	$ClF_3$ , $BrF_3$
$AX_2E_3$	2	3	三方双锥形	直 线 形	$ICl_2^+$ , $I_2^+$ , $XeF_2$
$AX_6$	6	0	八面体形	八面体形	$SF_6$ , $PCl_6^-$ , $AlF_6^{3-}$
$AX_5E$	5	1	八面体形	四方锥形	$SbF_5^+$ , $IF_5$ , $B_2F_6$
$AX_4E_2$	4	2	八面体形	四 方 形	$ICl_4^+$ , $XeF_4$
$AX_7$	7	0	五角双锥形	五角双锥形	$IF_7$
$AX_5E$	6	1	五角双锥形	五角锥形	$SbBr_5^+$
$AX_8$	8	0	反四方棱柱形	反四方棱柱形	$TaF_8^{3-}$
	8	0	十二面体形	十二面体形	$Mo(CN)_8^{4-}$
$AX_9$	9	0	三角锥形	三角锥形	$Nd(H_2O)_9$ , $(BrO_3)_3$

表 2.4.2 双键对分子立体构型的影响<sup>1)</sup>

(1) AX <sub>2</sub> X' 型分子		
分 子	单键-单键键角(°)	单键-双键键角(°)
F <sub>2</sub> C=O	112.5	123.2
Cl <sub>2</sub> C=O	111.3	124.3
H <sub>2</sub> C=O	118	121
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=O	118	121
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	109	125

(2) AX <sub>2</sub> X'E 型分子		
分 子	单键-单键键角(°)	单键-双键键角(°)
F <sub>2</sub> S=O	92.8	106.8
Br <sub>2</sub> S=O	96	108
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S=O	100	107
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S=O	97.3	106.2
Cl <sub>2</sub> Se=O	106	114

(3) AX <sub>2</sub> X' <sub>2</sub> 型分子		
分 子	单键-单键键角(°)	双键-双键键角(°)
F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	96.1	124
Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	112.2	119.8
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	112.1	119.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	115	125

1) 本表数据摘自第一章参考书目[1]。

将在后面加以讨论,而价电子对互斥理论仍按照经典的共价单键、双键和三键结构式加以计数,进行判别。

由于双键中的四个电子或三键中的六个电子占据的空间大于单键中的两个电子所占据的空间,所以排斥力的大小次序可定性地表示如下:

$$\begin{aligned} & \text{三键-三键} > \text{三键-双键} > \text{双键-双键} \\ & > \text{双键-单键} > \text{单键-单键} \end{aligned}$$

这样多重键的存在,就将进一步影响分子的构型,表 2.4.2 列出数据说明双键对分子构型的影响。

成键电子对和孤对电子对的分布情况并不相同，前者由于两个成键原子核的吸引，比较集中在键轴的位置，而孤对电子对没有这种限制，显得比较肥大，这两种电子对的分布，可由图 2.4.2 示意表示。

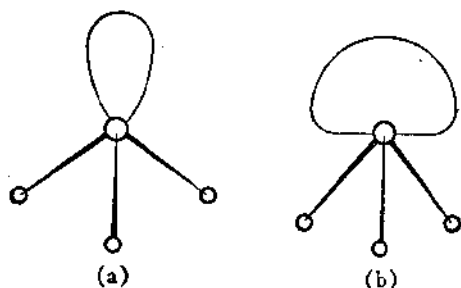
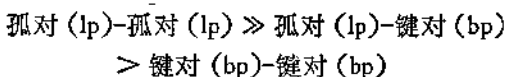


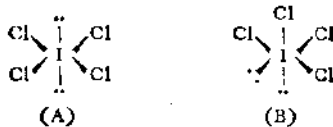
图 2.4.2 (a)成键电子对(bp)和(b)孤对电子对(lp)分布示意图

孤对电子对的肥大，使它对相邻电子对的排斥作用要大一些，由此可将价电子对间排斥力大小次序表示如下：



根据分子中各种价电子的可能排布方式，对比在它们之中价电子对排斥作用的大小，即计算分子中相互夹角约为  $90^\circ$  的各种价电子对的数目，再根据各种价电子对排斥力大小的顺序，通过对比，选择那些排斥作用较小的排布方式，即为分子具有的稳定构型。下面我们通过几个实例，进行分析比较。

(1)  $\text{ICl}_4^-$

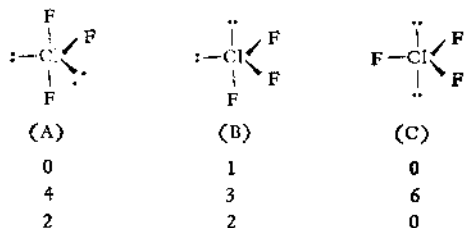


lp-lp	0	1
lp-bp	8	6
bp-bp	4	5

$\text{ICl}_4^-$  可能采取上面 (A) 和 (B) 两种形式, 其价电子对相互作用的数目列于结构式下方. 对比 (A) 和 (B) 间的差别, 相当于 (A) 中两个  $1p-1p$  相互作用被 (B) 中的一个  $1p-1p$  和一个  $bp-bp$  相互作用代替. 由于  $1p-1p$  的排斥作用特别强, (B) 的稳定性不如 (A), 故 (A) 的构型较为有利, 所以  $\text{ICl}_4^-$  应为 (A) 的平面四方构型, 具有  $D_{4h}$  点群的对称性.

### (2) $\text{ClF}_3$

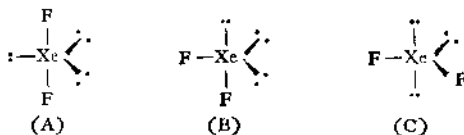
$\text{ClF}_3$  中 Cl 原子的五对价电子分布具有三方双锥排布方式, 可能有下面三种形式:



(A) 和 (B) 比较, (B) 有  $1p-1p$  排斥作用代替 (A) 的  $1p-bp$  相互作用, 故 (A) 比 (B) 稳定. (A) 和 (C) 比较, (C) 有两个  $1p-bp$  相互作用代替 (A) 的两个  $bp-bp$  相互作用, 所以 (A) 最稳定. 实际出现的 T 形分子与此判断相符. 在 (A) 中, 由于两对孤对电子处在赤道平面上, 排斥力较强, 可以估计轴上的  $\text{Cl}-\text{F}$  键应比赤道上的  $\text{Cl}-\text{F}$  键要长, 而且  $\angle\text{FCIF}$  应小于  $90^\circ$ . 实验测定的结果表明,  $\text{Cl}-\text{F}_{\text{赤道}}$ ,  $1.598 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}-\text{F}_{\text{轴}}$ ,  $1.698 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{FCIF}$ ,  $87.5^\circ$ , 与预期的一致.

### (3) $\text{XeF}_2$

$\text{XeF}_2$  由于氙原子外层已有八个价电子, 而两个氟原子提供两个价电子共有 10 个价电子, 即五对价电子, 其中有两对成键电子, 三对孤对电子. 两个键的排布方式有下面三种:



为了使孤对电子相互间尽量远离, 应取 (A) 的构型, 即分子呈直

线型,实验测定和预期结果一致。

中心原子和配位原子间的电负性,也将影响分子的构型数据。和中心原子键合的配位原子的电负性越大,吸引价电子的能力越强,价电子将向配位体方向移动,离中心原子较远,价电子对之间的排斥力将减少,即价电子对间的排斥力随配位原子的电负性增加而减少,生成的键角也较小。例如,  $\text{NF}_3$  分子中,  $\angle \text{FNF}$ ,  $107.1^\circ$ ,  $\text{NH}_3$  分子中,  $\angle \text{HNH}$ ,  $107.3^\circ$ 。同理,配位原子相同,中心原子不同时,随着中心原子的电负性变小,则键角也减小。例如,  $\text{NH}_3$ ,  $107.3^\circ$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $93.3^\circ$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $91.8^\circ$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $91.3^\circ$ ; 又如  $\text{OH}_2$ ,  $104.5^\circ$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $92.2^\circ$ ,  $\text{SeH}_2$ ,  $91.0^\circ$ ,  $\text{TeH}_2$ ,  $89.5^\circ$ , 等等。

### 3. 等电子原理

根据分子中的电子数,定性地判断分子的构型和性质时,等电子原理常常能给以一定的启发和预见。等电子原理是指两个或两个以上的分子,它们的原子数相同,分子中电子数也相同,这些分子常具有相似的电子结构,相似的几何构型,而且在性质上也有许多相似之处。 $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$  是等电子分子,  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  也是等电子分子,这些等电子分子具有相同的结构,性质也非常相似,可对比如下:

(1)  $\text{CO}$  和  $\text{N}_2$

性 质	$\text{CO}$	$\text{N}_2$
熔点(K)	$83^\circ$	$77^\circ$
沸点(K)	$253^\circ$	$252^\circ$
密度( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0.793	0.796
临界温度(K)	$133^\circ$	$127^\circ$
临界压力(atm)	36	35

(2)  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$

性 质	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
临界温度(K)	$348^\circ$	$350^\circ$
临界压力(atm)	31.9	35.4
液体密度( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.977	1.977
液体折光率( $16^\circ\text{C}$ )	1.190	1.193
液体介电常数( $0^\circ\text{C}$ )	1.582	1.598

$(C-C)_x$  和  $(B-N)_x$  均有构型相似的六方层型结构和立方的金刚石型结构。

$BO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  和  $NO_3^-$  均为平面三角形的构型。

$ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  和  $SiO_4^{4-}$  均为四面体构型的离子。

Xe 和  $I^-$  等电子,  $XeF_2$  和  $IF_2^-$ ,  $XeF_4$  和  $IF_4^-$ ,  $XeO_3$  和  $IO_3^-$ ,  $XeO_4^{2-}$  和  $IO_4^-$  等等电子化合物均具有相同的构型。

在晶体结构中,当金属原子和非金属原子化合时,非金属原子从金属原子处获得电子成为负离子,则这种负离子的堆积方式常常出现和相邻一个元素的结构相似。例如,  $MgB_2$  中,硼原子形成平面层的结构,和石墨相似;  $LiGa$ ,  $CaGa_2$  中,镓原子成三维架状结构,和锗的结构相似;  $CaSi_2$  中,硅原子成褶皱层结构,和砷的结构相似;  $LiAs$  中,砷原子成螺旋的链状结构,和硒相似;  $Na_2O_2$  中,  $O_2^{2-}$  的两个原子结合在一起,和  $F_2$  相似;  $NaF$  中,  $F^-$  所形成的结构与 Ne 的晶体相似。

由上述例子可见,利用等电子原理经常可以通过对比,预见一些化合物的结构,有时还可以预测一些化合物的性质。

## 2.4.2 杂化轨道理论和有关分子的结构

原子在化合成分子的过程中,为了使形成的化学键强度更大,更有利于降低体系能量,趋向于将原有的原子轨道进一步线性组合成新的原子轨道,这种在一个原子中不同原子轨道的线性组合就称为原子轨道的杂化,杂化后的原子轨道称为杂化轨道。

原子在化合过程中,受其它原子的作用,原来的状态发生改变,从而使能量相近、轨道类型不同的原子轨道重新组合成新的杂化轨道。在组合过程中,轨道的数目不变,轨道在空间的分布方向和分布情况发生改变,轨道的能级状态也改变。组合所得的杂化轨道一般均和其它原子形成较强的  $\sigma$  键,使分子稳定地存在。由于杂化轨道是由能量不同的原子轨道杂化形成,若组成的杂化轨道有的未被利用,以空轨道的形式存在,则一般不发生杂化,让电子处于低能级的轨道之中,所以杂化轨道一般均参加成键。本节只



表 2.4.3 一些基本的杂化轨道

杂化轨道	参加杂化的原子轨道	杂化轨道	杂化轨道构型和对称性
$sp$	$s, p_x$	(1) $= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x)$	直线形 $C_{\infty}$
		(2) $= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)$	
$sp^2$	$s, p_x, p_y$	(1) $= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x)$	平面三角形 $D_{3h}$
		(2) $= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)$	
		(3) $= \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)$	
$sp^3$	$s, p_x, p_y, p_z$	(1) $= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$	四面体形 $T_d$
		(2) $= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$	
		(3) $= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$	
		(4) $= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$	
$dsp^2$	$s, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y$	(1) $= \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$	平面正方形 $D_{4h}$
		(2) $= \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	
		(3) $= \frac{1}{2}s + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x$	
		(4) $= \frac{1}{2}s - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$	

表 2.4.3 (续)

杂化轨道	参加杂化的原子轨道	杂化轨道	杂化轨道构型和对称性
$d^2sp^3$	$s, d_{z^2}, p_x, p_y, p_z$	水平 $\begin{cases} (1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2} p_x) \\ (2) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + \sqrt{\frac{3}{2}} p_y\right) \\ (3) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x - \sqrt{\frac{3}{2}} p_y\right) \end{cases}$ 轴 $\begin{cases} (4) = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + d_{z^2}) \\ (5) = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - d_{z^2}) \end{cases}$	三方双锥形 $D_{3h}$
$d^2sp^3$	$s, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y, p_z$	$\begin{cases} (1) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s + \sqrt{2} d_{z^2} + \sqrt{3} p_x\right) \\ (2) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} + \sqrt{3} p_x\right) \\ (3) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} + \sqrt{3} p_x\right) \\ (4) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2} + \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} - \sqrt{3} p_x\right) \\ (5) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}} d_{z^2} - \sqrt{\frac{3}{2}} d_{x^2-y^2} - \sqrt{3} p_x\right) \\ (6) = \frac{1}{\sqrt{6}}(s + \sqrt{2} d_{z^2} - \sqrt{3} p_x) \end{cases}$	正八面体形 $O_h$

局限于讨论每一杂化轨道中  $s, p, d$  等成分相等的等性杂化轨道。表 2.4.3 列出一些常见的基本杂化轨道的性质。

原子轨道经过杂化, 可使成键的相对强度加大, 因为杂化后的原子轨道沿着一个方向分布, 更为集中, 当与其它原子成键时, 重叠部分增大, 成键能力增加, 图 2.4.3 示出碳原子的  $sp^3$  杂化轨道等值线图。由此可见, 杂化轨道角度部分相对最大数值有所增加, 这就意味着相对成键强度增大。

两个杂化轨道的最大值之间的夹角  $\theta$ , 可按下式计算:

$$\alpha + \beta \cos \theta + \gamma \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \delta \left( \frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) = 0$$

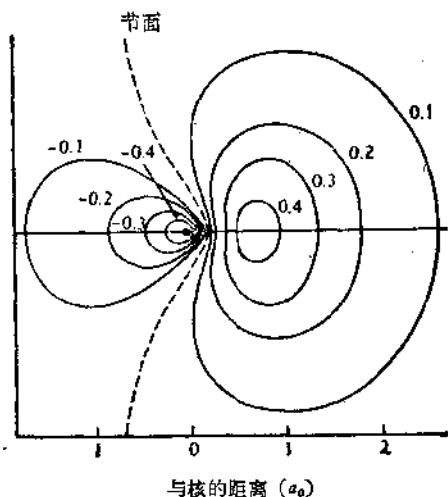


图 2.4.3 碳原子的  $sp^3$  杂化轨道等值线图

式中  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  分别为杂化轨道中  $s, p, d, f$  轨道所占的百分数。

用杂化轨道了解分子的几何构型非常方便,表 2.4.4 示出若干种原子轨道的杂化作用和分子的几何构型。

表 2.4.4 原子轨道的杂化作用和分子的几何构型

中心原子的杂化轨道	配位原子的排列	实 例
$sp_x$	直线形	$CO_2, N_2^-$
$sp^2d_x^2$	直线形	$XeF_2$
$sp^2p_y$	平面三角形	$BF_3, SO_3, CO_3^{2-}$
$sp^3$	四面体形	$SiH_4, SO_4^{2-}$
$sp^3d_x^2$	三方双锥形	$PF_5, SOF_4$
$sp^3d_{x^2-y^2}$	四方锥形	$Sb(C_6H_5)_5$
$sp^3d_x^2d_{x^2-y^2}$	八面体形	$SF_6, SiF_6^{2-}$
$sp^3d_{x^2}d_{y^2}d_{z^2}$	五方双锥形	$IF_7$

表 2.4.4 中所列的杂化轨道除三个例外,其余对相同的配位体具有等同的成键能力,键的强度也是相同的,只不过空间取向上有差异。三个例外的情况是:(1)三方双锥的  $sp^3d_x^2$  的杂化轨道包含两组不等价的轨道,三个处在水平的赤道位置,两个处在轴的位置。

置,两组成键能力有差别,有时水平键较强,有时却较弱。例如  $\text{PF}_5$  中水平位置上  $\text{P}-\text{F}$  键的键长要短些,即键的强度要大些。(2)四方锥的  $sp^3d_{x^2-y^2}$  杂化轨道,底上的四个轨道是等同的,顶点上的一个轨道和底上的四个轨道不同,所以在  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  中给出两种键长。(3)五方双锥的  $sp^3d^2$  杂化轨道,有五个等同的水平键和两个较强的轴上的键。 $\text{IF}_7$  分子稍有变形,五个赤道上的氟原子并不完全共平面,而两个轴上的氟原子与中心原子不是共直线,  $\angle\text{FIF} = 171^\circ$ 。

### 2.4.3 离域 $\pi$ 键和有关分子的结构

分子中多个原子间有相互平行的  $p$  轨道,连贯重叠在一起,构成一个整体, $p$  电子在多个原子间运动,形成  $\pi$  型化学键。这种不局限在两个原子之间的  $\pi$  键,称为离域  $\pi$  键,或多原子  $\pi$  键或大  $\pi$  键。

一般生成离域  $\pi$  键的体系其能量都比对应的经典定域键结构式所估计的要低,这个降低的数值称为离域能。

离域  $\pi$  键大部分由经典结构式中有单键和双键交替连接的那一部分原子组成,这些原子基本上在一平面上,这样,它们在同一方向上的  $p$  轨道可以互相重叠成键,使电子的活动区域加大,出现离域效应,降低体系的能量,改变分子的构型和性质。参加形成离域  $\pi$  键轨道上的电子数少于轨道数的二倍,电子在成键轨道上的数目比在反键轨道上的多,分子较为稳定。但要注意,不是满足这样条件的分子都能形成离域  $\pi$  键,例如,与石墨同构的层型 BN,有机物环丁二烯等都没有形成离域  $\pi$  键的实验证据。

由  $n$  个原子提供  $n$  个相互平行的  $p$  轨道和  $m$  个电子形成的离域  $\pi$  键,简记为  $\pi_m^n$ 。为了明显地表达有关离域  $\pi$  键形成的情况,本节将参与形成离域  $\pi$  键的电子用小黑点标出(没有标出全部价电子,只标明参加离域  $\pi$  键的电子)。电子离域的范围用虚线表示出来。

在无机物中,具有离域  $\pi$  键的分子虽然不象有机物那样普遍,

表 2.4.5 若干无机物分子中的离域  $\pi$  键

分子	离域 $\pi$ 键符号	分子构型图	分子	离域 $\pi$ 键符号	分子构型图
$\text{NO}_2$	$\pi_3^2$		$\text{CO}_3^{2-}$	$\pi_4^4$	
$\text{O}_3$	$\pi_3^2$		$\text{NO}_2^-$	$\pi_4^4$	
$\text{CO}_2$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$		$\text{SO}_3$	$\pi_4^4$	
$\text{BeCl}_2$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$		$\text{BF}_3$	$\pi_4^4$	
$\text{HgCl}_2$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$				
$\text{N}_2\text{O}$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$				
$\text{NO}_2^+$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$				
$\text{N}_3^-$	$(\pi_y)_2^2, (\pi_x)_2^2$				

但也常常遇到。通常用经典结构式表示时，出现多重键的那些分子常常形成离域  $\pi$  键。表 2.4.5 列出若干无机物分子中形成离域  $\pi$  键的情况。

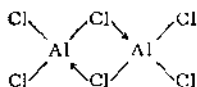
和经典的定域键结构式预言的性质相比，生成离域  $\pi$  键引起分子，的物理和化学性质的改变，常称为离域效应或共轭效应。离域效应使分子能量降低，稳定性增加，键长均匀化，即经典结构式表示的双键要变长，单键要变短。离域效应还会引起分子反应性的变化，如改变分子的酸碱性等。

#### 2.4.4 缺电子多中心键和有关化合物的结构

铍、硼、铝等原子有一种明显接受电子形成四面体构型的倾向，例如，平面构型的  $\text{BF}_3$  很容易与具有孤对电子的原子化合形成

四面体配位化合物， $\begin{matrix} \text{F} \\ \text{F} \end{matrix} \rightarrow \text{B} \leftarrow \text{:NH}_3$ 。有时没有合适的外来原子，

化合物自身也可通过聚合，相互提供具有孤对电子的原子，形成四配位化合物，象  $\text{AlCl}_3$  常以二聚体形式组成具有“氯桥”的结构

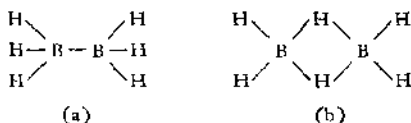


在这里氯原子提供孤对电子形成正常的二电子键。

在硼烷、金属烷基铝化合物以及四氢硼酸盐中，常常由于没有足够的电子使原子间均能形成二电子键，所以出现多中心缺电子键。下面通过硼烷、金属烷基铝等的结构介绍缺电子多中心键。

### 1. 硼烷的结构

关于  $\text{B}_2\text{H}_6$  的结构，曾在两种主要的结构模型中争论：(a) 乙烷式，(b) 桥式



乙烷式的结构和  $\text{C}_2\text{H}_6$  相似，桥式结构和  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  相似，乙烷式结构中共有七个共价单键，需要 14 个价电子，但事实上在  $\text{B}_2\text{H}_6$  中只有 12 个价电子，而且二硼烷的化学性质和物理性质和乙烷式结构不符合。桥式结构不好理解为什么一价氢原子能形成两个共价键。

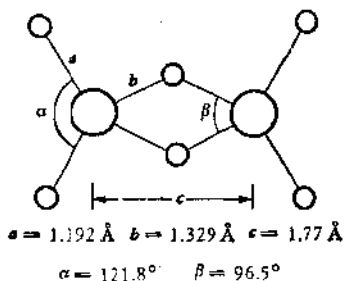


图 2.4.4  $\text{B}_2\text{H}_6$  的分子结构

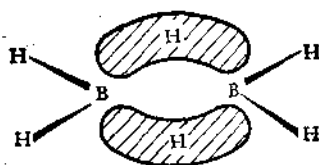

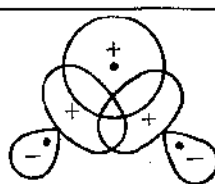

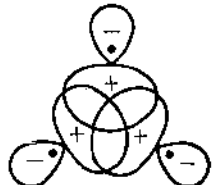

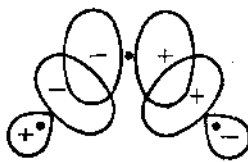
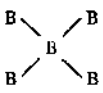
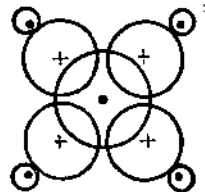


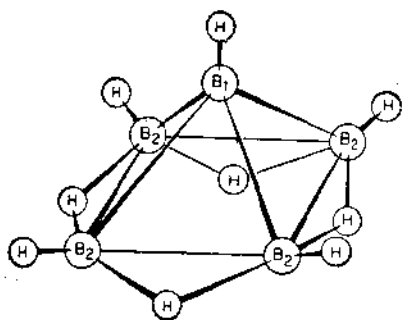
图 2.4.5  $\text{B}_2\text{H}_6$  中 B-H-B 三中心键的结构

利用电子衍射和X射线衍射分别测定气体和晶体中二硼烷的结构,证实  $B_2H_6$  是桥式结构,如图 2.4.4 所示. 根据电子衍射数据,结构中 B—H 间有两种键长,成桥的 B—H<sub>b</sub> 为 1.329 Å,两端的 B—H<sub>e</sub> 为 1.192 Å.

怎样理解  $B_2H_6$  的桥键结构? 现在比较普遍接受的观点是形成 B—H—B 三中心键,如图 2.4.5 所示. 硼原子以  $sp^3$  杂化轨道参与成键,每个硼原子的一个  $sp^3$  轨道都和氢原子的  $1s$  轨道重叠,共

表 2.4.6 硼烷中多中心键

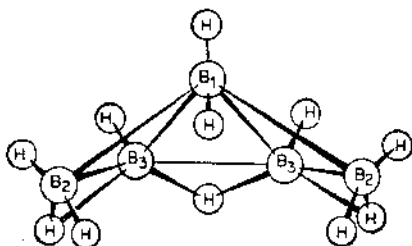
名 称	符 号	重 叠 情 况
三中心二电子氢桥键		
三中心二电子硼键		
三中心二电子硼桥键		
五中心六电子硼键		



$$d(\text{B}_1-\text{B}_2) = 1.69 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_2-\text{B}_2) = 1.80 \text{ \AA}$$

(a)



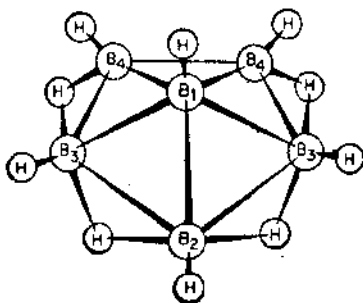
$$d(\text{B}_1-\text{B}_2) = 1.87 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_2-\text{B}_3) = 1.76 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_3-\text{B}_3) = 1.77 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_1-\text{B}_3) = 1.71 \text{ \AA}$$

(b)



$$d(\text{B}_1-\text{B}_2) = 1.74 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_2-\text{B}_3) = 1.79 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_1-\text{B}_3) = 1.75 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_1-\text{B}_4) = 1.80 \text{ \AA}$$

$$d(\text{B}_3-\text{B}_4) = 1.74 \text{ \AA}$$

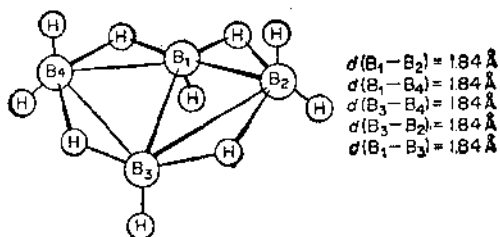
$$d(\text{B}_4-\text{B}_5) = 1.60 \text{ \AA}$$

(c)

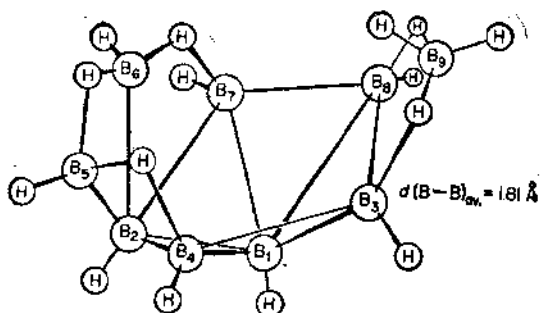
图 2.4.6 若干

(a)  $\text{B}_3\text{H}_3$ , (b)  $\text{B}_3\text{H}_3$ , (c)  $\text{B}_4\text{H}_4$

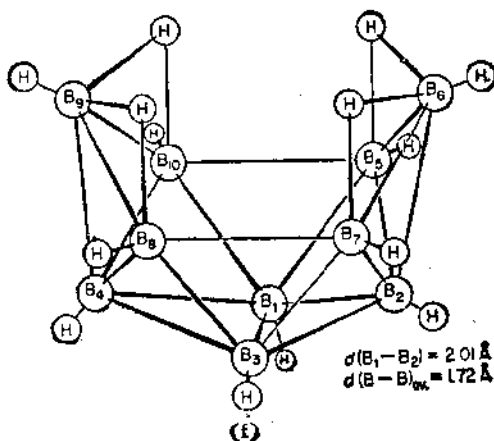




(d)



(e)



(f)

## 硼烷的结构

(d)  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  (e)  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  (f)  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$

同组成 B—H—B 三中心键。在这个三中心键中，只有两个电子，是三中心二电子键，这是缺电子原子的一种特殊的共价结合形式。

除  $B_2H_6$  外，不少硼烷的结构已经测定，图 2.4.6 中示出  $B_3H_9$ 、 $B_4H_{10}$ 、 $B_5H_{10}$ 、 $B_6H_{12}$ 、 $B_{10}H_{14}$  等的结构。

在这些化合物中有三种类型的化学键：(1)正常的共价单键，

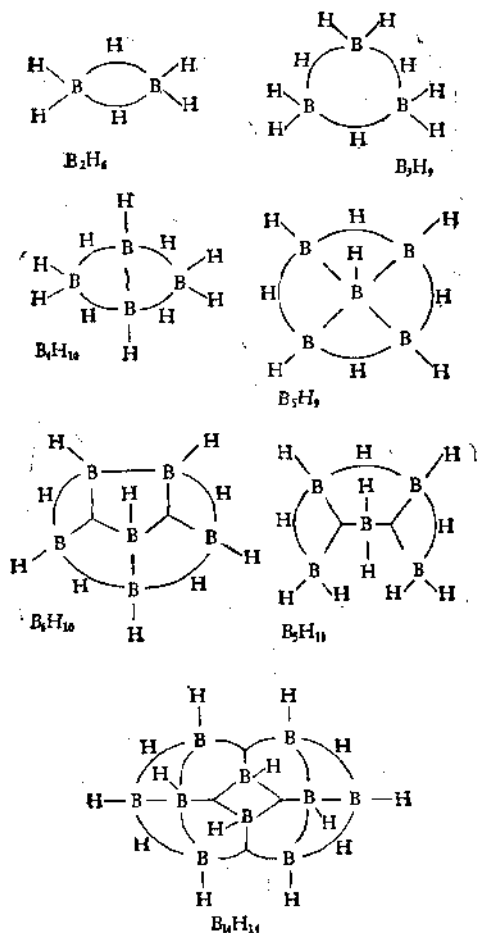
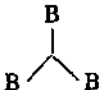
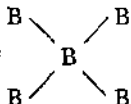


图 2.4.7 若干硼烷的结构式

如 B—H, B—B, (2) B—H—B 桥键, (3) 由两个以上的硼原子组成的多中心键。

由硼原子组成的多中心键有桥式  $\text{B} \overset{\text{B}}{\text{---}} \text{B}$ , 封闭式 

和复杂的  五中心键。这些多中心键中轨道的重叠情况

列于表 2.4.6 中。

复杂的硼烷有多种多中心键, 图 2.4.7 中示出若干硼烷的结构式。从结构式可以了解它们的结构。

以  $\text{B}_5\text{H}_9$  为例, 分子中价电子的总数为  $3 \times 5 + 9 = 24$  个, 这些价电子分配如下: 五个 B—H 键用去 10 个电子, 四个  $\text{B} \overset{\text{H}}{\text{---}} \text{B}$  键用去八个电子, 剩余的六个电子通过五中心六电子硼键将五个硼原子结合在一起。四个底部的硼原子, 用  $sp^3$  杂化轨道, B—H 键用去一个电子和一个  $sp^3$  杂化轨道, 两个 B—H—B 键又用去一个电子和两个  $sp^3$  杂化轨道, 尚余一个电子和一个  $sp^3$  杂化轨道。顶部的硼原子以  $sp$  杂化轨道成键, B—H 键用去一个电子和一个  $sp$  杂化轨道, 剩余两个电子和一个  $sp$  杂化轨道, 它和底部的四个硼原子的  $sp^3$  杂化轨道共同组成五中心六电子键。

硼烷尚可以以离子形式和其它金属离子结合成化合物, 也可以和碳原子一起, 形成碳硼烷, 因此中性硼烷、硼烷离子、碳硼烷可用下一通式表示:



式中硼原子和碳原子组成多面体骨架(或多面体的一部分), 多面体的顶点数是

$$a + p = n$$

而  $q$  个 H 是包含在 B—H—B 键或额外的 B—H<sub>2</sub> 中。骨架上的电子数为  $3a + 2p + q + d = (2n + a + q + d)$  个, 所以骨架上的电子对数为  $\frac{1}{2}(2n + a + q + d)$ , 骨架上硼原子和碳原子的

原子数为  $n$  个。

当  $a + q + d = 2$  化合物为闭合型 (closo)

当  $a + q + d = 4$  化合物为鸟窝型 (nido)

当  $a + q + d = 6$  化合物为蛛网型 (arachno)

当  $a + q + d = 8$  化合物为敞网型 (hypho)

闭合型的硼烷与碳硼烷有:  $B_3C_2H_5$ ,  $B_4CH_5^-$ ,  $B_5H_6^{2-}$ ,  $B_4C_2H_6$ ,  $B_5C_2H_8$ ,  
 $B_{10}H_{10}^-$ ,  $B_{12}H_{12}^-$ ,  $B_{10}C_2H_{12}$ , ...

鸟窝型的硼烷与碳硼烷有:  $B_3C_2H_7$ ,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$ ,  $B_9C_2H_{11}^-$ ,  $B_{10}H_{14}$ ,  
 ...

蛛网型的硼烷与碳硼烷有:  $B_5H_8^-$ ,  $B_4H_{10}$ ,  $B_7C_2H_{13}$ ,  $B_{10}H_{15}$ , ...

敞网型的硼烷与碳硼烷有:  $B_5H_9^-$ ,  $B_8H_{16}$ ,  $B_{10}H_{18}$ , ...

各类型的硼烷都有它的结构特点: 闭合型形成封闭的、完整的多面体, 如  $B_{12}H_{12}^-$  所示。鸟窝型形似鸟窝, 能与金属离子加冠结合, 形成金属碳硼烷。蛛网形状如蛛网, 如  $B_4H_{10}$ ,  $B_{10}H_{15}$ 。

$B_{10}C_2H_{12}$  和  $(B_{10}H_{12})^{2-}$  是等电子体系, 是很稳定的化合物, 由于碳原子所处的位置不同, 有邻位、间位和对位三种形式, 如图 2.4.8 所示。

鸟窝型和蛛网型的碳硼烷, 能以多中心键和金属离子结合成多种形式的化合物。例如,  $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$  离子是鸟窝型的结构, 通常窝的开口面上包含两个碳原子和三个硼原子, 每个原子都有一

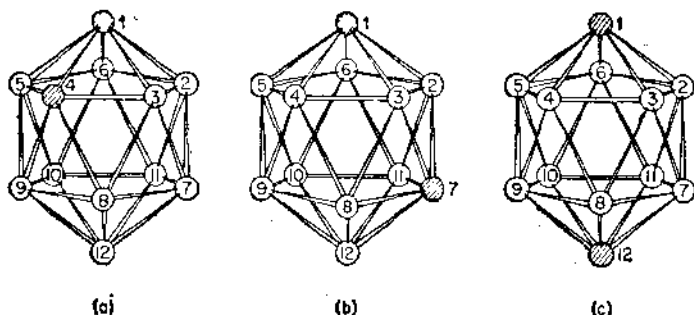


图 2.4.8  $B_{10}C_2H_{12}$  的三种结构形式

(a) 邻位 (b) 间位 (c) 对位

个原子轨道 ( $sp^3$  杂化轨道) 向着中心顶点位置, 如图 2.4.9 所示. 这些轨道作为一个整体共同与金属离子结合成多中心  $\pi$  键, 和二茂铁 (见图 3.2.9) 中的环戊二烯基的作用相似. 这样,  $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$  能与多种金属离子形成多种形式的化合物. 图 2.4.10 示出若干种金属碳硼烷的结构. 图中 (a) 表示  $(B_9C_2H_{11})_2$ ,  $Fe^- (B_9C_2H_{11})_2$ ,  $Co^-$  和  $(B_9C_2H_{11})_2Ni^{2-}$  等的结构, (b) 表示  $(C_3H_3)Fe(B_9C_2H_{11})$  的结构, (c) 表示  $(B_9C_2H_{11})Mn(CO)_5$  等的结构.

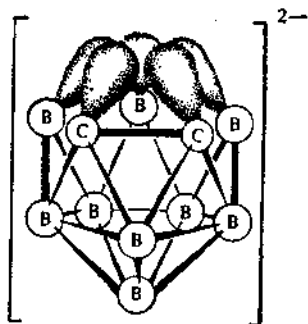


图 2.4.9  $[B_9C_2H_{11}]^{2-}$  离子的结构

## 2. 金属烷基化合物的结构

碱金属、碱土金属和硼族元素能和烷基结合形成化合物, 这些化合物常能进一步通过多中心键结合. 下面以几个实例进行讨论.

### (1) $Al(CH_3)_3$

B, Al, Ga, In, Tl 均可和甲基形成三甲基化合物  $M(CH_3)_3$ . 气相时以单体存在. M—C 间的距离如下:

化合物	B	Al	Ga	In	Tl
M—C (Å)	1.58	1.96	1.97	2.16	2.22

固相中,  $B(CH_3)_3$  是单体,  $Al(CH_3)_3$  是以二聚体形式存在,  $In(CH_3)_3$  和  $Tl(CH_3)_3$  是以多聚体形式存在. 二聚体的  $Al_2(CH_3)_6$  的结构和  $Al_2Cl_6$  很相似, 它是通过  $CH_3$  的桥键结合而成的, 即利用  $CH_3$  中碳原子的  $sp^3$  杂化轨道和两个铝原子的  $sp^3$  杂化轨道重叠结合在一起, 形成三中心二电子桥键, 如图 2.4.11 所示, 图 (a) 表示两个  $Al(CH_3)_3$  分子聚合形成  $Al_2(CH_3)_6$  的结构情况, 图 (b) 表示轨道的重叠. 若将端基的  $CH_3$  中的碳原子用  $C_e$  表示, 桥键  $CH_3$  中的碳原子用  $C_b$  表示. 由图可见, Al— $C_b$  键长为 2.14 Å,

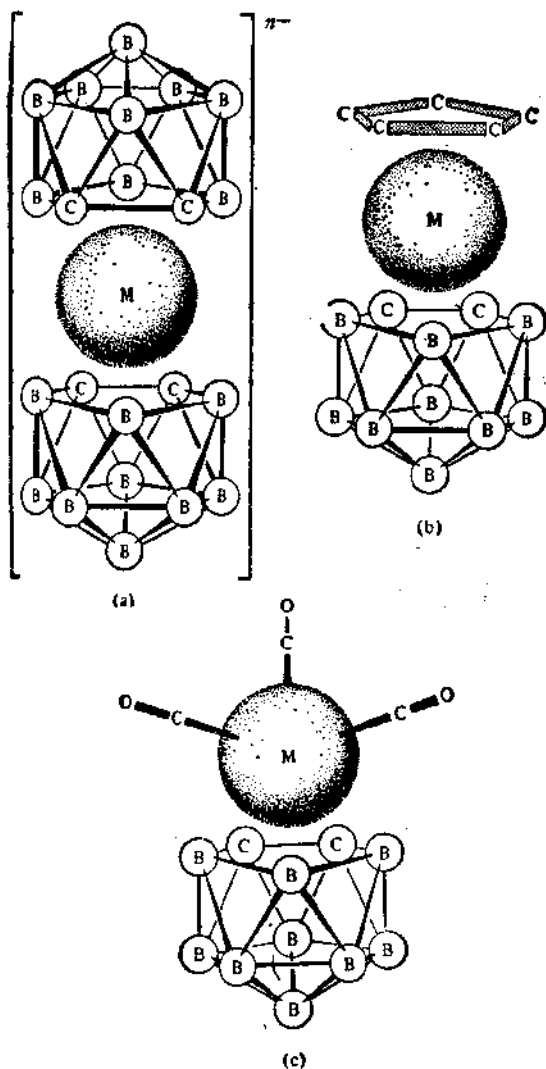


图 2.4.10 若干种金属硼烷的结构

Al—C<sub>i</sub> 键长为 1.97 Å,  $\angle \text{Al}-\text{C}-\text{Al}' = 75^\circ$ ,  $\angle \text{C}_i-\text{Al}-\text{C}_i = 123^\circ$ , 中间成桥的  $\angle \text{Al}-\text{C}-\text{Al}$  键角较小, 轨道重叠得多, 形成的键较强。

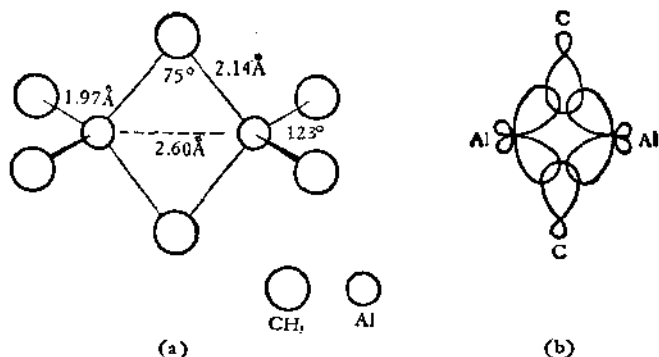
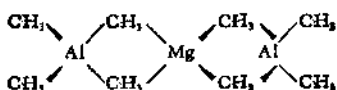


图 2.4.11  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_4$  的结构(图中的键长单位为  $\text{Å}$ )

在化合物  $\text{MgAl}_2(\text{CH}_3)_4$  分子中, 镁原子以  $sp^3$  杂化轨道和两个铝原子形成四个  $\text{CH}_3$  桥键, 如下式所示的结构:



$\text{Mg}-\text{C} = 2.20 \text{ Å}$ ,  $\text{Al}-\text{C}_\mu = 2.10 \text{ Å}$ .

(2)  $(\text{CH}_3\text{Li})_4$

四聚烷基锂的结构如图 2.4.12 所示, 锂原子在四面体的四个顶点上, 相互间距离为  $2.68 \text{ Å}$ 。每一甲基对称地和三个锂原子通过桥键结合,  $\text{C}-\text{Li}$  距离为  $2.31 \text{ Å}$ , 形成四中心键。

(3)  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$

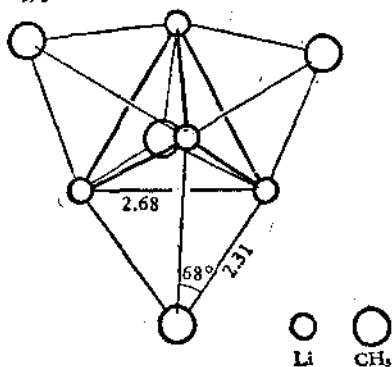
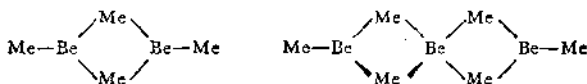


图 2.4.12  $(\text{LiCH}_3)_4$  的结构(图中的键长单位为  $\text{Å}$ )

固态的  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  为多聚的结构, 形成无限长链, 如下式所示 ( $\text{CH}_3$  以  $\text{Me}$  表示).



气相的  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$  主要以二聚体形式存在, 也有少量单体和三聚体. 二聚体和三聚体的结构如下:



### 3. 四氢硼酸盐的结构

硼烷酸离子  $\text{BH}_4^-$  与  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$  是等电子体系, 具有四面体构型. 将二硼烷和金属有机化合物作用, 可制得四氢硼酸盐  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ , 其中有些化合物具有多中心键的结构.

$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  和  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  均具有很高的挥发性, 是共价分子型化合物, 在这两化合物的结构中, 均有  $\text{M}-\text{H}-\text{B}$  桥键存在, 但  $[\text{BH}_4]^-$  与金属的结合形式并不相同.

$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  分子结构如图 2.4.13 所示, 铍原子和硼原子排列成三角形. 铍原子和硼原子之间通过一个  $\text{Be}-\text{H}-\text{B}$  桥键连接,  $\text{Be} \cdots \text{B}$  之间的距离为  $1.85 \text{ \AA}$ , B 和 B 之间通过两个  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$  桥键连接,  $\text{B} \cdots \text{B}$  之间的距离为  $1.74 \text{ \AA}$ ,  $\text{B}-\text{H}_b$ ,  $1.30 \text{ \AA}$ ,  $\text{B}-\text{H}_t$ ,  $1.15 \text{ \AA}$ .

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  中每个  $[\text{BH}_4]^-$  均通过 B 桥键和 Al 结合,

每个铝原子周围有六个氢原子, 它们大体上作三方棱柱体方式排

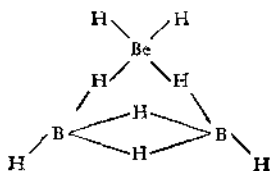


图 2.4.13  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  的结构



列,  $B-H_b$ ,  $1.28 \text{ \AA}$ ,  $Al-H$ ,  $1.80 \text{ \AA}$ ,  $Al-B$ ,  $2.14 \text{ \AA}$ , 图 2.4.14 示出  $Al(BH_4)_3$  的结构。

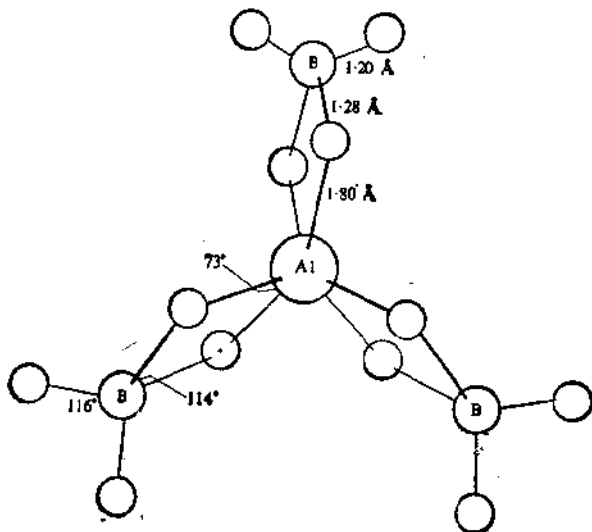


图 2.4.14  $Al(BH_4)_3$  的结构

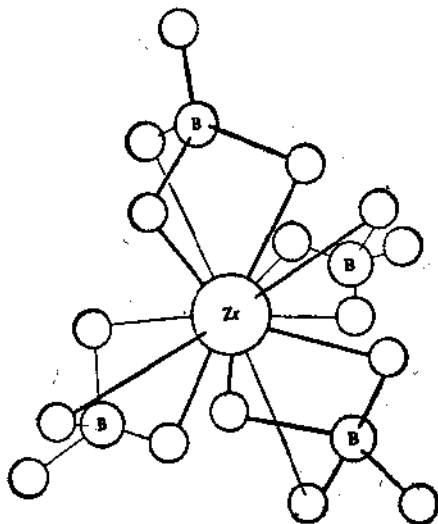
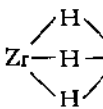


图 2.4.15  $Zr(BH_4)_4$  的结构

Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 中, 锆原子周围有 12 个氢原子, 它的结构可以看作

4 个 [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 沿四面体方向和锆原子配位, 出现  形式的氢桥, Zr—B 2.34 Å, B—H<sub>t</sub>, 1.20 Å, 其结构如图 2.4.15 所示.

## 2.5 共价键的键长和键能

化学键的强弱可以通过键长 ( $d$ )、键能 ( $E$ )、键解离能 ( $D$ ) 以及键的力常数 ( $k$ ) 等数据表示. 通过这些数据了解化学键的性质, 进一步认识分子的结构.

### 2.5.1 共价键的键长和原子的共价半径

通过衍射、光谱等实验, 已测定大量分子立体构型的数据, 获得许多分子中成键原子间的距离. 由实验结果得知在不同分子中, 两原子间形成相同类型的化学键时, 键长相近, 即共价键键长有一定守恒性. 例如在表 2.5.1 中列出 10 个化合物的 Si—Cl 键键长的实验测定数据. 由这些数据可得 Si—Cl 键键长的平均值为 2.02 Å. 在不同的化合物中, Si—Cl 键键长和平均值的偏差不大于 0.03 Å, 说明键长有一定守恒性.

仿照上述方法, 测定各种共价化合物的键长, 求出它们的平均值, 即得共价键键长数据. 表 2.5.2 列出非金属元素的共价单键的键长数据.

根据键长数据可以获得原子的共价半径. 例如, 实验测定

表 2.5.1 若干化合物中 Si—Cl 键键长

化 合 物	Si—Cl 键长 (Å)	化 合 物	Si—Cl 键长 (Å)
SiCl <sub>4</sub>	2.00	SiCl <sub>4</sub>	2.01
SiClH <sub>3</sub>	2.05	Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	2.01
SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.02	SiCl <sub>2</sub> O	2.02
SiCl <sub>3</sub> H	2.02	Cl <sub>3</sub> CSiCl <sub>3</sub>	2.01
SiCl <sub>3</sub> SH	2.02	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	2.00

表 2.5.2 非金属元素的共价单键键长 $D(\text{Å})$ 

	As	B	Br	C	Cl	F	Ge	H	I	N	O	P	S	Sb	Se	Si	Su	Te
As	2.44																	
B	—	1.72																
Br	2.33	1.93	2.28															
C	1.96	1.56	1.94	1.54														
Cl	2.16	(1.74)	2.14	1.77	1.99													
F	1.71	1.42	1.76	1.35	1.63	[1.42]												
Ge	—	—	2.30	1.94	2.08	1.68	2.44											
H	1.52	1.12	1.41	1.09	1.27	0.92	1.53	0.74										
I	2.54	—	—	2.14	2.32	—	—	1.61	2.67									
N	—	(1.42)	[2.14]	1.47	1.75	1.36	—	1.01	—	[1.45]								
O	1.78	(1.36)	—	1.43	[1.70]	[1.42]	—	0.96	—	[1.41]	[1.48]							
P	—	—	—	1.84	2.01	1.52	—	1.44	—	—	1.66	2.24						
S	2.24	—	2.27	1.82	2.03	1.53	—	1.34	—	1.67	1.5	1.86	2.05					
Sb	—	—	2.51	2.20	2.32	—	—	1.71	—	—	—	—	—	2.80				
Se	—	—	—	1.98	—	—	—	1.46	—	—	—	2.24	—	—	2.32			
Si	—	—	2.16	1.87	2.02	1.56	—	1.48	2.44	1.74	1.63	—	2.15	—	—	2.34		
Su	—	—	2.46	2.15	2.33	—	—	1.70	2.69	—	2.05	—	—	—	—	—	2.81	
Te	—	—	2.51	—	2.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.86

1) 表中( )内的数值可能因孤对电子的排序或超共轭效应而偏长, [ ]内的数值可能因有复键而偏短。表中数据引自本章参考书目 [11]。

C—C 共价单键的键长为 1.54 Å，取其值的一半即可当作碳原子的共价半径。这样，碳原子的共价单键半径为 0.77 Å。同理，氯原子的共价单键半径可由 Cl—Cl 键键长测得，其值为 0.99 Å。兹将原子的共价半径数据列于表 2.5.3 中。

利用表 2.5.3 中的数值，可从两个成键原子的共价半径计算出键长数据。例如，C—Cl 键键长为  $0.77 + 0.99 = 1.76$  Å，在 CCl<sub>4</sub> 分子中，实验测定的 C—Cl 键键长为 1.77 Å，与计算值符合得很好。

利用原子共价半径计算键长时，应考虑下面两种情况：

(1) 异核原子间键长的计算值常常比实验测定值稍大，例如，实验测定 SnCl<sub>4</sub> 中 Sn—Cl 键键长为 2.31 Å，而根据共价半径加和为  $1.41 + 0.99 = 2.40$  Å。这一差异的原因是由于共价半径的理论值是由同核双原子分子中获得，而实际分子中原子间有电负性差，额外增加了吸引力，使键缩短。这时可根据电负性差 ( $\Delta$ )，按下式计算键长：

$$r_{A-B} = r_A + r_B - 0.09\Delta$$

$r_{A-B}$  是计算的键长， $r_A$  和  $r_B$  分别为 A 原子和 B 原子的共价半径，

表 2.5.3 原子的共价半径<sup>[10]</sup>

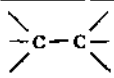
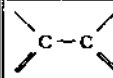
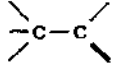
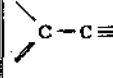
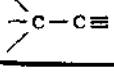
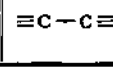
共价单键												
H 0.32												
Li	Be							B	C	N	O	F
1.34	0.90							0.82	0.77	0.75	0.73	0.72
Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl
1.54	1.30							1.18	1.13	1.06	1.02	0.99
K	Ca	Sc	Ti	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
1.96	1.74	1.44	1.36	1.38	1.31	1.26	1.22	1.19	1.16	1.14		
Rb	Sr	Y	Zr	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
2.11	1.92	1.62	1.48	1.53	1.48	1.44	1.41	1.38	1.35	1.33		
Cs	Ba	La	Hf	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
2.25	1.98	1.69	—	1.50	1.49	1.48	1.47	1.46				
共价双键和三键												
B		C		N		O		S		Se		
双键	0.71	0.67		0.62		0.60		0.94		1.07		
三键	0.64	0.60		0.55		0.55		0.87		—		

$\Delta$  是 A 和 B 间的电负性差。

必需强调,由于键型的变异以及各个分子都有它的特殊性,计算的键长仅仅是个近似值。

(2) 当键的性质发生改变,键长也会变化。在表 2.5.1 中所列的 10 个 Si—Cl 键键长均较接近,这是因为在这些化合物中,硅原子都是按同一形式的杂化轨道 ( $sp^3$ ) 和相同的几何构型(四面体)与氯原子成键的,键的性质相同,所以不同化合物中的 Si—Cl 键键长十分接近。若在不同化合物中键的性质发生变化,则键长也会改变,表 2.5.4 列出 C—C 键的杂化形式发生改变,键中  $s$  轨道的成分 ( $s\%$ ) 发生变化时,C—C 键键长也发生变化。

表 2.5.4 在不同碳氢化合物中杂化形式与 C—C 单键键长

键型	杂化形式	$s\%$	C—C 键键长 (Å)	键型	杂化形式	$s\%$	C—C 键键长 (Å)
	$sp^3-sp^3$	25	1.54		$sp^2-sp^2$	33	1.46
	$sp^2-sp^2$	29	1.51		$sp-sp$	40	1.44
	$sp-sp$	33	1.46		$sp-sp$	50	1.37

当键型发生变异,例如,有离域  $\pi$  键或其它复键存在时,就不能再用共价单键半径数据计算键长。反之,根据键长可以了解键型变异情况。

## 2.5.2 共价键键能

按热化学观点,双原子分子 A—B 键的键能是指 1atm, 298K 时,下一反应体系焓的改变量。



所以在 1atm, 298K 时,双原子分子的解离能就是它的键能,可直接从热化学测量中得到。从微观分析,令 A(g) 和 B(g) 相距无限

远时,体系的相对能量为0。当A(g)和B(g)彼此逐渐接近时,体系的能量降低。能量曲线如图2.5.1所示,至平衡距离 $r_e$ 时,体系

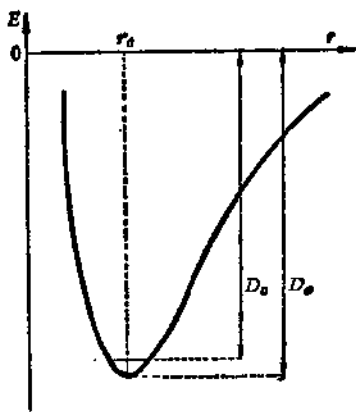


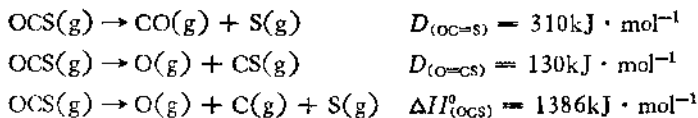
图 2.5.1 双原子分子的能量曲线

能量最低,降低值为 $D_e$ , $D_e$ 为平衡解离能。实验测定的解离能和 $D_e$ 值不同,若以 $D_0$ 表示AB分子基态的能量(即0K时的能量) $D_e$ 和 $D_0$ 之差为体系的零点能,它等于 $\frac{1}{2} h\nu$ ,可由

这个分子的振动频率计算。 $D_0$ 是0K时的解离能,若精确计算298K时的解离能 $D_{298}$ ,还应当考虑温度的微小影响, $D_{298}$ 即为A—B键键能。对于 $H_2$

分子, $D_0 = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\frac{1}{2} h\nu = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_e = 457 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_{298} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表2.5.5列出若干化学键的键能。

对于多原子分子,如果仅仅拆断一个键,使一个分子变成两部分,所需的能量称为键的解离能 $D$ ,它在热化学计算中是一个很有价值的数。但是需要注意,键的解离能( $D$ )并不能代表键的强度,即不能代表键能。因为当分子断开一个键分成两部分时,每一部分都可能键或电子的重排。例如



\*  $H_2$  分子的振动频率  $\nu = 1.25 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ ,  $\frac{1}{2} h\nu = 0.5 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 1.25 \times 10^{14} \times 6.02 \times 10^{23} = 25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  考虑Tk时, $H_2$ 和 $2H$ 的平动和转动能量差为  $\left(2 \times \frac{3}{2} RT - \frac{5}{2} RT\right) = \frac{1}{2} RT$ , 体积膨胀能量差为  $RT$ , 两项共  $\frac{3}{2} RT$  即  $3.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 2.5.5 若干化学键的键能<sup>1)</sup> (kJ·mol<sup>-1</sup>, 25°C)

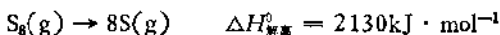
单键:	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Ge	As	Se	Br	Sb	Te	I
H	436															
C	415	331														
N	389	293	159													
O	465	343	201	138												
F	565	486	272	184	155											
Si	320	281	—	368	540	197										
P	318	264	300	352	490	214	214									
S	364	289	247	—	340	226	230	264								
Cl	431	327	201	205	252	360	318	272	243							
Ge	289	243	—	—	465	—	—	—	239	163						
As	247	—	—	—	465	—	—	—	289	—	178					
Se	314	247	—	—	306	—	—	—	251	—	—	193				
Br	368	276	243	—	239	289	272	214	218	276	239	226	193			
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	126		
Te	268	—	—	—	343	—	—	—	—	—	—	—	—	—	138	
I	297	239	201	201	—	214	214	—	209	214	180	—	180	—	—	151

双键和三键: C=C 620 C=N 708 N=N 419 O=O 498 S=O 420 S=C 578  
 C≡C 812 C≡N 879 C≡O 1072 N≡N 945 S=S 423 Se=O 425 Se=C 456

1) 本表数据引自: R. Steudel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter (1977).

$D_{(\text{OC}=\text{S})}$  与  $D_{(\text{O}=\text{CS})}$  之和远比 OCS 分解为组成它的全部原子所需的能量要少。

把一个分子分解为组成它的全部原子时所需要的能量，应该恰好等于这个分子中全部化学键键能的总和。有了这一概念，既可以从解离能计算键能，也可以从键能粗略地计算解离能。例如



由此数据可以计算 S—S 键键能为

$$E_{(\text{S}-\text{S})} = \frac{2130}{8} = 266 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

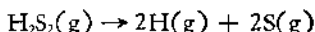
又如  $\text{H}_2\text{S}$  的解离能为



S—H 键键能为

$$E_{\text{S}-\text{H}} = \frac{735}{2} = 367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上述数据就可估计出



的解离能为  $266 + 2 \times 367 = 1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此分子的解离能的实验测定值为  $984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

异核键键能一般大于相应的同核键键能的平均值。Pauling 认为这是由于异核键中有离子键成分，其数值与两原子的电负性值差有关，可表示为

$$E_{\text{A}-\text{B}} = \frac{1}{2} (E_{\text{A}-\text{A}} + E_{\text{B}-\text{B}}) + 96(x_{\text{A}} - x_{\text{B}})^2$$

上式中键能  $E$  用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示，电负性值可查表 1.4.3 中的数据。这一公式是非常粗略的，不过，它对于定性估计反应是放热还是吸热有一定作用。

化学键强度还可用键的伸缩振动的力常数  $k$  表示。力常数正比于恢复到平衡键距的倾向的大小。力常数与振动频率  $\nu$  的关系为



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\mu$  是 A 和 B 两原子的折合质量。若  $\nu$  以  $\text{cm}^{-1}$  为单位,  $k$  为  $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ,  $\mu$  取通常的原子量单位, 则  $\nu^2 = (1.70 \times 10^6) \frac{k}{\mu}$ 。

$$k(\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}) = 0.589 \times 10^{-6} \nu^2 \mu$$

双原子分子仅有一种振动频率, 多原子分子则有好几个振动频率, 从中计算力常数是较复杂的。表 2.5.6 列出若干键的伸缩振动的力常数。

表 2.5.6 若干键的伸缩振动的力常数<sup>[1]</sup>

键	力常数 ( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ )	键	力常数 ( $\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ )
$\text{N} \equiv \text{N}$	22.6	$\text{H}_2\text{P}-\text{H}$	3.2
$\text{C} \equiv \text{O}$	18.7	$\text{K}-\text{H}$	0.53
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	15.7	$\text{Li}-\text{I}$	0.77
$\text{P} \equiv \text{P}$	5.5	$\text{Cl}_2\text{P}-\text{Cl}$	2.1
$\text{As} \equiv \text{As}$	4.0	$\text{Br}_2\text{P}-\text{Br}$	1.6
$\text{O}=\text{O}$	11.4	$\text{H}-\text{F}$	8.8
$\text{H}_3\text{C}=\text{CH}_2$	9.6	$\text{H}-\text{Cl}$	4.8
$\text{OC}=\text{S}$	7.5	$\text{H}-\text{Br}$	3.8
$\text{H}-\text{H}$	5.1	$\text{H}-\text{I}$	2.9
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	5.0	$\text{Na}-\text{Na}$	1.7
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	6.4		

## 2.6 van der Waals 力和分子的大小

分子之间的作用力有 van der Waals 力和氢键力, 后者将在第八章中专题讨论, 本节只讨论 van der Waals 力。人们在研究气体的行为时发现在气相中分子之间存在吸引和排斥的作用, 提出 van der Waals 方程以校正实际气体对理想气体的偏离

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

式中  $\frac{a}{V^2}$  项反映分子之间的吸引力, 它使气体的实际压力降低。  $b$  代表分子碰撞时出现强烈的排斥作用所占的体积。液体和固体中分子的相互作用力也与这种吸引力和排斥力有关, 这种作用力不止一种, 统称为 van der Waals 力, 分子间的这种作用力较弱, 其结合能约在  $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以下。

van der Waals 力的来源主要有三种:

(1) 静电力: 极性分子有永久偶极矩, 偶极矩间产生静电吸引作用, 其平均能量为

$$E_{\text{静}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kTr^6}$$

式中  $\mu_1$  和  $\mu_2$  分别是两个相互作用分子的偶极矩,  $r$  是分子质心间的距离,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度。负值代表能量降低。由此式可见, 分子间静电作用能随分子的偶极矩增大而增大。对于同类分子,  $\mu_1 = \mu_2$ , 静电作用能和偶极矩四次方成正比。

(2) 诱导力: 永久偶极矩将诱导邻近分子使发生电荷位移, 出现诱导偶极矩。永久偶极矩与诱导偶极矩之间存在吸引作用, 此相互作用的能量称为诱导能。偶极矩为  $\mu_1$  的分子 1 与极化率为  $\alpha_2$  的分子 2 之间的平均诱导能为

$$E_{\text{诱}} = -\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{r^6}$$

(3) 色散力: 非极性分子有瞬间的偶极矩。瞬间偶极矩将在邻近分子中诱导出一个偶极矩, 瞬间偶极矩与诱导偶极矩间的相互作用力叫做色散力。这种相互作用的能量叫做色散能。London 推出两个分子之间色散能的近似表达式为

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left( \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right)$$

式中  $I_1$  和  $I_2$  是两个相互作用分子的电离能,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  是它们的极化率。

静电力和诱导力只存在于极性分子, 色散力则不管是极性分

子或非极性分子都存在。这些作用力不仅存在于不同分子间，而且还存在于同一分子内的不同原子或基团之间。实验表明一般分子之间的这三种作用力，色散力是主要的。现将于在 25°C 时，一些纯化合物中分子间作用能的贡献列于表 2.6.1 中。

由表 2.6.1 可见，除个别极性很高的分子外（如 H<sub>2</sub>O），E<sub>色</sub> 是主要的，而 E<sub>静</sub> 都较小。E<sub>色</sub> 由分子的极化率 (α) 决定，而 α 随分子中电子数的增加而增加，例如，卤素的 α 值如下所示：

分子:	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
α(Å <sup>3</sup> ):	1.3	4.6	6.7	10.2

表 2.6.1 一些纯化合物分子间作用能的贡献<sup>1)</sup> (25°C)

分 子	极化率 (cm <sup>3</sup> ×10 <sup>24</sup> )	偶极矩 (D)	电离能 (eV)	作用能 (ergs × 10 <sup>12</sup> )		
				-E <sub>静</sub>	-E <sub>静</sub>	-E <sub>色</sub>
He	0.205	0	24.5	0	0	1.49
Ne	0.39	0	25.7	0	0	7.97
Ar	1.63	0	17.5	0	0	69.5
Kr	2.46	0	14.7	0	0	129
Xe	4.0	0	12.2	0	0	273
H <sub>2</sub>	0.81	0	14.5	0	0	11.4
N <sub>2</sub>	1.74	0	15.8	0	0	57.2
O <sub>2</sub>	1.57	0	13.6	0	0	39.8
Cl <sub>2</sub>	4.60	0	12.7	0	0	321
CO	1.99	0.1	14.3	0.003	0.157	67.5
HCl	2.63	1.03	13.4	18.6	5.4	111
HBr	3.58	0.78	12.1	6.2	4.05	185
HI	5.4	0.38	10.5	0.35	1.68	370
NH <sub>3</sub>	2.24	1.5	11.7	84	10	70
H <sub>2</sub> O	1.48	1.84	18	190	10	47

1) 本表数据引自: W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", P. 516, Academic Press (1957).

所以随 α 的增加，分子间作用力增加。室温下，F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 是气体，Br<sub>2</sub> 是液体，I<sub>2</sub> 是固体。

分子间相距较远时，吸引力较明显，而当分子靠近时，就会出

现很强的排斥力,排斥力的根源主要是电子间的 Pauli 排斥力,这种短程排斥力的作用能可以近似表达为

$$E_{\text{排斥}} = \frac{A}{r^n}$$

$A$  是一个正值的常数,  $n$  是约为 8—18 的数值,分子间相互作用的势能可表达为

$$E = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6}$$

当分子相互接近时,吸引和排斥达成平衡,分子间保持一定的接触距离。在液体和固体中,每个分子占据一定的体积。van der Waals 半径就是分子间以 van der Waals 力结合时,不同分子相互接触的原子表现出来的半径。例如,  $\text{Cl}_2$  晶体或其它含氯的分子组成的晶体中,相邻两个分子的相互接触的两个氯原子间的距离约为  $3.6 \text{ \AA}$ ,它的一半  $1.8 \text{ \AA}$  就是氯原子的 van der Waals 半径。表 2.6.2 列出若干原子的 van der Waals 半径值。

表 2.6.2 若干原子的 van der Waals 半径 ( $\text{\AA}$ )

H	C	N	P	As	Sb	O	S	Se	Te
1.2	1.72	1.5	1.9	2.0	2.2	1.4	1.85	2.00	2.20
F	Cl	Br	I	He	Ne	Ar	Kr	Xe	$\text{CH}_3$
1.35	1.80	1.95	2.15	1.40	1.54	1.92	1.93	2.18	2.0

对于卤素 X 和 O, S, Se, Te 等原子的 van der Waals 半径,分别和它们相应的一价负离子  $\text{X}^-$  和二价负离子  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$  等的半径大致相当。例如, Cl 的 van der Waals 半径为  $1.80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}^-$  的离子半径为  $1.81 \text{ \AA}$ 。O 的 van der Waals 半径为  $1.40 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}^{2-}$  的离子半径也为  $1.40 \text{ \AA}$ 。这是由于在离子晶体中,  $\text{Cl}^-$  离子间的接触距离与含氯分子中 Cl 在非键方向电子云分布的状况相似。由于 van der Waals 力比化学键弱得多,所以 van der Waals 半径比原子共价半径大,而 van der Waals 半径的变动范围也大。不同的作者还提出另外一些 van der Waals 半径数值,如 Baur\* 认为

\* W. H. Baur, *Acta Cryst.*, B28, 1456 (1972).

H的 van der Waals 半径为 $1.0 \text{ \AA}$ ，Bondi\* 从另一角度推引出数值上略有差异的若干原子的 van der Waals 半径。

利用 van der Waals 半径数据，加上共价半径和键角数据，可以知道分子的立体构型和分子的大小及形状，并可以搭出分子的立体模型。图 2.6.1 示出一些分子的大小和形状，图 2.6.1 中所示球的半径表示原子的 van der Waals 半径。

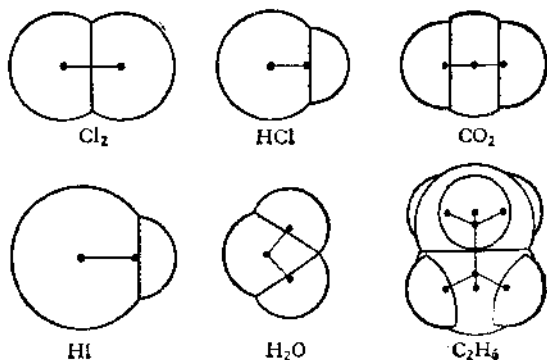


图 2.6.1 分子的大小和形状

分子的大小和形状，对于研究分子的性能、分子堆积成晶体的方式、分子中基团间的空间阻碍效应以及某种孔径的分子筛所能吸附的分子的大小等问题，均有一定的帮助。

### 参 考 书 目

- [1] J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973).
- [2] E. Cartmell, G. W. A. Fowles, "Valency and Molecular Structure", 4th ed., Butterworths (1977).
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", Wiley (1976).
- [5] C. A. Coulson, "Valence", 2nd ed., Oxford University Press (1961).  
中译本：陆浩等译，«原子价»，科学出版社 (1966)。

\* A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).

- [6] T. L. Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", 2nd ed., Butterworths (1958).
- [7] H. J. Emeléus, J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold (1962).
- [8] R. J. Gillespie, "Molecular Geometry", Van Nostrand Reinhold (1972).
- [9] H. B. Gray, "Chemical Bonds", Benjamin (1973).
- [10] R. B. Heslop, K. Jones, "Inorganic Chemistry", Elsevier (1976).
- [11] W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill (1976).
- [12] J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", Dekker (1973).
- [13] K. M. Mackay, R. Ann Mackay, "Introduction to Modern Inorganic Chemistry", 2nd ed., International Textbook Co. (1976).
- [14] J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, "Valence Theory", 2nd ed., Wiley (1970). 中译本: 文振翼、姚惟善等译,《原子价理论》,科学出版社(1978).
- [15] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press, (1960). 中译本: 卢嘉锡等译,《化学键的本质》,上海科技出版社(1966).
- [16] K. F. Purcell, J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Saunders (1977).
- [17] R. T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", 2nd ed., Academic Press (1976).
- [18] R. Steudel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter (1977).
- [19] L. E. Sutton (ed.), "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chemical Society (1958).
- [20] K. Wade, "Electron Deficient Compounds", Nelson (1971).
- [21] 徐光宪等著,《物质结构》,人民教育出版社(1959).
- [22] 吉林大学等校编,《物理化学基本原理》下册,人民教育出版社(1976).
- [23] 谢有畅,邵美成,《结构化学》上册,人民教育出版社(1979).

### 31.3 络合物的结构和性质

在络合物中,中心原子M通常是过渡金属元素的原子,具有空的价电子轨道;而配位体L则有一对或一对以上孤对电子。一般情况下,中心原子与配位体通过配键结合而成带电的络合离子,络合离子与荷异性电的离子结合形成的化合物叫做络合物。有时中心原子和配位体直接结合成不带电的中性络合物。

一个络合离子(或分子)中只含一个中心原子的叫做单核络合离子,含两个以上的叫做多核络合离子。在多核络合离子中,若M—M间有键力结合在一起的叫做原子簇化合物。

络合物是金属离子最一般的存在形式。金属离子最常见的化学作用是络合作用,通过络合可改变金属离子原有的性质,以进行沉淀、掩蔽和萃取。络合反应是化工生产中极常见的一类反应,在合成制备、分离提纯、分析化验等过程中,常常是通过生成络合物改变金属离子的性质,以达到多快好省地进行生产或科研的目的。

作为配位体的每个分子或离子,其中至少有一个原子具有一对或一对以上的孤对电子或分子中有 $\pi$ 电子,它们能和金属离子进行络合作用。这种原子处在周期表的右上角,其中最重要的是N和O,其次是C, P, S, F, Cl等。根据配位体所能提供的络合点数目和结构特征,可将配位体分成下列几类:

#### 1. 单齿配位体

在一个配位体分子或离子中,能与金属离子络合的点称为一个络合点,只有一个络合点的配位体叫做单齿配位体,如 $\text{NH}_3$ 。通常单齿配位体与金属离子生成单核络离子。金属离子与配位体络合后,金属离子被掩蔽在络合配位体之中,它的性质会起变化,配位体可起掩蔽作用。络合离子比金属离子大,半径增加,使正、负离子之间静电引力下降,溶解度增大,不易沉淀,例如 $\text{AgCl}$ 能溶于

氨水,生成银氨络离子。

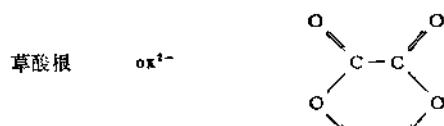
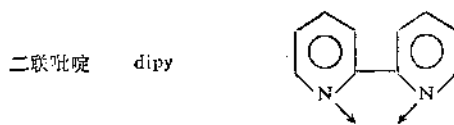
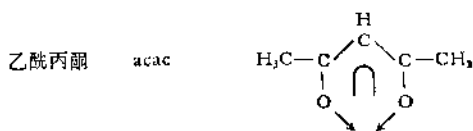
## 2. 非整合多啖配位体

配位体有多个络合点,但由于配位体本身几何形状的限制,同一配位体的几个络合点不能直接与同一个金属离子络合。例如,  $\text{PCl}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  等。一般情况下,每个配位体要和一个以上金属离子络合,而每个金属离子为了满足配位要求,又要与若干个这样的配位体络合,这样形成的多核络合物,往往是不溶性的沉淀,所以非整合多啖配位体在化学中常作沉淀剂。

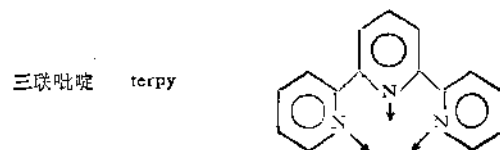
## 3. 整合配位体

一个配位体中的几个络合点能直接和同一个金属离子络合,称为整合配位体。下面列出若干种整合配位体的名称、记号和化学式,式中的箭头表示一个整合点。

二螯配位体:

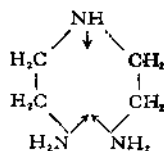


三螯配位体:



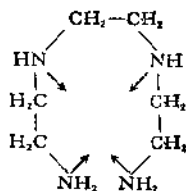


二乙二胺 dien



四螯配位体:

三乙二胺 trien



六螯配位体:

乙二胺四乙酸根 EDTA<sup>4-</sup>

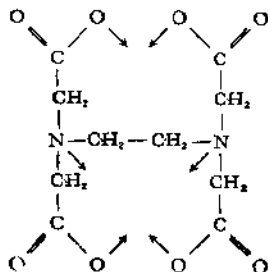


图 3.1.1 示出在  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  络合离子中, 一个 EDTA 螯合配位体和  $\text{Co}^{3+}$  螯合的情况。

不带电的单核螯合分子, 一般在水中的溶解度很小, 但能溶于有机溶剂中, 因此这种配位体在水溶液中是一种沉淀剂, 在有机溶剂中能起萃取络合剂的作用。例如乙酰丙酮铝  $\text{Al}(\text{acac})_3$  是中性分子, 熔点  $192^\circ\text{C}$ , 几乎不溶于水, 但非常容易溶解在许多有机溶剂中。带电的单核螯合离子一般很难从水溶液中沉淀出

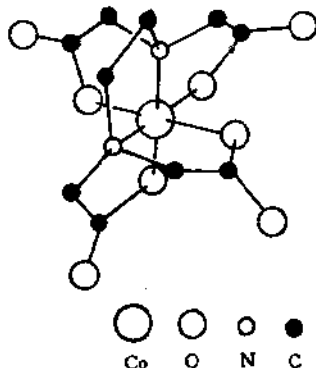


图 3.1.1  $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  螯合离子的结构

来,这种配位体可作掩蔽剂,如酒石酸盐、EDTA 等都是这样的掩蔽剂。

#### 4. $\pi$ 键配位体

含有  $\pi$  键的烯烃、炔烃、芳香烃等类分子也可作为配位体,这类配位体有露在分子外部的成键的  $\pi$  电子和空的反键轨道存在。它们可以和过渡金属结合成络合物。由于石油化工的发展,近二、三十年来,这类络合物的结构和性能,在理论上和实际生产中都引起人们极大的兴趣。例如,烯烃是石油化工中需求量最大的一类原料,常用过渡金属化合物作催化剂进行氧化、加成、聚合等反应,以制取石油化工产品。乙烯 ( $C_2H_4$ )、丁二烯 ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ )、一氧化碳 (CO)、苯 ( $C_6H_6$ )、环戊二烯基 ( $C_5H_5$ ) 等都是  $\pi$  键配位体。

### 3.1 配位场理论

配位场理论是涉及  $d$  轨道及过渡金属化合物的化学键理论。二十多年来在无机化学和结构化学中占有很重要的地位。

过渡金属元素有两个重要特点:(1) 它们的价电子层组态一般是  $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ ,  $d$  轨道的能量很接近于  $s$  轨道的能量,在这些轨道上的电子都能起价电子的作用,使它们的化学性质能表现出多种氧化态;(2) 过渡金属  $d$  电子层没有充满,容易和外来离子或分子结合成络合物。

$d$  轨道具有相同能值(又称简并态)的五种状态  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ , 前三种极大值的分布是占两个坐标轴之间,后两种却不相同,其极大值的分布: $d_{x^2-y^2}$  是处在  $x$  和  $y$  坐标上,而  $d_{z^2}$  是处在  $z$  坐标上,如图 1.2.7 所示。 $d_{z^2}$  的形状虽然特殊,但若把  $d_{z^2}$  当作由  $d_{x^2-x^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  的线性组合得到,就不难理解它和  $d_{x^2-y^2}$  也是一样的。

### 3.1.1 从晶体场理论到配位场理论

根据  $d$  轨道的分布,早在 1929 年 Bethe 首先从静电场出发提出晶体场理论\*,认为配位体接近中心金属离子时,配位体的负电荷与不同轨道上分布的电荷由于方向上的差异,有的所受的排斥力较大,能量上升较多;有的受到较小的排斥,能量上升较少,使原来有相同能值的五个  $d$  轨道发生能级分裂,引起电子排布及其它一系列性质的改变。例如,一个能和六个配位体形成八面体排布的金属离子,在没有配位体时,离子的  $d$  电子可以占据任意一个  $d$  轨道。现在让六个相同配位体沿着  $x, y, z$  坐标接近金属离子,配位体的负电荷就会排斥  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$  轨道的电子,使这两个轨道的能量上升,而夹在两坐标之间的  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  的电子受到较小的排斥。因此在八面体的络合物中,配位体的电场把原来有相同能量的五个  $d$  轨道分裂为两组,一组是两个高能的,叫做  $e_g$  轨道,包括  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$ ,另一组是三个低能的,叫做  $t_{2g}$  轨道,包括  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ 。这两组能级差  $\Delta_o$ ,叫做分裂能。如图 3.1.2 所示。能级差  $\Delta_o$  既与中心离子有关,也与配位体有关。分裂能还给络合物带来额外的稳定能,叫做晶体场稳定化能。用上述这些因素解释络合物中电子的排布、化学键的强度和络合物的性质,以图在理论上给予正确的阐明和概括,这就是晶体场理论。

晶体场理论认为过渡金属离子与四周配位体的结合完全依靠静电作用,即形成类似于晶体中的电价键,不过金属离子仅仅是与周围有限的少数几个配位体相互作用,而不象晶体中那样与周围无限多个的配位体相互作用,这种作用是纯粹的静电排斥和吸引,不交换电子,即不形成任何共价键。这种从静电出发考虑  $d$  轨道能级的分裂,模型简单,图象明确,但有一定局限性。

\* Bethe 从静电场作用出发,认为中心离子的电子层结构在晶体场作用下引起轨道能级的分裂,从而解释了过渡金属化合物晶体的一些性质。但是这理论并没有引起人们足够的重视,直至 1953 年,由于用晶体场理论成功地解释了  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子的光谱特性,这一理论才被用来阐明络合物中化学键的本质。

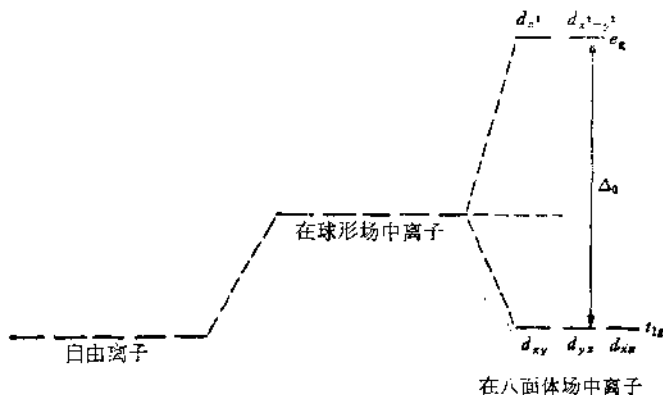


图 3.1.2 在八面体场中  $d$  轨道能级的分裂

配位场理论是在晶体场理论的基础上和分子轨道理论相结合而发展起来的一种理论。它从分子轨道理论的观点来处理，能更完全、更普遍地说明问题，可以把单纯静电的晶体场理论包括在其中，作为一种特殊情况。下面将分成几个问题讨论配位场理论。

### 3.1.2 中心离子 $d$ 轨道能级的分裂

根据分子轨道理论，络合物中的电子也象其它分子中的电子一样，在整个分子范围内运动，由中心离子  $M$  和配位体  $L$  的价电子轨道互相重叠，可得络合物的分子轨道。下面以八面体络合物  $ML_6$  为例进行讨论。

设中心离子  $M$  处在直角坐标系  $X, Y, Z$  的原点，六个配位体位于坐标轴上。中心离子的价电子轨道是  $(n-1)d, ns, np$ ，共九个轨道，这九个轨道可分为两组，一组是可与配位体生成  $\sigma$  轨道，另一组是可与配位体生成  $\pi$  轨道，根据坐标系的选取，这两组轨道分别为

$$\sigma: s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2-y^2}, d_{z^2}$$

$$\pi: d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$$

配位体  $L$  中能与中心离子生成  $\sigma$  键的轨道称为  $\sigma$  轨道，通常是配

位体中孤对电子所处的轨道, 它们的正向都指向中心离子。设  $\sigma_x, \sigma_{-x}, \sigma_y, \sigma_{-y}, \sigma_z, \sigma_{-z}$  分别代表  $X, Y, Z$  轴正反两个方向上的配位体的  $\sigma$  轨道, 这六个轨道按照中心离子的价电子轨道的对称性, 可经过适当的线性组合, 组成  $\sigma$  型的离域分子轨道, 或称为群轨道。

$$(a) \quad \Sigma_u = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

$$(b) \quad \begin{cases} \Sigma_x = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_x + 2\sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} - \sigma_z - \sigma_{-z}) \\ \Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \end{cases}$$

$$(c) \quad \begin{cases} \Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x}) \\ \Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y}) \\ \Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z}) \end{cases}$$

这些群轨道与对称性相同的中心离子的原子轨道组合形成络合物的分子轨道, 如图 3.1.3 所示。

中心离子的  $s$  轨道与群轨道  $\Sigma_u$  组成两个分子轨道, 一个是成键的, 记为  $a_{1g}$ , 一个是反键的, 记为  $a_{1g}^*$ ; 中心离子的  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  分别与配位体的群轨道  $\Sigma_x$  和  $\Sigma_{x^2-y^2}$  各组成两个分子轨道, 一个是成键的, 另一个是反键的, 因为  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  是简并的,  $\Sigma_x$  和  $\Sigma_{x^2-y^2}$  也是简并的, 所组成的分子轨道是二重简并的, 其成键轨道记为  $e_g$ , 反键轨道记为  $e_g^*$ ;  $p_x, p_y, p_z$  是简并的,  $\Sigma_x, \Sigma_y, \Sigma_z$  也是简并的, 因此也可组成三重简并的分子轨道, 成键的记为  $t_{1g}$ , 反键的记为  $t_{1g}^*$ , 图 3.1.3 所示的是这些轨道中的成键分子轨道。这六个成键轨道以及其余的六个反键轨道和三个  $t_{2g}$  轨道等的能级相关图, 示意于图 3.1.4 中。三个  $t_{2g}$  轨道即  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  轨道, 因为极大值方向正好和六个配位体的  $\sigma$  轨道错开, 基本上不受影响, 仍保持  $d$  轨道原来的能级, 是非键轨道。

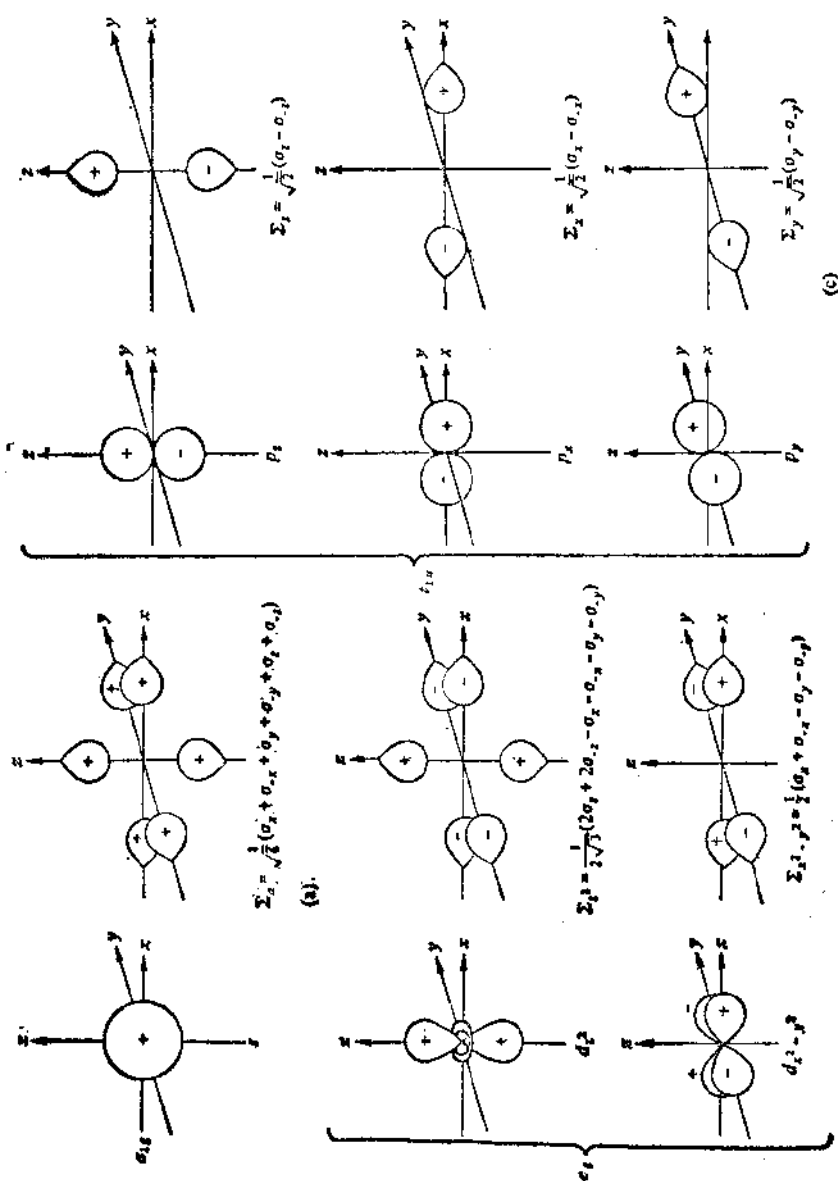


图 3.1.4 中分子轨道的符号来自群论,其意义如下:小写字母  $a, b, e, t$  表示单电子波函数,它们系按对称性分别用以表示简并

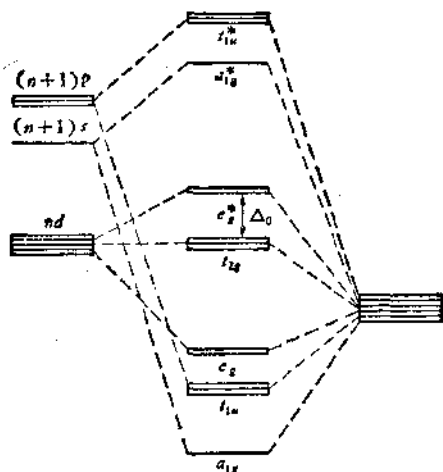


图 3.1.4 八面体络合物分子轨道能级图  
(定性的示意图)

态的数目(或为特征标中不可约表示的维数),  $a, b$  为非简并态,即单态,  $a$  表示绕  $n$  重轴转  $\frac{2\pi}{n}$  角度波函数不变号,  $b$  表示波函数变号,  $e$  和  $t$  分别表示二重简并态和三重简并态,  $g$  表示波函数为中心对称的(gerade),  $u$  表示波函数为中心反对称的(ungerade). 下标 1, 2 通常用以标记对镜面对称性的差别,例如  $C_2$  点群,对  $\sigma_v(xz)$  对称以“1”表示,反对称以“2”表示.“\*”表示反键轨道.

根据分子轨道理论,当一个分子轨道的能级,接近于用来建立它的原来两方轨道中一方的能级时,这个分子轨道的性质就和接近它的那个轨道相似.图中配位体的  $\sigma$  轨道能级比中心离子的  $d$  轨道能级低,生成的六个成键轨道比配位体孤对电子的  $\sigma$  轨道能量低,因而六个配位体的12个孤对电子将进入这些成键轨道中,相当于生成共价配键.中心离子的  $d$  电子将安排在  $t_{2g}$  和  $e_g^*$  轨道中.这里的  $e_g^*$  轨道虽然是离域分子轨道,但它比较接近  $d$  轨道

( $d_{x^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) 有较多的  $d$  轨道成分。这样, 三个非键轨道  $t_{2g}$  与两个反键轨道  $e_g^*$  所形成的五个轨道, 提供安排中心金属离子的  $d$  电子, 把五个轨道分成两组: 三个低的  $t_{2g}$ , 两个高的  $e_g^*$ 。  $e_g^*$  和  $t_{2g}$

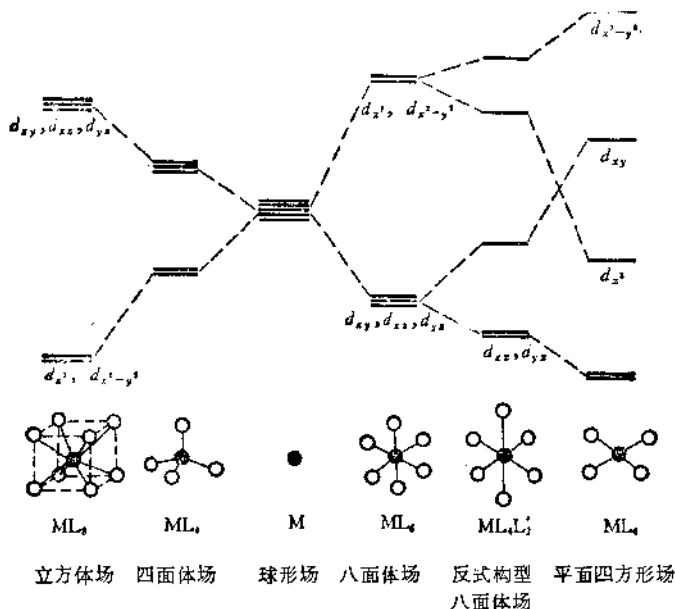


图 3.1.5 各种配位场条件下, 金属  $d$  轨道能级的分裂情况

表 3.1.1 各种对称性场中  $d$  轨道能级的分裂 ( $\Delta_0$ )<sup>(1)</sup>

配位数	场对称性	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$	$d_{xy}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$	注
2	直线形	-0.628	1.028	-0.628	0.114	0.114	键沿 $z$ 轴
3	正三角形	0.546	-0.321	0.546	-0.386	-0.386	键在 $xy$ 平面
4	正四面体形	-0.267	-0.267	0.178	0.178	0.178	—
4	平面正方形	1.228	-0.428	0.228	-0.514	-0.514	键在 $xy$ 平面
6	正八面体形	0.600	0.600	-0.400	-0.400	-0.400	—
5	三角双锥形	-0.082	0.707	-0.082	-0.272	-0.272	} 锥底在 $xy$ 平面
5	四方锥形	0.914	0.086	-0.086	-0.457	-0.457	
7	五角双锥形	0.282	0.493	0.282	-0.528	-0.528	

1) 表中数据引自: J. J. Zuckerman, *J. Chem. Educ.*, **42**, 315(1965);  
R. Krishnamurthy and W. Schaap, *J. Chem. Educ.*, **46**, 799 (1969).



间的分裂能  $\Delta_o$  和晶体场理论中  $e_g$  和  $t_{2g}$  间的  $\Delta_o$  相当。

对于其它配位体场，五个  $d$  轨道能级的分裂情况，示意于图 3.1.5 中，而能级分裂的相对大小数值，列于表 3.1.1 中，其中以正八面体场的分裂能  $\Delta_o$  为 1，取球形场离子未分裂的  $d$  轨道的能量作为相对的零点，轨道能级升高取正值，降低取负值。

若配位体除  $\sigma$  轨道外，还具有  $\pi$  轨道，如  $\text{CN}^-$ ， $\text{Cl}^-$  作为配位体，则  $\pi$  轨道可以和  $t_{2g}$  轨道结合成键。图 3.1.6 (a) 表示  $\text{CN}^-$  的成键  $\pi$  轨道和反键  $\pi^*$  轨道，(b) 表示  $\text{CN}^-$  的成键  $\pi$  轨道和 M 中  $t_{2g}$  轨道(如  $d_{xy}$ ) 结合的情况，(c) 表示  $\text{CN}^-$  的反键  $\pi^*$  轨道和 M 中  $t_{2g}$  轨道结合的情况。图 3.1.7 示出  $\text{Cl}^-$  的  $p$  轨道和 M 的  $d$  轨道结合的情况。 $\pi$  键的结合效应对  $\Delta_o$  有重大影响，这可分两种情况讨论：

1. L 的  $\pi$  轨道比中心离子的  $t_{2g}$  轨道的能量高，而且是空的(如  $\text{CN}^-$  的  $\pi^*$  轨道)，这时组成的络合物分子轨道的  $\Delta_o$  增加。如

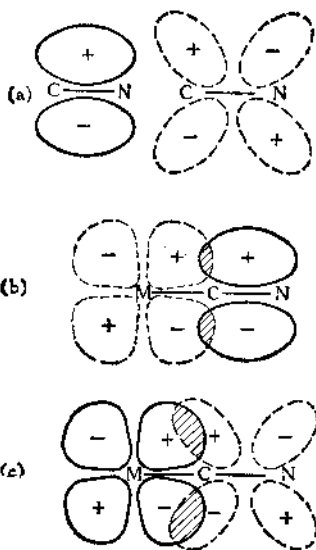


图 3.1.6 中心离子 M 的  $t_{2g}$  轨道和  $\text{CN}^-$  组成的  $\pi$  键

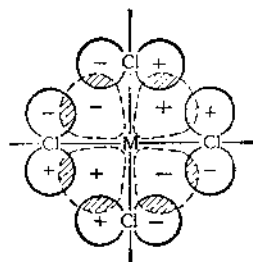


图 3.1.7 中心离子 M 的  $d$  轨道和  $\text{Cl}^-$  组成的  $\pi$  键

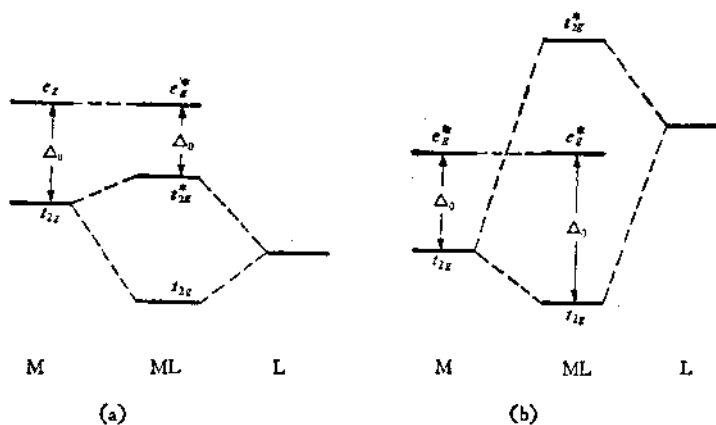


图 3.1.8 络合物分子轨道能级的  $\Delta_0$  受  $\pi$  键形成的影响

表 3.1.2 一些八面体络合物的  $\Delta_0$  值(单位  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>

$d$ 电子层	中心离子	配 位 体				
		$6\text{Br}^-$	$6\text{Cl}^-$	$6\text{H}_2\text{O}$	$6\text{NH}_3$	$6\text{CN}^-$
$3d^1$	$\text{Ti}^{3+}$			20300		
$3d^2$	$\text{V}^{3+}$			17700		
$3d^3$	$\text{V}^{2+}$			12600		
	$\text{Cr}^{3+}$		13200	17400	21600	26300
$4d^3$	$\text{Mo}^{3+}$		19200			
$3d^4$	$\text{Cr}^{2+}$			13900		
	$\text{Mn}^{2+}$			21000		
$3d^5$	$\text{Mn}^{2+}$			7800		
	$\text{Fe}^{3+}$			13700		35000
$3d^6$	$\text{Fe}^{2+}$			10400		33000
	$\text{Co}^{3+}$			18600	23000	34000
$4d^6$	$\text{Rh}^{3+}$	18900	20300	27000	33900	44000
$5d^6$	$\text{Ir}^{3+}$	23100	24900		40000	
	$\text{Pt}^{4+}$	24000	29000			
$3d^7$	$\text{Co}^{2+}$			9300	10100	
$3d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	7000	7300	8500	10800	
$3d^9$	$\text{Cu}^{2+}$			12600	15100	

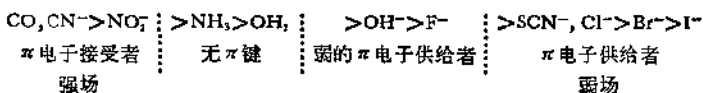
图 3.1.8(b) 所示。

2. 当配位体的  $\pi$  轨道的能级比中心离子 M 的  $t_{2g}$  轨道的能量低, 而且是充满电子的, 如  $\text{Cl}^-$ , 则这时  $\Delta_0$  缩小, 如图 3.1.8 (a) 所示。

对于各种配位体的八面体场的分裂能  $\Delta_0$ , 其实验测定值可归纳于表 3.1.2。

由上述数据可见, 影响  $\Delta_0$  值的因素有:

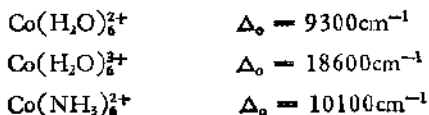
1. 配位体的性质。这是最重要的影响因素, 对于同一中心离子, 不同配位体的  $\Delta_0$  值的大小, 可依照下列顺序排列, 这个顺序又称为光谱化学序列, 它标志  $\Delta_0$  值的大小顺序:



由上述顺序可见,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$  等配位体是强场配位体,  $\Delta_0$  值约在  $30000-50000\text{cm}^{-1}$  之间。这种双原子分子的配位体, 有如图 3.1.6 中所示的两种  $\pi$  结合型式: (1)  $\pi \rightarrow d(\pi)$ , 即  $\text{L} \rightarrow \text{M}$ , L 上的  $\pi$  电子供给 M 中的  $d$  轨道; (2)  $d(\pi) \rightarrow \pi^*$ , 即  $\text{M} \rightarrow \text{L}$ , M 中  $t_{2g}$  轨道上充满的电子供给配位体的空的反键轨道。这两种结合相互促进, 降低轨道能量, 使  $\Delta_0$  增加。所以  $\text{CN}^-$  等有较大的  $\Delta_0$  值。如图 3.1.8(b) 所示。

卤素离子的  $p$  轨道的能量比中心离子的  $t_{2g}$  轨道的能量低, 而且是充满电子的, 当如图 3.1.7 那样组成分子轨道时, 原来  $d(t_{2g})$  轨道的电子就转入络合物的反键分子轨道  $t_{2g}^*$ , 能量升高,  $\Delta_0$  值减小, 如图 3.1.8(a) 所示。所以这是弱场配位体。

2. 中心离子的氧化态和半径大小。对于同一种配位体, 中心离子的氧化态也影响能级差的数值。一般随着中心离子氧化态的增加, 使  $\Delta_0$  值加大, 例如





中心离子的半径越大,  $d$  轨道离核越远, 越容易在外电场的作用下改变其能量, 所以分裂能  $\Delta_o$  也越大。

3. 中心离子价电子层  $d$  轨道的主量子数。同一配位体与同一族的元素络合时, 其  $\Delta_o$  值随着中心离子的价电子层  $d$  轨道的主量子数的增加而增加。其原因是同一族元素随着主量子数增加, 半径增大, 出现和上面一样的结果。例如



### 3.1.3 络合离子的电子结构

八面体络合物中心离子的  $d$  轨道在配位体电场中产生能级分裂, 如图 3.1.4 所示。六个配位体的六对孤对电子填入六个成键轨道, 而中心离子的  $d$  轨道上的电子填入  $t_{2g}$  和  $e_g^*$  两组轨道中。根据 Pauli 原理、Hund 规则和能量最低原理进行填充时, 需要考虑影响能量的两个因素: (1) 当一个轨道中已有一个电子时, 它对第二个电子起排斥作用, 因此需要一定的能量克服这样的排斥, 第二个电子才进行和第一个电子成对, 这种能量叫做成对能  $P$ , 显然成对能越大, 电子就越不容易成对。(2) 当一个电子离开低能级的  $t_{2g}$  轨道进入高能级的  $e_g^*$  轨道时, 需要供给能量, 这种能量的大小就是分裂能  $\Delta$ 。显然分裂能越大, 则电子越不容易跃迁到高能级中去。离子的电子组态究竟取那种方式, 主要取决于  $P$  和  $\Delta$  的大小。

$P > \Delta$ , 成对需要较高的能量, 电子容易跃迁到高能级, 倾向于多占据轨道, 形成高自旋型 (HS) 的分布。

$P < \Delta$ , 电子不容易跃迁到高能级, 形成低自旋型 (LS) 的分布。

在中心离子为  $d^1, d^2, d^3$  以及  $d^8, d^9, d^{10}$  电子组态时, 不论  $P$  和  $\Delta$  的相对大小如何, 对正八面体场只有一种分布方式, 不存在高

自旋和低自旋构型的问题。而  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$ ,  $d^7$  则有高自旋和低自旋两种分布问题,表 3.1.3 示出弱场高自旋和强场低自旋的两种分布情况。

表 3.1.3 强场和弱场中的电子分布(对正八面体场)

	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	
弱场高自旋 ( $\Delta$ 小)	$\uparrow$ —	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$e_g$
	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$t_{2g}$
强场低自旋 ( $\Delta$ 大)	— —	— —	— —	$\uparrow$ —	$e_g$
	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$t_{2g}$

关于  $\Delta$  和  $P$  的大小,可从光谱实验中测定。表 3.1.4 中列出水溶液中金属离子的  $d^1-d^7$  电子分裂能  $\Delta$  和成对能  $P$  的实验值 ( $\text{cm}^{-1}$ )。

中心离子的自旋情况,直接影响络合物的磁性,可以用磁性来判别和验证。

在四面体络合物中,由于它的分裂能  $\Delta_t$  小,  $\Delta_t$  大约只有  $\Delta_o$ 。

表 3.1.4 水溶液中金属离子的分裂能 ( $\Delta$ ) 和成对能 ( $P$ )<sup>[9]</sup>

$d^n$	离子	L	$\Delta$	$P$	自旋状态	
					理论预测	磁性测定
$d^4$	$\text{Cr}^{3+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	13900	23500	HS	HS
	$\text{Mn}^{3+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	21000	28000	HS	HS
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	7800	25500	HS	HS
	$\text{Fe}^{2+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	13700	30600	HS	HS
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	10400	17600	HS	HS
	$\text{Co}^{3+}$	$6\text{CN}^-$	33000	17600	LS	LS
		$6\text{F}^-$	13000	21000	HS	HS
	$6\text{NH}_3$	23000	21000	LS	LS	
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	$6\text{H}_2\text{O}$	9300	22500	HS	HS

的  $\frac{4}{9}$ ，这样小的  $\Delta$  值不能超越成对能  $P$ ，因此四面体络合物的  $d$  轨道只有高自旋电子组态，没有低自旋电子组态。

### 3.1.4 $d$ 轨道能级的分裂对络合物性质的影响

络合物中心离子的  $d$  轨道能级的分裂和电子排布的方式，直接影响络合物的结构和性质。下面分几点加以讨论：

#### 1. 配位场稳定化能 (LFSE)

根据  $d$  轨道能级分裂大小和电子排布的方式，就可以估计其稳定化能。配位场稳定化能是指  $d$  电子进入分裂的轨道后，相对于处在未分裂轨道时的总能量下降的数值。对于正八面体络合物，高自旋和低自旋的  $d^n$  电子的配位场稳定化能的数值，如下表所示。

$n(d^n)$		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LFSE	HS	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0	0.4	0.8	1.2	0.6	0
	( $\Delta_o$ ) LS	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	1.8	1.2	0.6	0

对于高自旋状态， $d^0$ ， $d^5$ ， $d^{10}$  没有稳定化能。以  $d^5$  为例，两个  $d$  电子进入  $e_g$  轨道，能量升高  $2 \times 0.6\Delta_o$ ，三个  $d$  电子进入  $t_{2g}$  轨道，能量降低  $3 \times 0.4\Delta_o$ ，升高和降低的数值相等，互相抵销，所以没有配位场稳定化能。其它  $d^1$ ， $d^6$  可得到稳定化能  $0.4\Delta_o$ ， $d^2$ ， $d^7$  得到  $0.8\Delta_o$ ， $d^3$ ， $d^8$  得到  $1.2\Delta_o$ ， $d^4$ ， $d^9$  得到  $0.6\Delta_o$ 。形成两个巅峰，如图 3.1.9 中的实线和中间虚线所组成的曲线所示。

对于低自旋状态，由  $d^1$  到  $d^6$ ， $d$  电子填入  $t_{2g}$  轨道，配位场稳定化能每个递增  $0.4\Delta_o$ ，在  $d^6$  处达到最高峰，从  $d^7$  起电子开始填入  $e_g$  轨道，配位场稳定化能每个递减  $0.6\Delta_o$ ，到  $d^{10}$  则为零，如图 3.1.9 中两边实线和中间点线所组成的曲线。

配位场稳定化能的出现，直接影响过渡金属离子的性质。下面以离子水化热和离子半径等为例，加以讨论。

金属离子从气体状态溶于水中形成水合离子，所产生的热量

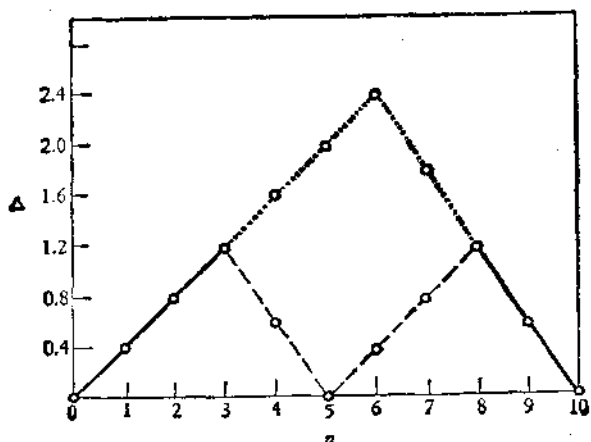


图 3.1.9 配位场稳定化能和  $d$  电子数  $n$  的关系  
(虚线和两边实线表示高自旋, 点线和两边的实线表示低自旋)

叫做水化热。在第一长周期的过渡金属的二价离子, 从左至右, 由  $\text{Ca}^{2+}$  到  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $3d$  电子数为 0 到 10 个。由于核的正电荷逐渐增加,  $3d$  电子层逐步缩小, 带极性的水分子和离子间距离愈小, 水化作用愈强。因此水化热理应循序上升, 形成一个平滑曲线。但实际上若把水化热和  $d$  电子数  $n$  作图, 却一点也不平滑, 而出现两个颠

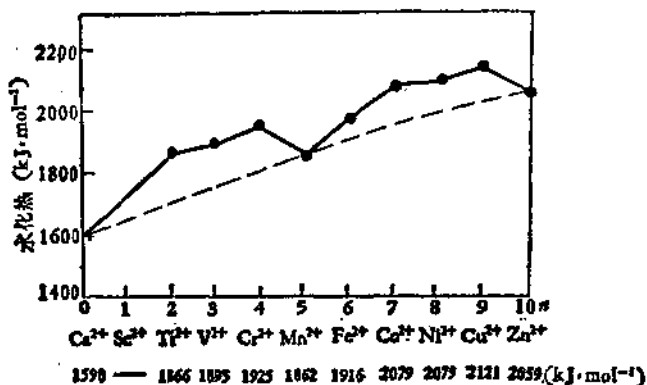


图 3.1.10 水化热和  $d$  电子数的关系

峰,如图 3.1.10 所示。这巅峰的出现正是配位场稳定化能所引起的,而且说明配位场理论有定量的准确性。这两个巅峰的实验曲线,也出现于  $4d^n$  和  $5d^n$  的金属离子,不仅出现于水中络合物,也出现于带水和不带水的晶体。说明上述理论可以适用,条件是金属离子形成高自旋八面体络合物。

## 2. 离子半径

第一长周期过渡金属二价离子在八面体场中的半径数值(可由表 7.2.2 查得),如下表所示:

离子		Ca <sup>2+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
离子半径 (Å)	HS	1.00	0.86	0.79	0.80	0.83	0.78	0.75	0.69	0.73	0.74
	LS	1.00	0.85	0.79	0.73	0.67	0.61	0.65	0.69	0.73	0.74

将离子半径对  $d$  电子数  $n$  作图,可得图 3.1.11 所示的曲线。图中两边实线和中间虚线代表高自旋状态时的离子半径,而两边实线和中间点线连成的曲线代表低自旋状态时的离子半径。通过  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  画出的线为一光滑曲线,这是由于这三种离子的价层  $d$  轨道处于全空、半满和全充满的状态, $d$  电子呈球形对称的分布,离子半径稳定地收缩。其它离子的离子半径均在此光滑曲线之下。这是由于  $d$  电子分布并非球形对称所引起的。以  $\text{Ti}^{2+}$  为例, $d$  电子分布在  $t_{2g}$  上,即这两个  $d$  电子分布在金属和配位体键轴之间,而离开键轴的空间上,若和球形分布相比,在核对带负电配位体的屏蔽作用上,这两个电子的屏蔽作用较小,所以配位体原子能够更加靠近中心金属离子,使其键长较短,离子半径较小。

从  $d^0$  到  $d^3$  离子, $d$  电子逐步加到  $t_{2g}$  轨道,因有效核电荷逐步加大,故半径逐步减小,但到  $d^4$ ,  $d^5$  离子, $d$  电子加到排斥力较大的  $e_g$  轨道,所以半径不但不减小,反而增大;再到  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  离子,电子又加到三个能量较低的  $t_{2g}$  轨道,半径逐渐减小;到  $d^9$ ,  $d^{10}$  离子,电子又加到排斥力较大的  $e_g$  轨道,半径又增加,所以在图 3.1.11 中出现两个低谷,如图中实线和虚线所连成的曲线所示。

对于低自旋状态,在  $d^0$  到  $d^6$  范围,即由  $\text{Ca}^{2+}$  到  $\text{Fe}^{2+}$ ,由于电



子加到能量较低、斥力较小的  $t_{2g}$  轨道, 离子半径随着电子数( $n$ )的增加而稳定地下降,  $Fe^{2+}$  的半径最小; 从  $d^7$  到  $d^{10}$ , 即由  $Co^{2+}$  到  $Zn^{2+}$ , 由于电子加到能量较高、排斥力较大的  $e_g^*$  轨道, 离子半径随着电子数的增加而稳定上升。如图 3.1.11 中的点线和两边实线所连成的曲线所示。

同样现象也可以在三价离子或第二和第三长周期过渡元素以及高自旋态的四面体络合物中观察到。

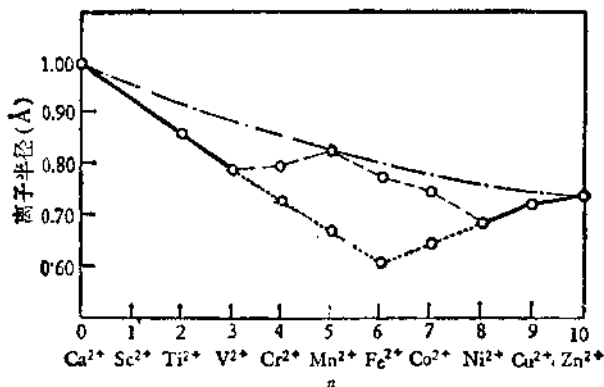
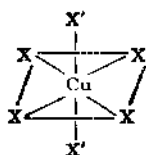


图 3.1.11 离子半径和  $d$  轨道电子数  $n$  的关系

(图中两边实线和中间虚线代表高自旋状态, 两边实线和中间点线代表低自旋状态)

### 3. 配位多面体构型的变形现象

实验测定在一系列  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  等的化合物中, 金属离子的配位多面体发生变形现象。例如, 在  $CuX_2$  晶体中,  $Cu^{2+}$  的配位情况如下:



Cu—X(Å)    Cu—X'(Å)

X = F	1.93	2.27
X = Cl	2.30	2.95
X = Br	2.40	3.18

即  $Cu^{2+}$  周围的六个  $X^-$  呈拉长了的八面体构型, 四个在赤道平面上的  $Cu-X$  距离较短, 而两个在平面上下方的  $Cu-X'$  距离较长,

这种现象可由  $d$  电子云分布的不对称性来解释, 即 Jahn-Teller 效应。Jahn-Teller 效应指出, 对于在  $d$  轨道上的价电子非对称分布的离子, 如果在基态中有几个简并能级, 则必然会由几何构型变化使简并消失而稳定其中某一状态。  $d^9$  的  $\text{Cu}^{2+}$  可以有两种能量相同的电子排布方式:

$$(i) (t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$$

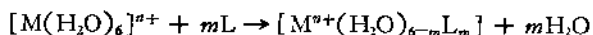
$$(ii) (t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$$

如果采用 (i) 的方式, 在  $xy$  平面上的配位体就会受到比  $z$  轴方向的配位体更大的排斥, 因而在  $xy$  平面上的四个键则伸长, 而  $z$  轴方向的两个键则缩短, 形成压缩的八面体。相反, 采用 (ii) 的方式, 则形成拉长的八面体。究竟采用哪一种方式, 需靠实验测定, 实验发现多数是拉长的八面体。

凡是  $d$  电子分布不对称的中心离子, 均存在变形效应。所以除  $d^0, d^5(\text{HS}), d^{10}$  为球形对称,  $d^3, d^6(\text{LS}), d^8$  电子充满或半充满  $t_{2g}$  的三个轨道为八面体对称外, 其它都有变形现象。不过, 其中  $d^1, d^2, d^4(\text{LS}), d^7(\text{LS})$  只涉及  $t_{2g}$  轨道, 而  $t_{2g}$  电子云和配位体排斥较小, 八面体的变形较小。对于四面体配位,  $t_{2g}$  轨道是高能级, 因此  $d^3, d^4, d^8, d^9$  组态的离子均可出现变形现象, 使四面体拉长或压扁。

#### 4. 络合物的稳定性和反应活性

络合物在水溶液里的稳定性也可用配位场稳定化能解释。这里涉及配位体和水合离子中的水分子的取代反应



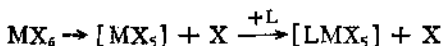
如果配位体  $L$  的配位场比水强, 且金属离子对配位场的稳定作用比较敏感, 如  $d^3, d^8$  离子, 则配位场的影响将促使反应向右进行, 例如  $d^8$  结构 (配位场稳定化能为  $1.2\Delta$ ) 的  $\text{Ni}^{2+}$  离子的胺类络合物要比  $d^7$  结构 (配位场稳定化能为 0) 的  $\text{Mn}^{2+}$  的胺类络合物稳定性大得多, 这是和配位场稳定化能的大小一致的, 对于其它强场配位体也有类似规律。但对场强和水差不多的配位体, 如羧酸根等以氧原子作为配位原子, 它们在水溶液中形成的络合物, 却没有这种

配位场稳定化能效应。

络合物配位体交换的速度也与配位场稳定化能有关，例如  $\text{Cr}^{3+}(d^3)$  和  $\text{Co}^{3+}(d^6)$  低自旋络合物在水溶液中配位体交换反应特别慢，可以由配位场理论得到解释。因交换反应要经过过渡态。如果反应历程是双分子亲核取代反应 ( $\text{S}_{\text{N}}2$  反应) 如



过渡态是七配位络合物，由于  $d^3$ ,  $d^6$  (低自旋) 络合物的三个  $t_{2g}$  轨道都有电子， $e_g$  轨道无电子，六个配位体在 X, Y, Z 方向成键较强，第七个配位体接近时要受  $t_{2g}$  电子排斥，过渡态能量较高，故反应不易进行。如果是单分子亲核取代反应 ( $\text{S}_{\text{N}}1$  反应)



$\text{MX}_6$  先断裂一个键，离解成  $\text{MX}_5$  过渡态，再和新的配位体 L 结合，由于  $d^3$  和  $d^6$  (低自旋) 络合物的六个键都是较强的键，没有薄弱环节，不易断裂成五配位过渡态，故反应也不易进行。

平面正方形结构的低自旋  $d^8$  离子络合物，如  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  等，进行配位体交换反应，速度也很慢，因为这些正方形络合物的空位在  $\pm z$  方向，而  $d_{z^2}$  轨道又正好充满电子，使外来配位体不易接近，故交换反应速度很慢。

## 3.2 $\sigma$ - $\pi$ 配键和有关络合物的结构

随着络合物化学的发展，制备出许多由  $\sigma$ - $\pi$  配键形成的络合物，它们在生产和科研中的作用，显得日益重要。

### 3.2.1 金属羰基络合物和小分子络合物

许多过渡金属能通过  $\sigma$ - $\pi$  配键与 CO 分子结合，生成羰基络合物。这些金属集中在周期表的 VB, VIB, VIIB, VIIIB 族中，如下所示。



Nb Mo Tc Ru Rh Pd  
Ta W Re Os Ir Pt

羰基络合物制备方法不一,在常温常压下,CO和活泼镍粉作用,即可制得羰基镍  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,它是无色液体,熔点  $-25^\circ\text{C}$ ,沸点  $43^\circ\text{C}$ ,其它羰基络合物的制备需要较高的压力和温度。

CO分子的结构可表示为  $:\overset{\delta-}{\text{C}}\equiv\overset{\delta+}{\text{O}}:$ 。三重键中一为  $\sigma$  键 ( $\sigma_{2p_x}$ ),其余两个为  $\pi$  键 ( $\pi_{2p_y}, \pi_{2p_z}$ ),而  $\pi$  键中有一是由氧原子提供电子,形成配键,使碳原子端显负电性  $\delta^-$ ,而氧原子端显正电性  $\delta^+$ 。碳原子和氧原子均有一对孤对电子。三重键中的电子主要分布在两个原子连线的两侧,而反键轨道 ( $\pi_{2p_y}^*$  和  $\pi_{2p_z}^*$ ) 的分布偏于分子两端。

在羰基络合物中,CO以碳原子和金属相连,  $\text{M}-\text{C}-\text{O}$  在一直线上。CO分子一方面有孤对电子可以给予中心金属原子的空轨道形成  $\sigma$  配键,如图 3.2.1(a) 所示;另一方面又有空的反键  $\pi^*$  轨道可以和金属原子的  $d$  轨道重叠成  $\pi$  键,这种  $\pi$  键由金属原子单方面提供电子,也称为反馈  $\pi$  键,如图 3.2.1(b) 所示,这两方面的键合称为  $\sigma-\pi$  配键,这两方面的电子授受作用正好互相配合,互相促进,其结果比单独起作用时强得多,常称为协同作用,因此可以形成稳定的络合物。当然,  $\sigma$  配键和反馈  $\pi$  键是同时形成的。由于形成反馈  $\pi$  键,可将  $\sigma$  配键给予中心原子的过多负电荷取走;反过来,  $\sigma$  配键使中心原子聚集起来的过多负电荷也推进反馈  $\pi$  键的形成。在羰基络合物中,  $\text{M}-\text{C}$  键的键长比由共价单键半径加

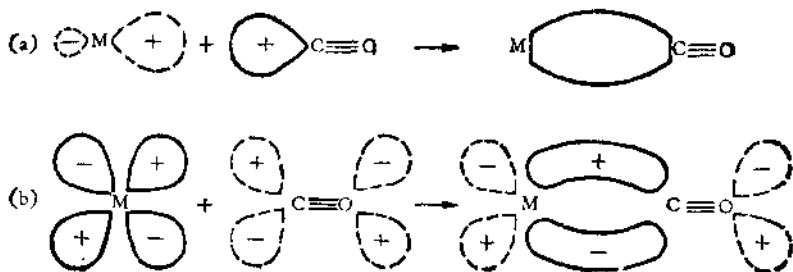


图 3.2.1  $\sigma-\pi$  配键示意图(图中表示出一个截面的波函数重叠情况,重叠后原来处在原子轨道上的电子主要分布在  $\text{M}-\text{C}$  原子之间,而分子两端电子较少)

和所得的要短一些，而 C—O 键的键长比孤立的 CO 分子中 C—O 键要长一些。这些实验事实不仅支持了  $\sigma-\pi$  配键形成的假定，而且也指出  $\sigma-\pi$  配键的形成加强了 M—C 键，削弱了 C—O 键。

若干单核羰基络合物结构的情况列于表 3.2.1 中， $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  的结构示于图 3.2.2 中。

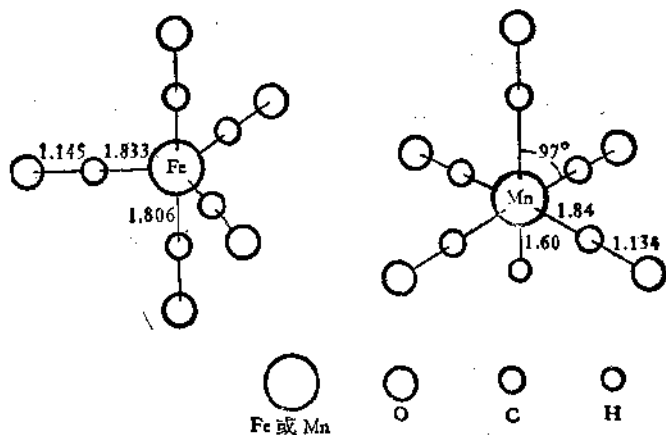


图 3.2.2  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  和  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  的结构(图中键长的单位为  $\text{Å}$ )

表 3.2.1 若干单核羰基络合物的结构

络合物	结构型式	M—C 键长 ( $\text{Å}$ )	C—O 键长 ( $\text{Å}$ )	金属价态
$\text{V}(\text{CO})_6$	八面体	2.008		0
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	正八面体	1.916	1.171	0
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	正八面体	2.063	1.145	0
$\text{W}(\text{CO})_6$	正八面体	2.058	1.148	0
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	三角双锥	轴 1.806 水平 1.833	1.145	0
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	三角双锥			0
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	正四面体	1.838	1.150	0
$\text{HMn}(\text{CO})_5$	八面体	1.84	1.134	-1
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	变形三角双锥			-1

简单的羰基络合物的结构有一个普遍的特点：每个金属原子的价电子数和它周围 CO 提供的价电子数(认为每个 CO 提供两个电子)加在一起满足 18 电子结构规则，是反磁性的。例如

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
价电子数	6	7	8	9	10
需要电子数	12	11	10	9	8
形成羰基络合物	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  是典型的双核羰基化合物，其中 Mn—Mn 直接成键。每个锰原子与五个 CO 形成八面体配位中的五个配位，第六个配位位置通过 Mn—Mn 键相互提供。为了减少空间阻碍引起的排斥力，羰基基团互相错开，分子的结构如图 3.2.3(a) 所示。锰的原子序数为 25，其价电子数有 7 个，尚需 11 个电子才能使价电子

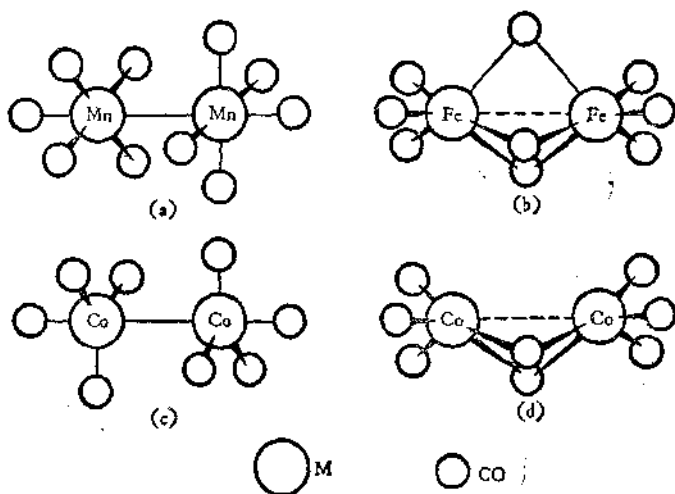


图 3.2.3 若干双核羰基化合物的结构

层满足 18 电子结构的需要，每个锰原子和五个 CO 结合。从每个 CO 基获得两个电子，共计 10 个电子，这样尚缺一个电子，Mn—Mn 直接形成共价键，各为对方提供一个电子，就可以满足 18 电子结构的需要，所以 Mn—Mn 之间是正常的 2 电子共价键。

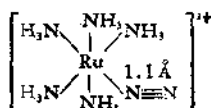
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  的结构情况和  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  相似，由于钴原子的价电子比锰原子多两个，所以每个钴原子所需的羰基数要比锰原子少一个，形成组成为  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  的化合物。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  有两种异构体：

一种 Co—Co 间形成共价键，每个钴原子按三方双锥配位，配位数为 5，其中四个和 CO 结合，一个和另外的钴原子结合，如图 3.2.3(c) 所示。在另一种异构体中，两个羰基各与两个钴原子形成桥键结合，如图 3.2.3(d) 所示，羰基络合物的反磁性证明在两个钴原子间自旋成对结合。

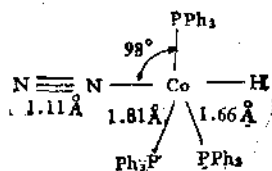
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  是反磁性物质，表明有 Fe—Fe 键存在，铁原子被三个 CO 组成的桥键进一步结合，Fe—Fe 键长为 2.52 Å，如图 3.2.3 (b) 所示。 $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  的结构和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  相似。

$\text{N}_2$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}^+$  等和 CO 是等电子分子，由于结构的相似性，它们也可和过渡金属形成络合物。对于  $\text{N}_2$  分子，早已预料会象  $\text{M—CO}$  一样，形成  $\text{M—N}\equiv\text{N}$  键的络合物，但是一直到 1965 年才获得第一个  $\text{N}_2$  分子络合物  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ 。下面列出几种含  $\text{M—N}\equiv\text{N}$  键化合物的结构数据：

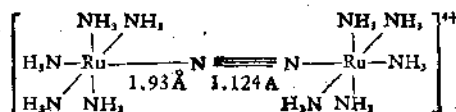
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ : Ru 为八面体配位：



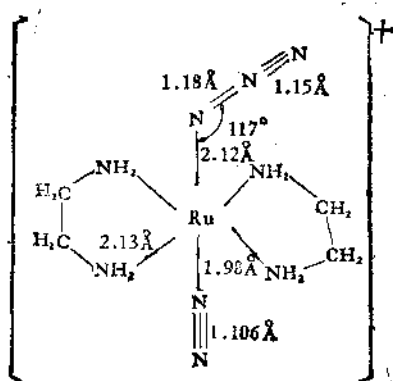
$\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$ : Co 为三方双锥配位：



$[(\text{NH}_3)_5\text{RuN}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_5](\text{BF}_4)_4$ : Ru 为八面体配位， $\text{N}_2$  作为桥键连接两个 Ru 原子

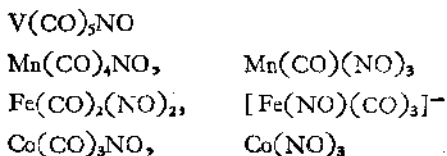


$[\text{Ru}(\text{en})_2\text{N}_2\text{N}_3]\text{PF}_6$ : Ru 为八面体配位，络合离子构型如下：



从上述  $M-N\equiv N$  键的数据发现 N 和 N 间的距离比  $N_2$  分子中 N 和 N 的距离 ( $1.098 \text{ \AA}$ ) 略长一些, 而且  $M-N\equiv N$  三原子均在直线上。但是  $N_2$  分子形成  $\sigma-\pi$  配键的功能要比 CO 分子弱, 所以  $N_2$  络合物的稳定性较差。人们对  $N_2$  分子络合物很感兴趣, 希望通过络合, 活化  $N_2$  分子, 拆开  $N_2$  分子中的化学键, 以更廉价、方便的途径找出固氮的方法。

NO 比 CO 多一个电子, 这个电子处在  $\pi^*$  轨道上。当 NO 和过渡金属络合时, 由于  $\pi^*$  轨道参与反馈  $\pi$  键的形成, 所以每一个 NO 分子有三个电子参与成键。当按照 18 电子结构规则计算时, 由 NO 分子与 CO 分子可形成下列化合物:



根据结构数据,  $M-NO$  键和  $M-CO$  键的强度大致相同。

除 CO,  $N_2$ , NO 的过渡金属络合物外, 以小分子为配位体的络合物, 包括  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  等小分子和过渡金属络合物, 近来颇受人们重视。其中  $O_2$  的过渡金属络合物的研究工作, 既是生化、无机等化学分支感兴趣的基本课题, 也是化工和石油化工生产中催化氧化反应涉及到的问题。有关这方面的



基础研究工作,是希望搞清  $O_2$  分子与过渡金属络合物的成键、结构和  $O_2$  分子的反应活性。

根据已测定的若干  $O_2$  分子络合物的晶体结构,  $O_2$  与过渡金属  $M$  的结合型式有以下两种:

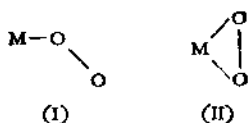
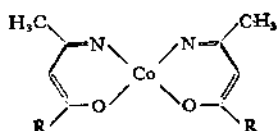


表 3.2.2 列出若干  $O_2$  分子络合物的结构数据。

表 3.2.2 若干  $O_2$  分子络合物的结构

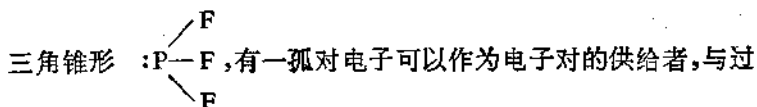
络合物 <sup>1)</sup>	结构型式 $M-O(\text{\AA}) \quad O-O(\text{\AA})$		
$Co(bzacen)Py(O_2)$	(I)	1.85	1.26
$Co(Ph_2PCH_2CHPPh_2)(O_2)$	(II)	1.891	1.421
$Cr(Py)O(O_2)_2$	(II)	1.89	1.44
$IrCl(CO)(PPh_3)_2(O_2)$	(II)	2.073	1.303
$IrCl(CO)(PPh_3)_2(O_2)$	(II)	2.062	1.510
$Rh(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2(O_2)$	(II)	2.052	1.418

1)  $Co(bzacen)$ :



Py:  $C_5H_5N$

除  $CO$  及其类似物以外,还有一类配位体也是通过  $\sigma-\pi$  配键去和过渡金属形成络合物,它们是三价的磷、砷、锑、铋化合物以及二价的硫、硒化合物。今以  $PF_3$  为例了解其成键情况,  $PF_3$  分子为



渡金属离子形成  $\sigma$  配键。由于磷原子具有空的外  $d$  轨道 ( $3d$ ),它能和过渡金属原子形成反馈  $\pi$  键,如图 3.2.4 所示,共同组成  $\sigma-\pi$  配键,使络合物稳定存在。

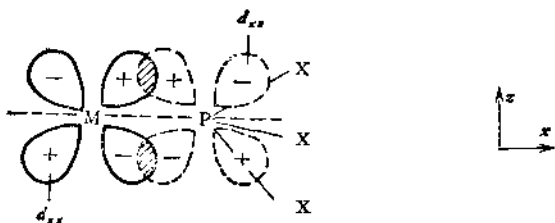


图 3.2.4 过渡金属原子和  $PX_3$  通过  $\sigma-\pi$  配键形成络合物的情况  
(图中示出  $xz$  平面, 在  $yz$  平面也有同样的结合)

根据红外光谱数据, 这类化合物接受电子的能力(即  $\pi$  酸的强弱)次序如下:

$CO \sim PF_3 > PCl_3 \sim AsCl_3 \sim SbCl_3 > PCl_2(OR) > PCl_2R$   
 $> PCl(OR)_2 > PClR_2 \sim P(OR)_3 > PR_3 \sim AsR_3 \sim SbR_3 \sim SR_3$   
 $PF_3$  可与多种过渡金属形成络合物, 如  $Pd(PF_3)_4$ ,  $Pt(PF_3)_4$ ,  $HCo(PF_3)_4$ ,  $Ni(PCl_3)_4$ , 等等。

这类配位体尚可以部分地取代  $CO$  基, 而形成  $(R_3P)_3Mo(CO)_3$ ,  $(R_3P)_4Mo(CO)_2$  等化合物, 不过很少发现全部取代  $CO$  基的化合物。

### 3.2.2 不饱和烃络合物

以不饱和烃为配位体, 通过  $\sigma-\pi$  配键与过渡金属形成络合物, 在石油化工中占有重要的地位, 例如, 乙烯聚合、乙烯氧化制取环氧乙烷、乙烯氧化制乙醛、乙烯氯化制氯乙烯、乙炔水合制乙醛、丙烯定向聚合等反应中均形成上述这类络合物的中间态。从结构化学的观点来看, 烯、炔等配位体具有露在分子外部的  $\pi$  轨道和  $\pi$  电子, 在化学反应中表现比较突出的能动性; 而过渡金属原子由于  $d$  轨道和  $d$  电子在参与化学键形成中起着重要的作用, 因此过渡元素的不饱和烃络合物在生产和科学实践中, 已越来越为人们所重视。

与烯烃形成稳定络合物的过渡元素, 一般要求的  $d$  轨道, 其能量和价层的  $s$  轨道和  $p$  轨道相近, 所以  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$ ,

$\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^+$  等能与烯烃生成稳定的络合物。在生产过程中,以过渡金属作为催化剂,通过络合作用,活化不饱和烃分子,使之进行反应,却又不希望中间活化络合物过于稳定,所以寻找这类反应的催化剂就并不局限于上述几种过渡金属,但是通过这些稳定络合物,测定它的结构,了解它们的成键规律和性质,将所得结果,指导研究工业生产中不饱和烃的氧化、加成、聚合等反应过程的催化机理,就可以更好地选择合适的催化剂,控制反应顺利进行。

最早制得的以不饱和烃为配位体的过渡金属络合物是  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 它可从  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  的稀盐酸溶液中通入乙烯而沉淀出来。在这种络合物中,络合离子  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  的结构示于图 3.2.5 中,  $\text{Pt}^{2+}$  具有以平面正方形排列的四个配位体,其中三个配位体是氯原子,一个配位体是乙烯。乙烯的碳-碳键与  $\text{PtCl}_3$  平面垂直,两个碳原子和  $\text{Pt}^{2+}$  保持等距离。所以  $\text{Pt}^{2+}$  与  $\text{C}_2\text{H}_4$  的络合是以侧面的方式进行的。

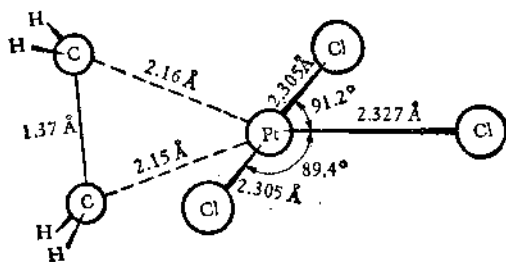


图 3.2.5  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  的结构

乙烯和  $\text{Pt}^{2+}$  间的键也是  $\sigma-\pi$  配键。中心金属离子  $\text{Pt}^{2+}$  为  $d^8$  电子组态,故有一个空的  $5d_{x^2-y^2}$  轨道与  $6s$  和  $6p$  轨道形成平面正方形的  $dsp^2$  的四个杂化轨道,其中三个与氯原子形成  $\sigma$  键,还有一个轨道接受乙烯  $\pi$  轨道上的电子而形成  $\sigma$  配键,此外,  $\text{Pt}^{2+}$  的已填充电子的  $5d_{xz}$  轨道再与乙烯的  $\pi^*$  键空轨道形成反馈  $\pi$  键。许多过渡金属 (M) 和烯烃  $\left( \text{>C}=\text{C}< \right)$  也能形成类似于  $\text{Pt}^{2+}$  和乙烯之间的  $\sigma-\pi$  配键。图 3.2.6 示出形成  $\sigma-\pi$  配键的情况。实验测

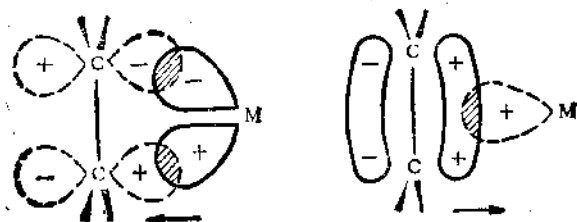


图 3.2.6 过渡金属 (M) 和烯烃 ( $\text{>C=C<}$ ) 间形成  $\sigma\text{-}\pi$  配键的情况  
箭头表示电子提供方向

定,在  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体中,乙烯的碳-碳键长从  $1.335 \text{ \AA}$  增长到  $1.37 \text{ \AA}$ , 键的振动频率也减少了约  $100\text{cm}^{-1}$ , 这说明反馈  $\pi$  键的形成削弱了碳-碳的结合,使乙烯的碳-碳键活化了,为打开乙烯双键进行加成反应创造了条件。

乙烯的  $\pi$  键结合电子能力并不强,一般是不易形成典型的稳定络合物。反馈  $\pi$  键的作用一方面加强了中心金属原子与乙烯间的结合能力,另一方面也促进了乙烯的  $\pi$  键电子向中心金属原子的  $\sigma$  空轨道上转移,从而加强了  $\sigma$  配键,这就使过渡金属的乙烯络合物稳定化。

烯烃与一系列过渡金属的络合物已经制得,并测定了它们的结构,例如  $\text{PtI}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_8$  中,环辛四烯分子中用两个双键和 Pt 配位

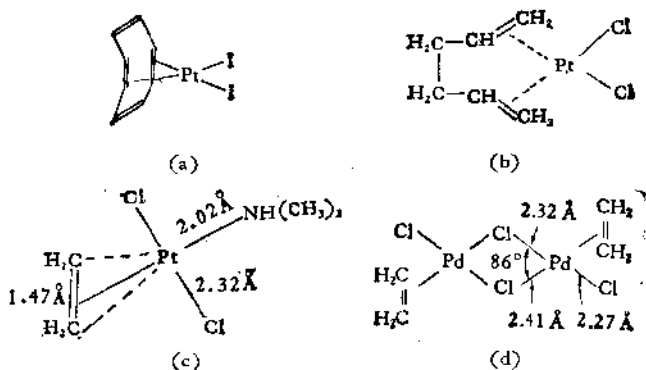


图 3.2.7 若干过渡金属和烯烃络合物的结构

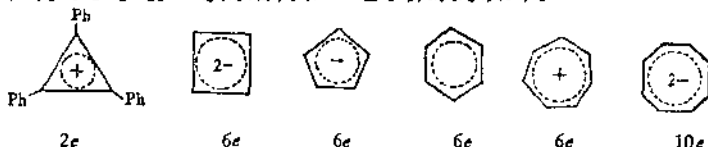
络合,如图 3.2.7(a); 在  $\text{PtCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$  中, 己二烯分子也用两个双键去和 Pt 配位络合, 形成非常稳定的络合物。如图 3.2.7 (b);  $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$  形成和  $\text{K}(\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)\text{H}_2\text{O}$  相似的结构,如图 3.2.7(c);  $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4)$  的络合物形成二聚分子,如图 3.2.7(d) 所示。

乙炔和乙烯类似,不过乙炔的  $\pi$  键是二重简并的,它可能形成两组  $\sigma-\pi$  配键。所以乙炔常形成双核络合物,如  $(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Co}_2(\text{CO})_6$ , 其中乙炔把两个钴原子连接起来。

### 3.2.3 环多烯和过渡金属的络合物

许多环多烯具有离域  $\pi$  键的结构, 离域  $\pi$  键可以作为一个整体和中心金属原子通过多中心  $\pi$  键形成络合物。

平面构型的对称环多烯  $[\text{C}_3\text{Ph}_3]^+$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_4]^{2-}$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_8]^{2-}$  等的结构和  $\pi$  电子数表示如下:



当环多烯与过渡金属离子络合时, 18 电子结构规则仍然适用。图 3.2.8 示出若干种环多烯与过渡金属形成络合物的结构。除 U 外这些结构均符合 18 电子结构规则。在二环辛四烯与铁原子的络合物中, 表面上看来应当有价电子  $8 + 2 \times 8 = 24$  个, 但是这个结构的 X 射线衍射结果发现, 铁原子只与一个环中的三个双键及另一个环中的两个双键达到成键的距离, 所以实质上还是  $8 + 3 \times 2 + 2 \times 2 = 18$  个电子, 依然符合 18 电子结构规则。

在环多烯与过渡金属组成的络合物中, 通常多烯环的平面与键轴垂直, 这里键轴不是指中心原子与环上原子的连线, 而是中心原子和整个参与成键的环的中心的连线。在由两个环与金属原子组成的络合物中, 通常两个环是互相平行的, 具有夹心面包式的结构, 例如二环戊二烯铁(二茂铁)和二苯铬等。在二茂铁中, 两个环

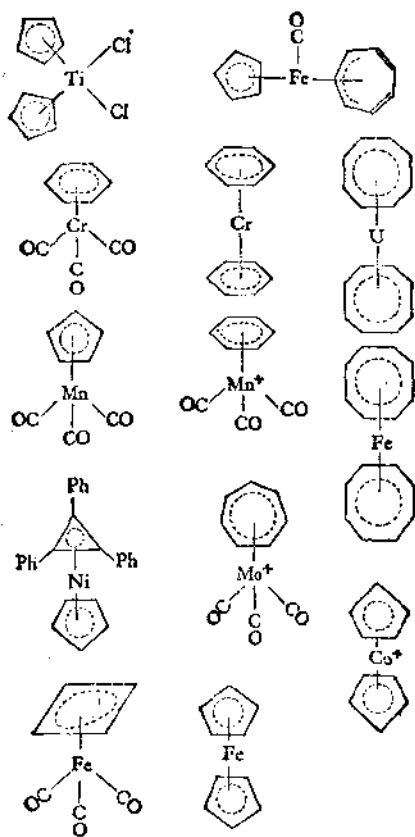


图 3.2.8 若干环多烯与过渡金属络合物的结构

戊二烯环的垂直距离为  $3.25 \text{ \AA}$ ，比石墨中层间距离 ( $3.35 \text{ \AA}$ ) 稍短一些， $\text{Fe}-\text{C}$ ， $2.05 \text{ \AA}$ ， $\text{C}-\text{C}$ ， $1.43 \text{ \AA}$ 。图 3.2.9 示出二茂铁的结构。

综上所述，几种  $\sigma-\pi$  配键和一种金属与环多烯的  $d_x-p_x$  配键的形成情况，可归纳表示于图 3.2.10 中，这些图表示波函数的重叠以及电子的提供情况。在配位体和中心金属原子轨道中，无阴影的轮廓线表示空轨道，在络合物中，由于这些轨道互相重叠发生变

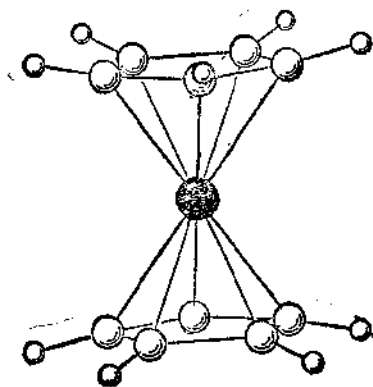


图 3.2.9 二茂铁的结构

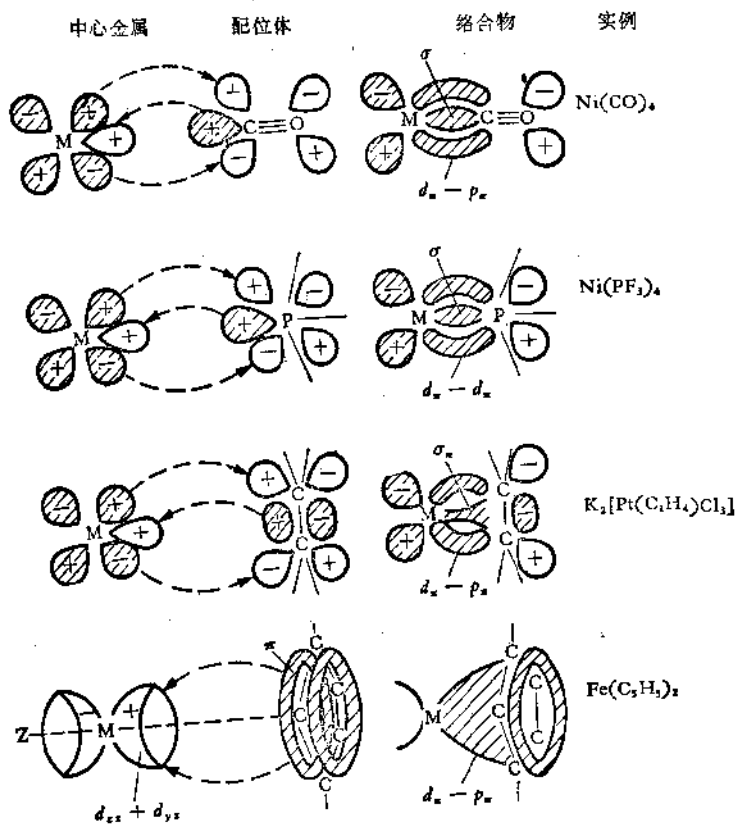


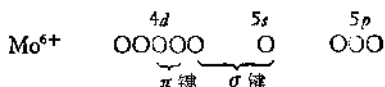
图 3.2.10 几种  $\sigma$ - $\pi$  配键和  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  键的形成过程和成键情况





Cl, Br) 以及  $\text{PhCH}_2\text{-Hg-SCPh}_3$  等, Hg 也是二配位直线型。

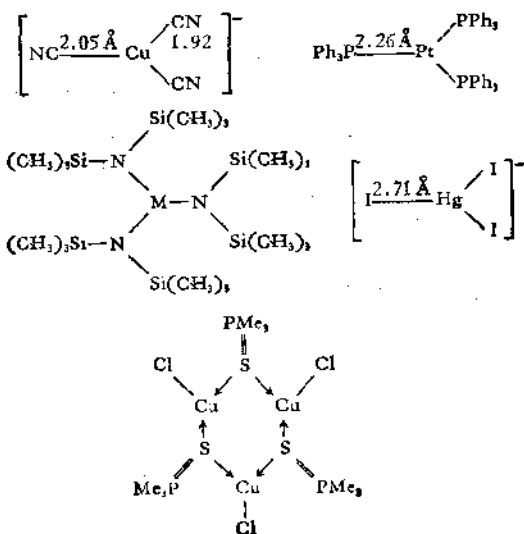
在  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  和  $\text{UO}_2^{2+}$  中, 金属原子均为  $d^0$  组态。  $\text{Mo}^{6+}$  的电子组态和成键的轨道可表示如下:



配位体沿  $x$  轴与  $s$  和  $d_{z^2}$  杂化轨道形成  $\sigma$  键, 同时  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  原子轨道分别和配位体在  $x$  和  $y$  方向形成  $p_x \rightarrow d_x$  的两个  $\pi$  键。 在  $\text{MoO}_2^{2+}$  中,  $\text{Mo-O}$ ,  $1.83 \text{ \AA}$   $\{\text{NaK}_3[\text{MoO}_2(\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ 。 在  $\text{UO}_2^{2+}$  中,  $\text{U-O}$ ,  $1.77 \text{ \AA}$  (平均)。

### 3.3.2 三配位络合物的结构

在络合物中, 配位数为 3 的结构较少, 已确定的有  $\text{KCu}(\text{CN})_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}^+][\text{HgI}_3^-]$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Cr}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$ ,  $\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\}_3$ ,  $\{\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\}\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{SPPH}_3)_3]\text{ClO}_4$ , 等等。 在这些络合物中, 金属原子成平面三角形与三个配位体配位, 如下式所示。



$\text{CuCl} \cdot \text{SP}(\text{CH}_3)_3$  成三聚结构, 每一铜原子为平面三角形配位, 而硫原子为三角锥形, 共同组成椅形的六元环。

许多组成为  $\text{MX}_3$  的化合物, 配位数均大于 3。例如  $\text{CrCl}_3$  是层形结构, 铬原子的周围有六个氯原子配位; 在  $\text{CuCl}_2$  中, 每一铜原子有四个氯原子配位, 呈链型结构  $-\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{Cl}-\text{CuCl}_2-$ ; 在  $\text{AuCl}_3$  中, 金原子是四配位结构的  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$  分子。

### 3.3.3 四配位络合物的结构

在络合物中, 四配位是非常重要的配位, 它主要有两种构型: 四面体形和平面正方形。

非过渡元素的四配位络合物, 如  $\text{BeCl}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlF}_4^-$  等绝大多数是四面体。

过渡元素的四配位络合物可有四面体形和平面正方形两种构型。一种络合物究竟采取哪一种构型, 主要考虑下面两种因素: 配位场稳定化能和配位体相互间的排斥作用。

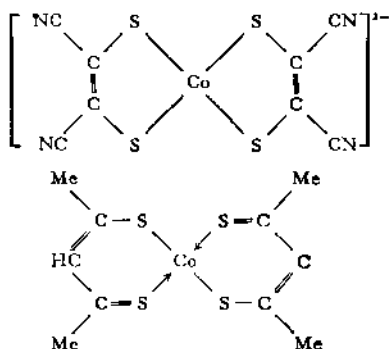
从配位场稳定化能来看, 根据四面体形场和平面正方形场中  $d$  轨道能级的分裂情况,  $d$  电子数不同, 配位场稳定化能在两种场中的差值不同, 如表 3.3.1 所示。

表 3.3.1 四配位络合物的配位场稳定化能 ( $\Delta$ )

$d$ 电子数	弱 场			强 场		
	四面体形	平面正方形	差 值	四面体形	平面正方形	差 值
0	0	0	0	0	0	0
1	0.27	0.51	0.24	0.27	0.51	0.24
2	0.54	1.02	0.48	0.54	1.02	0.48
3	0.36	1.45	1.09	0.81	1.45	0.64
4	0.18	1.22	1.04	1.08	1.96	0.88
5	0	0	0	0.90	2.47	1.57
6	0.27	0.51	0.24	0.72	2.90	2.18
7	0.54	1.02	0.48	0.54	2.67	2.13
8	0.36	1.45	1.09	0.36	2.44	2.08
9	0.18	1.22	1.04	0.18	1.22	1.04
10	0	0	0	0	0	0

由表 3.3.1 中的数据可见,  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  在弱场中配位场稳定化能为 0, 采取四面体分布, 相互间排斥力最小, 所以  $\text{TiCl}_4$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{ZnX}_4]^{2-}$  等均采取四面体排列。  $d^1$  和  $d^6$  在弱场中配位场稳定化能的差值非常小, 排斥因素占优势, 所以  $\text{VCl}_4$ ,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  仍采取四面体形。

$d^2$  和  $d^7$  在弱场中配位场稳定化能仍较小, 在第一长周期过渡元素中, 四面体形和平面正方形均有, 如  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}$ ),  $\text{CoX}_2 \cdot 2\text{L}$  ( $\text{L}=\text{卤素}, \text{吡啶等}$ ) 均为四面体形, 而下列两式则为平面正方形:



对于  $d^3$ ,  $d^7$  的中心原子, 配位场稳定化能的差别较大, 应是平面正方形, 但实验数据不多。对于  $d^6$  的四配位络合物, 应为平面正方形, 这时络合物自旋成对显反磁性, 第二和第三长周期过渡元素确是如此, 如  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AgF}_4^-$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  等, 而第一长周期过渡元素, 因中心离子较小, 碰到电负性高、体积大的配位体时, 则需要考虑排斥因素。通常平面正方形和四面体形都有, 例如,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  为黄棕色、反磁性的平面正方形构型络合物; 而蓝绿色、顺磁性的  $[\text{NiX}_4]^{2-}$  ( $X=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) 为四面体形的络合物。  $d^9$  的  $\text{Cu}^{2+}$  络合物从配位场稳定化能考虑应为平面正方形, 从排斥力考虑, 四面体形能量较低。

### 3.3.4 五配位络合物的结构

近年来发现配位数为 5 的络合物在增加, 但相对于配位数为

4, 6 而言仍很少。五配位络合物有两种基本结构型式, 三方双锥和四方锥。

根据杂化轨道理论, 这两种构型均用  $dsp^3$  杂化轨道。三方双锥中的  $d$  轨道为  $d_{x^2}$ , 四方锥中为  $d_{x^2-y^2}$ 。如果从细分来看,  $dsp^3$  可分两部分:

$d_{x^2}sp^3$ :  $sp^2$ ——三个水平的平面三角形排布的键

$d_{x^2}p_z$ ——两个垂直轴上的键

$d_{x^2-y^2}sp^3$ :  $dsp^2$ ——四个底座上的键

$p_z$ ——顶端的键

一个络合物究竟采取哪一种结构型式, 往往受到各种因素的影响, 这些因素包括配位体的电负性、配位体的空间需要、键对和孤对电子的相互排斥作用、键对和  $d$  电子的相互排斥作用以及配位场稳定化能的相对大小, 等等。在  $[MnCl_5]^{2-}$  和  $VO(acac)_2$  等络合物中,  $M$  呈四方锥形配位, 在  $[CdCl_5]^{2-}$  和  $VCl_3 \cdot 2N(CH_3)_3$  等络合物中,  $M$  呈三方双锥形配位。图 3.3.1 示出  $VO(acac)_2$  的结构。

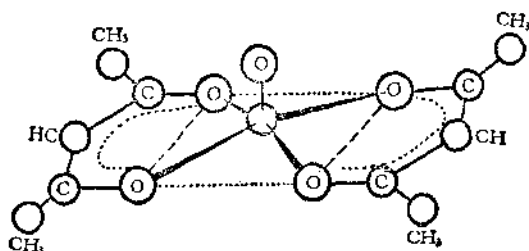


图 3.3.1  $VO(acac)_2$  的结构  
(图中中心的原子代表 V 原子)

在  $VO(acac)_2$  结构中,  $V$  与顶上的氧原子键长  $V=O$  为  $1.57 \text{ \AA}$ ,  $V$  与  $acac$  中的氧原子键长  $V-O$  为  $1.97 \text{ \AA}$ , 后者为单键键长, 而前者比单键短得多, 是多重键。  $V$  与底座上的四个氧原子并不共面, 高出底座平面  $0.55 \text{ \AA}$ 。这些数据说明, 钒原子不是简单地以  $dsp^3$  杂化轨道成键, 而是整个价层的  $3d$ ,  $4s$ ,  $4p$  轨道都参

与成键作用。

三方双锥和四方锥这两种结构型式可通过变形从一种形式得到另一种型式，如图 3.3.2 所示。 $\text{CdCl}_4^{2-}$  几乎是理想的三方双锥结构， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  则是理想的四方锥结构， $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ ， $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO})_3^{2+}$ ， $\text{Ni}(\text{CN})_5^-$ ， $\text{Nb}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_5$ ， $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  等可看成由于变形而形成的中间结构型式。

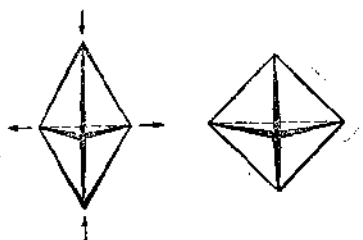


图 3.3.2 三方双锥与四方锥的关系

配位数不能简单地从化学式来判别。例如， $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  中包含有  $\text{CoCl}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$ ，而  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  中则包含有六配位的链型结构  $-\text{F}-\text{AlF}_4-\text{F}-\text{AlF}_4-$ ，等等。

### 3.3.5 六配位络合物的结构

在过渡金属络合物中，六配位的络合物是最普遍、最重要的形式。六配位络合物通常取正八面体或变形八面体。关于八面体的配位已在前面两节作为典型进行分析，在此不再详细讨论。

变形八面体有两种变形方式，获得两种对称性不同的结构，一是沿四重轴拉长或压缩，可保持四重轴对称性，如图 3.3.3(a) 所示；另一是沿三重轴拉长或压缩，可保持三重轴的对称性，如图 3.3.3(b) 所示。

六配位络合物采用三方柱形的结构，为数较少。

### 3.3.6 七配位络合物的结构

七配位络合物比较少见，在已测定结构的 200 多个七配位络合物中，可归纳出下面三种结构型式：五角双锥形，如  $\text{UO}_2\text{F}_3^-$ ；单加冠八面体形，即在八面体的一个面上加上一配位体，如  $\text{NbOF}_6^{3-}$ ；单加冠三方柱形，即在三方柱的柱面上加上一个配位，如  $\text{TaF}_7^-$ 。这三种结构形式示于图 3.3.4 中。

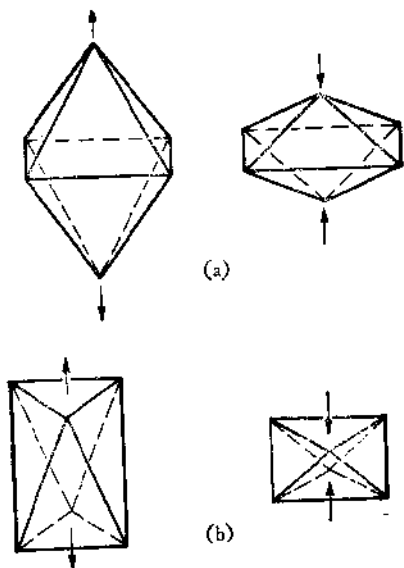


图 3.3.3 八面体的两种变形方式

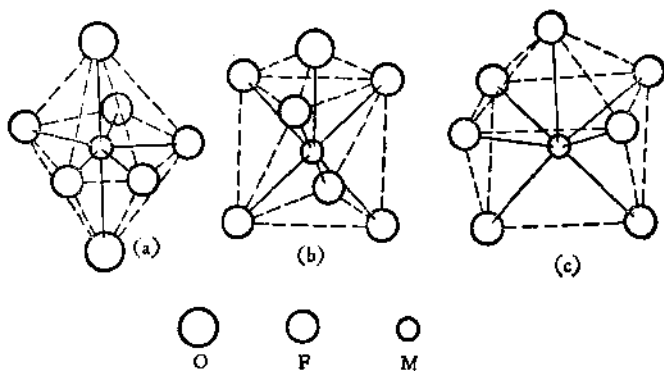


图 3.3.4 七配位络合物的结构  
(a)  $\text{UO}_2\text{F}_6^{3-}$  (b)  $\text{NbOF}_6^{3-}$  (c)  $\text{TaF}_7^{4-}$

### 3.3.7 高配位络合物的结构

配位数为 8, 9, 10, 12 的络合物, 都是高配位的络合物。一般

而言,形成高配位的络合物,需要具备下面几个条件:第一,中心原子较大,而配位体较小,使在络合物中配位体相互间空间阻碍较小。第二,中心原子或离子含  $d$  电子数较少,与配位体的电子间的排斥力小。第三,在配键形成时,电荷从  $L \rightarrow M$ ,为了使  $M$  上的电荷不致积累过多, $M$  的正价态要高,使积累电荷不显著。从上述三点考虑,高配位络合物通常是第二和第三长周期的过渡元素,镧系和铜系元素等半径大,电子组态为  $d^0 \rightarrow d^2$ ,且形式上的氧化态大于 +3 的金属离子。

八个配位体的排列有四种基本形式:六方双锥、立方体、十二面体和四方反棱柱,图 3.3.5 示出这四种排列的结构情况。

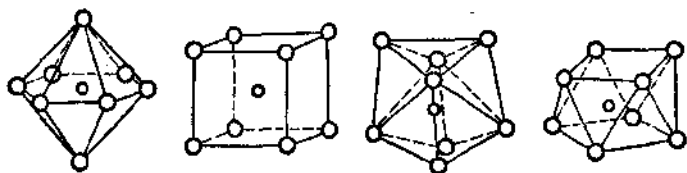


图 3.3.5 八配位的四种形式

六方双锥配位,可以认为轴用  $sp(p_x)$  或  $sd(d_{z^2})$  杂化轨道,水平的六个配位用  $sp^3d^2f$  或  $p^2d^3f$  杂化轨道,如  $[\text{UO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]^-$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  属于这种结构。

采用立方体的配位很少,可以认为用  $sp^3d^2f$  杂化轨道,如  $[\text{NEt}_3]_6$ ,  $[\text{U}(\text{NCS})_6]$  属于这种结构。

十二面体配位用  $sp^3d^2(d_{x^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$  杂化轨道。在八配位络合物中这种结构型式较多,如  $\text{ZrF}_8^{4-}$ ,  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ ,  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OX})_4^{4-}$ , 等等。

四方反棱柱形配位用  $sp^3d^2(d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  杂化轨道,  $\text{TaF}_8^{3-}$ ,  $\text{UF}_8^{4-}$ ,  $\text{ReF}_8^{3-}$ ;  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  ( $\text{Na}^+$  盐);  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$  ( $\text{Na}^+$  盐);  $\text{U}(\text{NCS})_8^{4-}$  ( $\text{Cs}^+$  盐);  $\text{M}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ,

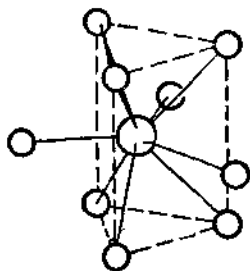


图 3.3.6 九配位的排列

Sm);  $M(\text{acac})_3$  ( $M=\text{Ce, Zr, Th}$ ) 等均属于这种结构。

在九配位络合物中,配位体的排列情况如图 3.3.6 所示。在三棱柱的每一顶点为配位体的位置外,通过三个棱柱面中心的垂线,也是配位体的位置。九配位络合物为数较少,  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ,  $\text{ReH}_9^{2-}$  是九配位。镧系和铀系元素,有些也成为九配位络合物,如  $[\text{Pr}(\text{terpy})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3(\text{Me}_2\text{SO})_3$  等。

### 3.4 金属原子簇化合物的结构

在有些络合物中,金属原子M能够直接成键,通常把这种含有金属M—M键的化合物,称为原子簇化合物。对于这类化合物的研究,在过去十余年中取得很大进展,发展很快。

在原子簇化合物中,金属原子之间形成化学键,有的化合物中两个金属原子直接连接,如  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ,  $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ , 等的多个金属原子互相成键,形成  $M_3$ ,  $M_4$ ,  $M_5$ ,  $M_6$ ,  $M_8$  等原子集团。图 3.4.1 示出原子簇化合物中多个金属原子组成的平面三角形、四面体形、八面体形和立方体形的原子簇。在原子簇化合物中,金属原子簇形成核心,周围通过多种形式的化学键和配位体结合在一起。有时原子簇由两种或两种以上的金属组成。

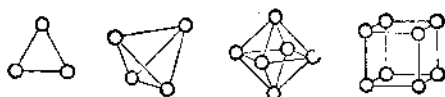


图 3.4.1 多个金属原子组成的原子簇

许多过渡金属元素能形成原子簇化合物,它们在周期表中的

表 3.4.1 能组成原子簇的金属元素

V	VI	VII	VIII			I	II
V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



分布如表 3.4.1 所示, 各个元素所能组成原子簇的原子数往往依照不同的配位体和结构而定, 例如 Rh 可以组成原子数为 2, 3, 4, 6, 7, 12, 13, 17 等的原子簇。

下面分别根据原子簇中的原子数, 选择一些典型的原子簇化合物, 讨论它们的结构和性质。

### 3.4.1 双核原子簇化合物

氯化亚汞 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) 是早已为人们所知道的双核原子簇化合物, 分子呈直线型,  $\text{Hg}-\text{Hg}$  直接成键,  $\text{Hg}-\text{Hg}$ , 2.53 Å,  $\text{Hg}-\text{Cl}$ , 2.43 Å, 它的晶体结构示于图 3.4.2 中。

除汞以外, 若干金属和卤素形成的络合离子中, 金属原子和金属原子之间常常形成双核原子簇。在这些络合离子中, 金属离子通常按八面体配位, 再以八面体共面连接成双核络合离子。例如, 在  $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  中, 络合离子  $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$  的  $\text{W}-\text{W}$  距离为 2.44 Å, 明显地形成化学键。在  $\text{Re}_2\text{Cl}_9^{3-}$  中,  $\text{Re}-\text{Re}$ , 2.71 Å, 在  $\text{Mo}_2\text{Cl}_9^{3-}$  中,  $\text{Mo}-\text{Mo}$ , 2.66 Å, 其它如  $\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_9^{3-}$  等也具有同样的结构。图 3.4.3 示出  $\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{3-}$  的结构。

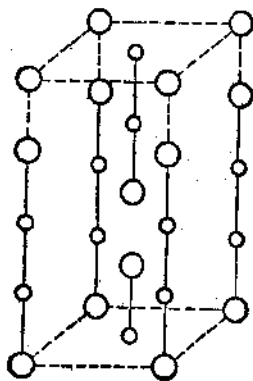


图 3.4.2  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  的晶体结构

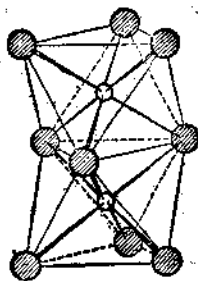


图 3.4.3  $\text{Tl}_2\text{Cl}_9^{3-}$  的结构

金属羰基络合物中, 有许多是双核原子簇化合物, 如  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$  (其中  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$  等), 它们的结构如图

3.2.3 所示。

$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  的结构示于图 3.4.4(a) 中, 它由两个  $\text{ReCl}_4$  直接结合而成。实验测定的  $\text{Re}-\text{Re}$  键(2.24 Å)比正常单键要短, 上下氯原子对齐成四方柱形,  $\text{Cl}-\text{Cl}$ , 3.32 Å, 为什么氯原子不因空间阻碍而互相回避? 为什么  $\text{Re}-\text{Re}$  键比单键要短呢? 这是由于  $\text{Re}$  和  $\text{Re}$  之间除了形成  $\sigma$  键之外, 还有由两个原子的  $d_{xz}$  轨道和  $d_{yz}$  轨道互相重叠形成的两个  $\pi$  键, 以及由两个铼原子的上下两个  $d_{xy}$  轨道和  $d_{x^2-y^2}$  轨道互相重叠形成的  $\delta$  键, 加强了  $\text{Re}-\text{Re}$  间的结合。图 3.4.4 (b) 和图 3.4.4(c) 分别示出  $\pi$  键和  $\delta$  键的形成情况。

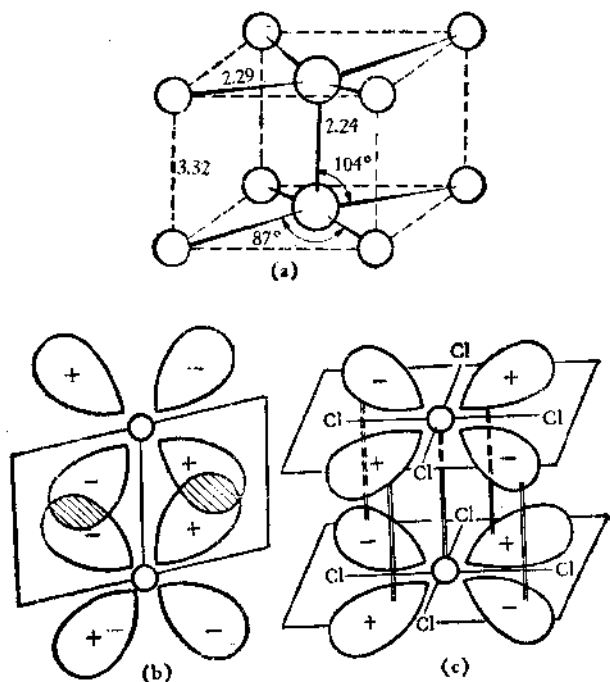
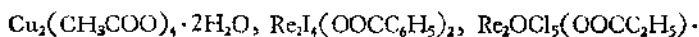


图 3.4.4  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  的结构 (a) 以及分子中的  $\pi$  键 (b) 和  $\delta$  键 (c)

( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub> 和  $\text{Re}_2\text{OCl}_3(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2(\text{PPh}_3)_2$  等是通过  $\text{R}-\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$  桥键形成的双核原子簇络合物, 它们的结构示于图 3.4.5 中。

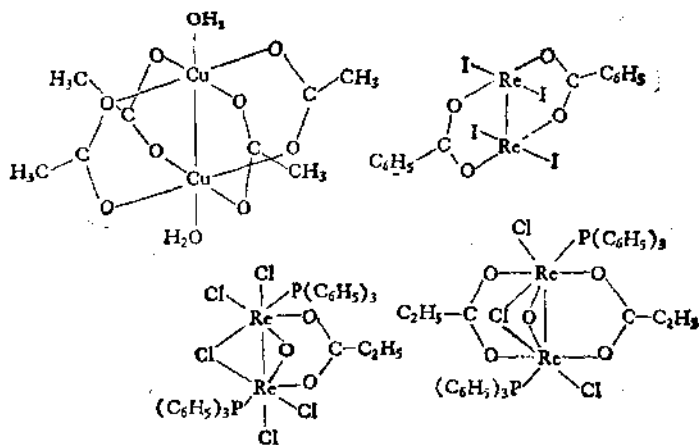


图 3.4.5 若干桥键形成的双核原子簇化合物的结构

### 3.4.2 含有 $\text{M}_3$ 的原子簇化合物

过渡金属元素形成三角形  $\text{M}_3$  金属原子簇化合物, 如  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Pt}_3(\text{CO})_6^{2-}$  等。它们的结构如下。

$[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  是由  $\text{Re}(\text{III})$  的卤化物形成的, 三个铼原子在一平面上,  $\text{Re}-\text{Re}, 2.48 \text{ \AA}$ 。这  $\text{Re}_3$  原子簇由同一平面上的三个氯原子通过桥键进一步结合, 每个铼原子还和三个端梢上的氯原子结合, 其结构示于图 3.4.6(a) 中。

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  中包含有三角形的  $\text{Fe}_3$  原子簇, 在三个铁原子中有一对铁原子之间含有两个  $\text{CO}$  组成的桥键, 如图 3.4.6(b) 所示。

通式为  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$  的  $\text{Pt}$  的络合物中 ( $n = 2, 3, 4, 5$ ), 均含有  $\text{Pt}_3$  三角形原子簇,  $\text{Pt}-\text{Pt}, 2.66 \text{ \AA}$ , 在这络离子中的六个羰基, 三个为端梢基团, 三个形成桥键, 如图 3.4.6(c) 所示。这些平面的  $\text{Pt}_3(\text{CO})_6^{2-}$  单位, 尚可进一步重叠堆积, 平面间的距离为  $3.10 \text{ \AA}$ 。

$\text{CH}_3-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$  的结构示于图 3.4.7 中, 由图可见, 三个钴原

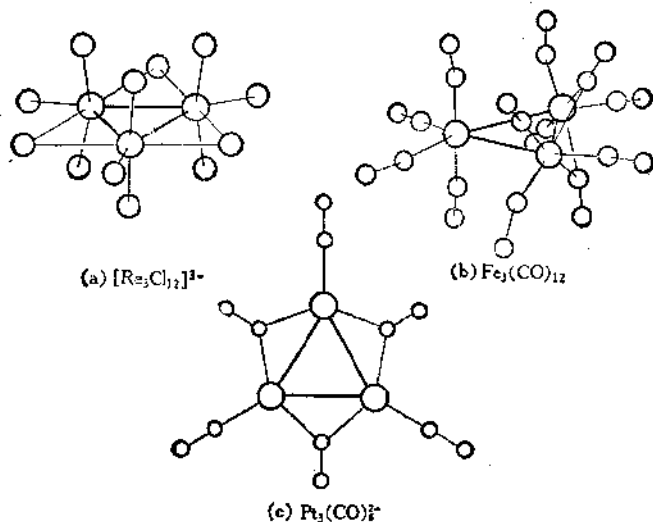


图 3.4.6  $M_3$  原子簇化合物的结构

子组成原子簇，碳原子同时和三个钴原子相连接，另一端和  $\text{C}_2\text{H}_5$  基相连接。

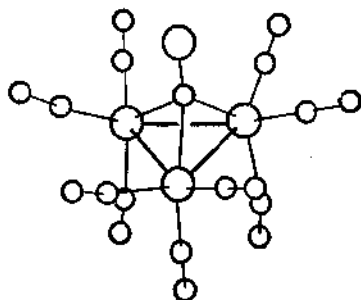


图 3.4.7  $\text{H}_3\text{C}-\text{Co}_3(\text{CO})_3$  的结构

### 3.4.3 含有 $M_4$ 的原子簇化合物

许多金属可形成四聚原子簇化合物，例如  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$  等形成  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,

$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ,  $[\text{Os}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ,  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ,  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$  等化合物。在这些化合物中, 金属原子常组成四面体或变形的四面体的  $\text{M}_4$  原子簇。

图 3.4.8 示出  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  和  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  的结构, 在这些原子簇化合物中,  $\text{M}_4$  均成四面体, 但 CO 配位体的连接方式稍有不同。

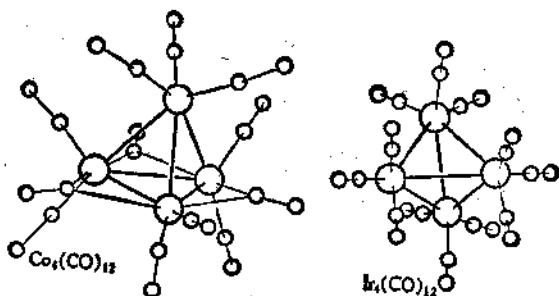


图 3.4.8  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  和  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  的结构

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$  分子中,  $\text{Fe}_4$  组成四面体原子簇, 在四面体的每一面上接一个 CO 配位体, 处在四面体顶点上的铁原子外接

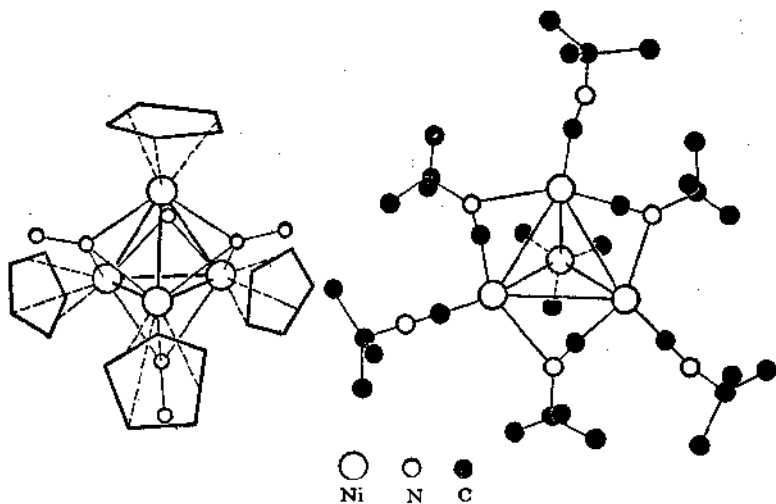


图 3.4.9  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})]_4$  分子的结构

图 3.4.10  $\text{Ni}_4[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_4$  的结构

一个  $C_5H_5$  基,如图 3.4.9 所示。

$Ni_4[CNC(CH_3)_3]_7$  中四个 Ni 原子作为四面体排列, 每个 Ni 原子上有一个  $CNC(CH_3)_3$  配位基, 在四面体的三个面外每个均配位一个  $CNC(CH_3)_3$  基。这时, 整个  $Ni_4$  原子簇比正常的四面体原子簇缺少六个电子, 需要

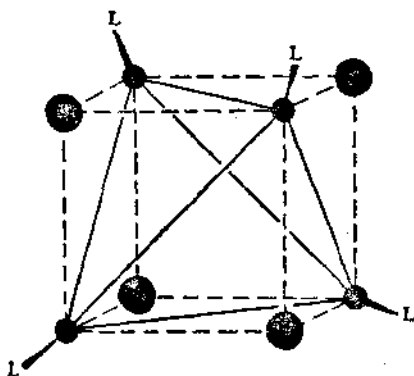


图 3.4.11  $Cu_4I_4$  的结构图中小黑球为 Cu 原子, 大黑球为 I 原子

一个芳烃分子平行地键合到  $Ni_4$  原子簇的第四个面来补足, 因而经常生成  $\{Ni_4[CNC(CH_3)_3]_7 \cdot \text{芳烃}\}$  络合物, 正是这样一个微观空间的特殊结构, 在第四个面上提供了三个炔烃环聚成苯的合成模板催化性能。就是这个原子簇化合物用作催化剂, 在  $25^\circ C$  时能促使  $C_2H_2$  选择

性地环化成苯的原因。图 3.4.10 示出  $Ni_4[CNC(CH_3)_3]_7$  的结构。

若干铜的络合物, 形成  $Cu_4$  原子簇, 例如  $Cu_4I_4 (L = R_3P, R_3As)$ , 其结构如图 3.4.11 所示, 每个碘原子与三个铜原子配位。若同时考虑  $Cu_4I_4$ , 这八个原子排列在立方体的八个顶点上。在  $Cu_4[(i-C_3H_7O)_2PS_2]_4$  中,  $Cu_4$  原子簇也排成四面体, 其中四个边上  $Cu-Cu$  距离为  $2.74 \text{ \AA}$ , 两个边上  $Cu-Cu$ ,  $2.95 \text{ \AA}$ , 每个铜原子周围都有三个硫原子和三个铜原子配位。

在  $Fe_2Rh_2(CO)_8(C_5H_5)_2$ ,  $FeCo_3(CO)_{12}H$  等化合物中, 形成混合金属原子簇化合物, 即在这些化合物中  $Fe_2Rh_2$  和  $FeCo_3$  形成四面体的原子簇。

$Fe_4$  四面体原子簇在生物体中有重要的作用。图 3.4.12 示出铁硫蛋白和  $Fe_4S_4(SCH_2Ph)_4^{2-}$  等络合物中  $Fe_4S_4$  原子簇的结构, 图中  $Fe_4S_4$  呈立方体形, 这四个硫原子称为“无机”硫, 此外每个铁原子还和胱氨酸中的硫原子连接, 为“有机”硫。

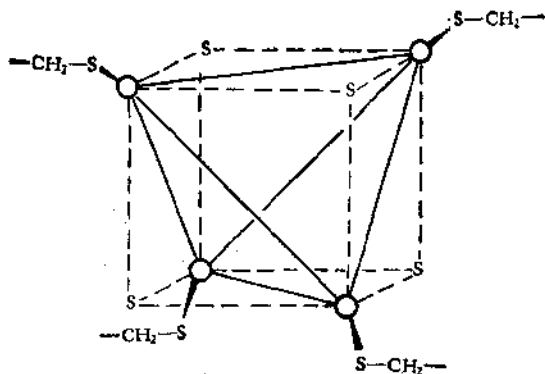
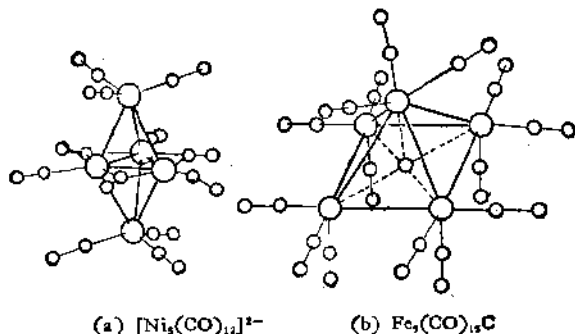


图 3.4.12 铁硫蛋白中的  $\text{Fe}_4\text{S}_4$  原子簇的结构  
 [图中只示出  $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_3)_4$ ]

### 3.4.4 含有 $\text{M}_5$ 的原子簇化合物

在含  $\text{M}_5$  的原子簇化合物中,  $\text{M}_5$  的结构主要有三角双锥形和四方锥形两种。[ $\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}$ ] $^{2-}$  中  $\text{Ni}_5$  为三角双锥形, 络离子具有  $\text{C}_{3v}$  的对称性。  $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$  中  $\text{Fe}_5$  为四方锥结构, 如图 3.4.13 所示。



(a)  $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$       (b)  $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$

图 3.4.13 含有  $\text{M}_5$  的原子簇化合物的结构

### 3.4.5 含有 $\text{M}_6$ 的原子簇化合物

许多金属原子均可形成六聚原子簇化合物, 例如 Nb, Ta, Mo,

W, Rh, Ru 等形成如  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ,  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ ,  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ,  $[\text{W}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{14}]^{4-}$ ,  $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{H}_2$  等。在这些分子或离子中,  $\text{M}_6$  原子簇排列成规则的八面体或变形的八面体。

Mo 和 W 的二卤化物  $\text{MX}_2$  最好将它的化学式写成  $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_4$ , 在它的结构中, 存在八面体  $\text{M}_6$  金属原子簇, 八个 X 原子处在  $\text{M}_6$  八面体的面中心的法线上, 每个 X 原子和三个 M 原子形成多中心桥键, 其结构如图 3.4.14(a) 所示。

在 Nb, Ta, Mo, W 的低价卤化物  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$  和  $[\text{M}_6\text{X}_{18}]^{n-}$  中, 前者 12 个卤素原子 X 在八面体的 12 个棱的外侧形成桥键; 后者除 12 个形成桥键外, 还有六个卤素原子直接和 M 连接配位。关于  $\text{M}_6\text{X}_{12}$  的结构示于图 3.4.14(b) 中。

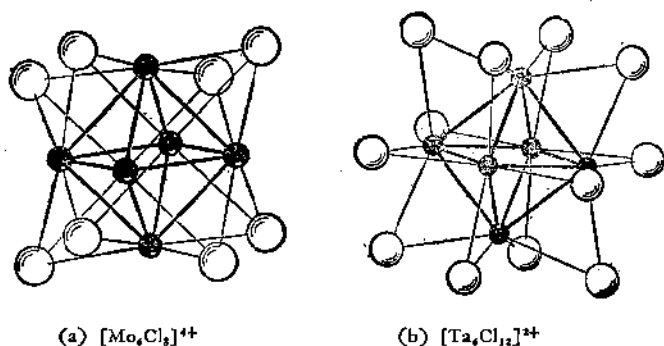


图 3.4.14  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  和  $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$  的结构

晶体结构测定发现不同氧化态的  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}$  的结构参数如下表:

离子	Nb—Nb(Å)	Nb—Cl(桥)(Å)	Nb—Cl(端)(Å)
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$	2.92	2.48	2.61
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{3-}$	2.97	2.43	2.52
$[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$	3.02	2.42	2.46

由这些数据可见, 当 Nb 的氧化态增加, Nb—Cl(端) 缩短, 而



Nb—Nb 距离加长, Nb—Nb 距离加长意味着键减弱, 这是由于电子从多中心成键的分子轨道上移走, 使 Nb<sub>6</sub> 结合在一起的力量削弱了。

在化合物 Cu<sub>4</sub>Ir<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh)<sub>6</sub> 中, 包含由四个铜原子和两个铱原子组成的八面体 M<sub>6</sub> 的混合金属原子簇。

### 3.4.6 含有八个以上金属原子的原子簇化合物

在化合物 (Cu<sub>8</sub>L<sub>6</sub>)(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 中 ( $L = \left[ \begin{array}{c} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-C \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array} \right]^{2-}$ )

八个铜原子形成立方体的 Cu<sub>8</sub> 原子簇, 边长为 2.83 Å, 而六个配位体 L 中 12 个硫原子的位置, 恰好处在更大的立方体 12 个棱的中心位置上。每个铜原子周围有三个硫原子和三个铜原子, Cu—S, 2.25 Å。

在络合离子 [Rh<sub>13</sub>(CO)<sub>24</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 中, 处在原子簇中心的一个金属原子不和配位体配位, 与其余 12 个铑原子不同, 如图 3.4.15 所

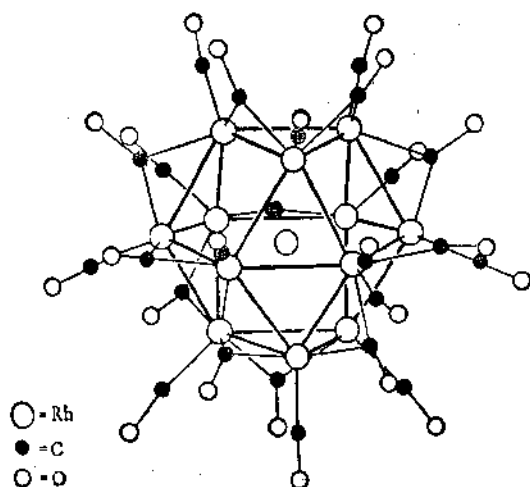


图 3.4.15 [Rh<sub>13</sub>(CO)<sub>24</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 的结构

示\*。由图可见,在原子簇中13个金属原子按照ABA的六方最密堆积的方式排列,可以说这个金属原子簇是一小块金属铱,中心的一个铱原子和金属铱中的原子相似,在其表面上的铱原子和CO配位。

### 参 考 书 目

- [1] C. F. Bell, "Principles and Application of Metal Chelation", Oxford University Press (1978).
- [2] E. Cartmell, G. W. A. Fowles, "Valency and Molecular Structure", 4th ed., Butterworths (1977).
- [3] The Chemical Society, London, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Section I (1964).
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972).
- [5] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, "Stereochemistry of Ionic Solids", in Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., **2**, 1(1960).
- [6] J. E. Fergusson, "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry", Prentice-Hall (1974).
- [7] H. B. Gray, "Chemical Bonds", Benjamin (1973).
- [8] S. F. A. Kettle, "Coordination Compounds", Nelson (1977).
- [9] J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", Dekker (1973).
- [10] M. J. Mays (ed.), "Transition Metals Part 2" (Inorganic Chemistry Series 2, Vol. 6), Butterworths (1975).
- [11] L. E. Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory", 2nd ed., Methuen (1966).
- [12] K. F. Purcell and J. C. Kotz, "Inorganic Chemistry", Saunders (1977).
- [13] M. J. Sionko, R. A. Plane, "Physical Inorganic Chemistry", Benjamin (1968).

---

\* 在这个络合离子中, H原子的结构位置处在原子簇内部, H原子的数目还可以为2, 即络合离子的化学式还可以为  $[\text{Rh}_3(\text{CO})_9\text{H}_2]^{+}$ , 图中没有表示出 H 原子, 请参看: S. Martinengo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7096(1978).

## 31.4 晶体结构基础

### 4.1 晶体的点阵结构和晶体的对称性

#### 4.1.1 晶体结构和点阵

晶体是由原子(或离子、分子)在空间周期性排列构成的固体物质。在晶体中,原子(或离子、分子)按照一定的方式在空间作周期性排列,隔一定的距离重复出现,具有三维空间的周期性。晶体非常广泛地存在着,自然界的固体物质中,绝大多数是晶体。气体、液体和非晶物质在一定条件下也可以转变成晶体。在固体中有些是非晶物质,如玻璃、塑料和松香等,在它们内部原子象液体那样杂乱无章地分布,没有周期性排列的规律,可以看作过冷液体,称为玻璃体或非晶态物质。

晶体的周期性结构,使晶体具有下列共同的性质:熔点一定;能自发地形成规则的多面体外形;各向异性,即在晶体中不同的方向上具有不同的物理性质;均匀性,即一块晶体各部分的宏观性质相同。所以晶体是一种均匀而各向异性的固体。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期地排布,周期很小,宏观观察分辨不出微观的不连续性。气体、液体和玻璃体也有均匀性,那是由于原子杂乱无章地分布,其均匀性来源于原子分布的统计性规律。

为了更好地描述晶体内部原子排列的周期性,把晶体中按周期重复的那一部分原子,抽象成一个几何点,不考虑重复周期中所包含的具体内容,只集中反映周期重复的方式。这样,根据晶体结构的周期性抽象出来的一组点,在三维空间按一定周期重复,构成一个点阵。点阵是一组无限的点,连接其中任意两点可得一向量,将此向量平移,当向量的一端落在任意一点阵点时,向量的另一端必定也落在点阵中的另一个点上。点阵中的每个点都具有相同的

周围环境。点阵结构中每个点阵点所代表的具体内容(分子、原子或离子)称为晶体的结构基元。所以晶体结构可简略地用下式表示:

**晶体结构 = 点阵 + 结构基元**

图 4.1.1 示意表示晶体结构和点阵的关系。图中示出硼酸晶体中  $B(OH)_3$  分子的周期排列方式,由图可见,每两个  $B(OH)_3$  分子构成一个重复单位,称为结构基元,如图中虚线所画的平行四边形内包括的内容。每个结构基元用一个点阵点表示,这些点阵点形成一个点阵,点阵点的重复方式反映了结构基元在空间排列的周期性。

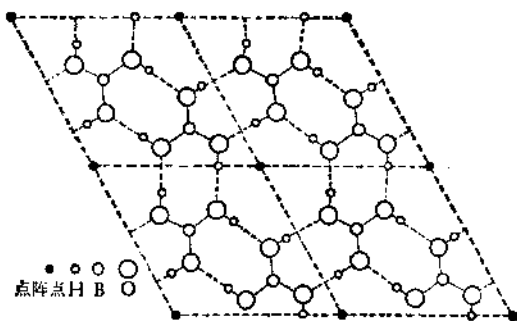


图 4.1.1 晶体结构和点阵的关系

根据点阵的性质,把分布在同一直线上的点阵叫做直线点阵,分布在同一平面中的点阵叫做平面点阵,分布在三维空间的点阵叫做空间点阵。空间点阵必可分解为一组平行的平面点阵,并可选择三个不相平行的单位向量  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  划分成并置的平行六面体单位,而点阵中各点都位于各平行六面体的顶点处。向量  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  的长度  $a$ ,  $b$ ,  $c$  及相互间的夹角  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 称为点阵参数。

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}| &= a, & \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} &= \alpha \\ |\mathbf{b}| &= b, & \mathbf{a} \wedge \mathbf{c} &= \beta \\ |\mathbf{c}| &= c, & \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} &= \gamma \end{aligned}$$

通常选择晶体的坐标轴  $X, Y, Z$  使它们分别和向量  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  平行。

空间点阵可任意选择三个不相平行的单位向量进行划分, 由

于选择单位向量不同,划分的方式也不同,可以具有无数多种形式。但基本上可归结为两类:一类是平行六面体单位中包含一个点阵点,这种单位称为素单位,另一类是每个平行六面体单位中包含两个或两个以上的点阵点,这种单位称为复单位。有时为了一定的目的,将空间点阵按照复单位进行划分。例如在图 4.1.2 中示出的两个空间点阵,若按素单位划分时,它们最高的对称单位只能为一菱面体单位,而按复单位划分时,可得一带心的立方体单位。在复单位中点阵点不是都在平行六面体的顶点处。

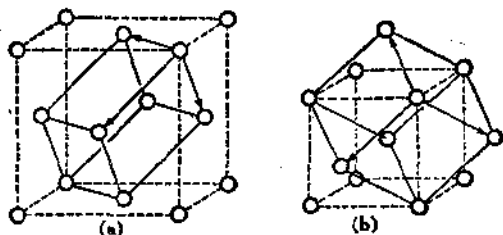


图 4.1.2 (a) 立方面心复单位和菱面体素单位  
(b) 立方体心复单位和菱面体素单位

空间点阵按照确定的平行六面体单位划分后,称为空间格子或叫做晶格。点阵和晶格具有同样的意义,都是从实际晶体结构中抽象出来,表示晶体周期性结构的规律。

## 4.1.2 晶体的对称性

### 1. 晶体的对称元素

晶体的内部结构和晶体的理想外形都具有一定的对称性质。每一对称物体都有一组相应的对称元素,组成对称元素系。物体具有什么样的对称元素系,是物体本身的一种性质。因此可按照晶体所具有的对称元素系,对晶体进行分类,了解晶体的结构和性质。

晶体结构最基本的特点是具有空间点阵结构,晶体的点阵结构使晶体的对称性和分子的对称性有差别,分子结构的对称性是

点对称性,只有四种类型的对称操作和对称元素。

- (1) 旋转操作—— $n$ 重旋转轴。
- (2) 反映操作——镜面。
- (3) 反演操作\*——对称中心。
- (4) 旋转反演操作—— $n$ 重反轴。

晶体的点阵结构,包括平移的对称操作。一方面使晶体结构的对称性在分子结构的四种类型的对称操作和对称元素基础上还增加下列三种类型的对称操作和对称元素:

- (5) 平移操作——点阵。
- (6) 螺旋旋转操作—— $n$ 重螺旋轴。
- (7) 滑移反映操作——滑移面。

另一方面,晶体的对称操作和对称元素必须受点阵的制约。在晶体结构中存在的对称轴,包括旋转轴、螺旋轴和反轴,只有轴次为

表 4.1.1 (a) 晶体中存在的对称面

名称	国际记号	符号	滑移量
镜面	$m$		
轴滑移面	$a$		$\frac{1}{2}a$
	$b$		$\frac{1}{2}b$
	$c$		$\frac{1}{2}c$
对角滑移面	$n$		$\frac{1}{2}(a+b)$ , 或 $\frac{1}{2}(a+c)$ , 或 $\frac{1}{2}(b+c)$ , 或 $\frac{1}{2}(a+b+c)$
金刚石滑移面	$d$		$\frac{1}{4}(a\pm b)$ , 或 $\frac{1}{4}(b\pm c)$ 或 $\frac{1}{4}(a\pm c)$

\* 有的书中又称为倒反操作。

1, 2, 3, 4, 6 几种。而滑移面和螺旋轴中的滑移量,也要受点阵制约。因此,在晶体结构中出现的对称元素,可归纳为以下几种:

- (1) 点阵。
- (2) 对称中心。

(3) 对称面。对称面包括镜面和滑移面,在晶体结构中能够存在的对称面只有表 4.1.1(a) 中列出的几种。

(4) 对称轴。对称轴包括旋转轴、螺旋轴和反轴。晶体中能够存在的对称轴有表 4.1.1(b) 所列的几种。

表 4.1.1(b) 晶体中存在的对称轴

名称	国际记号	符号	滑移量 <sup>1)</sup> 及附注	名称	国际记号	符号	滑移量 <sup>1)</sup> 及附注
一重旋转轴	1			四重螺旋轴	4 <sub>1</sub>		$\frac{1}{4}c$
一重反轴	$\bar{1}$	○	即对称中心		4 <sub>2</sub>		$\frac{2}{4}c$
二重旋转轴	2	●			4 <sub>3</sub>		$\frac{3}{4}c$
二重反轴	$\bar{2}$		即镜面	六重旋转轴	6		
二重螺旋轴	2 <sub>1</sub>		$\frac{1}{2}c$	六重反轴	$\bar{6}$		即 3+2
三重旋转轴	3			六重螺旋轴	6 <sub>1</sub>		$\frac{1}{6}c$
三重反轴	$\bar{3}$		即 3 + i		6 <sub>2</sub>		$\frac{2}{6}c$
三重螺旋轴	3 <sub>1</sub>		$\frac{1}{3}c$		6 <sub>3</sub>		$\frac{3}{6}c$
	3 <sub>2</sub>		$\frac{2}{3}c$		6 <sub>4</sub>		$\frac{4}{6}c$
四重旋转轴	4	■			6 <sub>5</sub>		$\frac{5}{6}c$
四重反轴	$\bar{4}$						

1) 滑移量指平行于轴的方向,这里对称轴平行于  $c$  轴而言。

## 2. 晶胞、晶系和空间点阵型式

按照晶体内部结构的周期性,划分出一个个大小和形状完全一样的平行六面体,以代表晶体结构的基本重复单位,叫做晶胞。

整个晶体就是按晶胞在三维空间周期地重复排列堆砌而成的。晶胞一定是一个平行六面体，但三条边的长度不一定相等，也不一定互相垂直。晶胞的形状和大小由晶体的结构决定。平行六面体的划分方式当然可以有多种，但在实际确定晶胞时，是按一定原则进行的，即一是尽可能反映晶体内部结构的对称性，二是尽可能选取对称性高的素单位。晶胞是晶体结构的基本重复单位。因此研究晶体结构只要了解晶胞的两个基本要素：一个是晶胞的大小和形状，另一个是晶胞内部各个原子的坐标位置，就知道整个晶体的空间结构了。

晶胞由晶体空间点阵中三个不相平行的单位向量  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  所规定，其大小形状用晶胞参数表示，即用晶胞的三个边的长度  $a$ ,  $b$ ,  $c$  和三个边之间的夹角  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  表示。原子在晶胞中的坐标位置通常用分数坐标  $(x, y, z)$  表示，分数坐标是指由晶胞原点指向原子的向量  $\mathbf{r}$  用单位点阵向量  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  表达， $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ 。晶胞的类型一共有七种，分别和七个晶系对应。每个晶系有它自己的特征对称元素，按特征对称元素的有无为标准，沿表 4.1.2 中从上而下的顺序划分晶系，并根据特征对称元素选择晶体的坐标轴  $X, Y, Z$ ，它们分别和  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  单位向量平行。

在空间点阵结构中，必可划出和七个晶系相当的平行六面体晶胞单位，这样，有的晶胞只含一个点阵点，是个素晶胞；有的晶胞中包含两个或两个以上的点阵点，才能和表 4.1.2 规定的对晶胞的要求相符合。这样的晶胞是复晶胞，七个晶系共有十四种空间点阵型式，如图 4.1.3 所示。

### 3. 晶体学点群

晶体的理想外形及其在宏观观察中所表现的对称性称为宏观对称性。宏观对称性是在晶体结构的基础上表现出来的相应的对称性，晶体宏观对称性中的对称元素和晶体结构中相应的对称元素一定是平行的。但是，另一方面，晶体在宏观观察中一般呈现具有连续性和均匀性的物体，任何对称操作中包含的平移已被均匀性所掩盖，晶体结构中的螺旋轴和滑移面，在宏观对称性中表现为



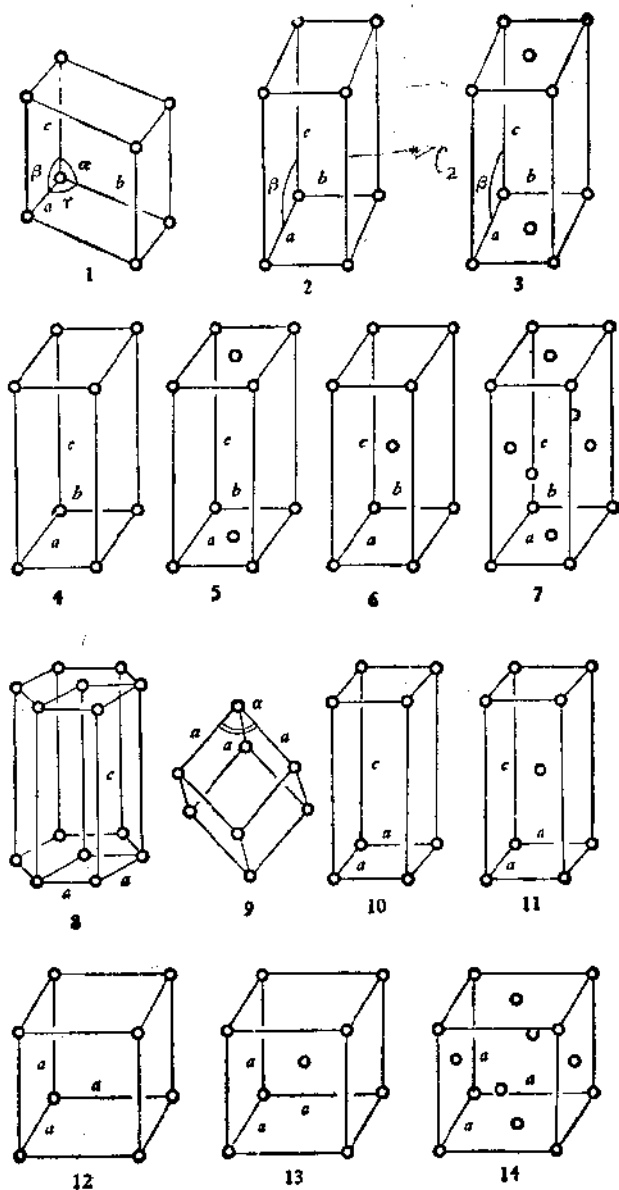


图 4.1.3 十四种空间点阵型式

- |              |              |              |              |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. 三斜 (P)    | 2. 简单单斜 (P)  | 3. 底心单斜 (C)  | 4. 简单正交 (P)  |
| 5. 底心正交 (C)  | 6. 体心正交 (I)  | 7. 面心正交 (F)  | 8. 六方 (P)    |
| 9. 三方 (R)    | 10. 简单四方 (P) | 11. 体心四方 (I) | 12. 简单立方 (P) |
| 13. 体心立方 (I) | 14. 面心立方 (F) |              |              |

表 4.1.2 晶系的划分和选轴的方法

晶系	特征对称元素	晶胞类型	选择晶轴的方法
立方	四个按立方体的 对角线取向的三重 对称轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	四个三重轴和立方体的四个对 角线平行, 立方体的三个互相垂 直的边即为 $a, b, c$ 的方向
六方	六重对称轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$c$ //六重轴, $a, b$ //二重轴, 或 $\perp$ 对称面, 或 $\perp c$ 的恰当的晶棱
四方	四重对称轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$c$ //四重轴, $a, b$ //二重轴, 或 $\perp$ 对称面, 或 $\perp c$ 的恰当的晶棱
三方	三重对称轴	菱面体晶胞 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	$a, b, c$ 选三个与三重轴交成 等角的晶棱
		六方晶胞 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$c$ //三重轴, $a, b$ //二重轴, 或 $\perp$ 对称面, 或选 $\perp c$ 的恰当的晶棱
正交	两个互相垂直的 对称面或三个互相 垂直的二重对称轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a, b, c$ //二重轴或 $\perp$ 对称面
单斜	二重对称轴或对 称面	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$b$ //二重轴或 $\perp$ 对称面, $a, c \perp b$ 轴的晶棱
三斜	无	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a, b, c$ 选三个不共面的晶棱

旋转轴和镜面。所以在晶体外形和宏观观察中表现出来的对称元素只有对称中心、镜面和轴次为 1, 2, 3, 4, 6 的旋转轴和反轴。与这些对称元素相应的对称操作都是点操作。当晶体具有一个以上对称元素时, 这些宏观对称元素一定要通过一个公共点, 相应的对称操作都是点操作, 而且对称操作的数学分析是数学中群论的一个分支, 所以称为点群。将晶体中可能存在的各种宏观对称元素通过一个公共点按一切可能性组合起来, 而又不产生上述以外的对称元素, 组合方式共有 32 种, 称为 32 个晶体学点群。

表 4.1.3 列出 32 个晶体学点群的记号、点群中包含的对称元

表 4.1.3 32个晶体学点群

晶系	点群			对称元素 <sup>1)</sup>	实例
	序号	Schönflies 记号	国际记号		
三斜	1	$C_2$	1	—	$Al_2Si_2O_7(OH)$ (高岭土)
	2	$C_2$	$\bar{1}$	$i$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
单斜	3	$C_2$	2	$C_2$	$BiPO_4, UO_2$
	4	$C_2$	$m$	$\sigma$	$KNO_3$
	5	$C_{2h}$	$2/m$	$\sigma, C_2, i$	$KAlSi_3O_8$
正交	6	$D_2$	222	$3C_2$	$HIO_3$
	7	$C_{2h}$	$mm2$	$C_2, 2\sigma$	$NaNO_2$
	8	$D_{2h}$	$mmm$	$3C_2, 3\sigma, i$	$Mg_2SiO_4$
四方	9	$C_4$	4	$C_4$	$C_4N_4INO_8$
	10	$S_4$	$\bar{4}$	$I_4$	$BPO_4$
	11	$C_{4h}$	$4/m$	$C_4, \sigma, i$	$CaWO_4$
	12	$D_4$	422	$C_4, 4C_2$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
	13	$C_{4v}$	$4mm$	$C_4, 4\sigma$	$BaTiO_3$
	14	$D_{2d}$	$\bar{4}2m$	$I_4, 2C_2, 2C_2'$	$KH_2PO_4$
	15	$D_{4h}$	$4/mmm$	$C_4, 5\sigma, 4C_2, i$	$TiO_2$ (金红石)
三方	16	$C_3$	3	$C_3$	$Ni_3FeO_8$
	17	$C_{3i}$	$\bar{3}$	$C_3, i$	$FeTiO_3, Li_2BeF_4$
	18	$D_3$	32	$C_3, 3C_2$	$\alpha-SiO_2$ (石英)
	19	$C_{3v}$	$3m$	$C_3, 3\sigma$	$LiNbO_3$
	20	$D_{3d}$	$\bar{3}m$	$C_3, 3\sigma, 3C_2, i$	$\alpha-Al_2O_3, LaOF$
六方	21	$C_6$	6	$C_6$	$NaAlSiO_4$
	22	$C_{3h}$	$\bar{6}$	$I_6(C_3, \sigma)$	$Pb_3Ge_3O_{11}$
	23	$C_{6h}$	$6/m$	$C_6, \sigma, i$	$Ca_3(PO_4)_2F$
	24	$D_3$	622	$C_6, 6C_2$	$LaPO_4$
	25	$C_{6v}$	$6mm$	$C_6, 6\sigma$	$ZnO$
	26	$D_{3h}$	$\bar{6}m2$	$I_6(C_3, \sigma), 3\sigma, 3C_2$	$CaCO_3$ (方解石)
	27	$D_{6h}$	$6/mmm$	$C_6, 7\sigma, 6C_2, i$	$BaTiSi_2O_8$
立方	28	$T$	23	$4C_3, 3C_2$	$NaClO_3$
	29	$T_h$	$m\bar{3}$	$4C_3, 3\sigma, 3C_2, i$	$FeS_2$
	30	$O$	432	$4C_3, 3C_2, 6C_2'$	$\beta-Mn$
	31	$T_d$	$\bar{4}3m$	$4C_3, 3I_2, 6\sigma$	$ZnS$
	32	$O_h$	$m\bar{3}m$	$4C_3, 3C_2, 6\sigma, 6C_2', i$	$NaCl$

1) 对称元素符号前的数字代表对称元素的数目,未注数字的表示为1.

素和晶体所属点群的实例,表中具有对称中心(*i*)的11个点群称为 Laue 点群。

#### 4. 空间群

晶体结构具有空间点阵式的周期结构,点阵结构的空间对称操作群称为空间群。

空间群可由螺旋轴、滑移面和点阵等对称元素和每一个点群结合推引得到,即将每个点群的旋转轴用轴次相同的旋转轴或螺旋轴取代组合,原有的镜面用平行的镜面或滑移面取代组合。组合时考虑点阵对称的平移操作,组合后产生的对称元素既不超出表 4.1.1 所列的对称元素的范围,相应的宏观对称性也不超过原有的点群,即可推出 230 个空间群。

属于同一个点群的晶体,可以分别隶属于几个空间群。每个空间群前面的记号称为空间群的 Schönflies 记号,后面是国际记号。例如,  $D_{2h}^{14} - P \begin{smallmatrix} 2_1 \\ n \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2_1 \\ m \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2_1 \\ a \end{smallmatrix}$ ,  $D_{2h}$  是点群记号,  $D_{2h}^{14}$  是空间群的 Schönflies 记号,“-”后是国际记号,第一个大写字母表示点阵型式, *P* 为简单点阵,其余三个表示晶体中三个方向的对称性。各个晶系的三个位的方向的规定列于表 4.1.4 中。根据表列的次序就可以了解晶体的对称性。例如  $D_{2h}^{14} - P \begin{smallmatrix} 2_1 \\ n \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2_1 \\ m \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 2_1 \\ a \end{smallmatrix}$  表示晶体为正交简单点阵型式, // **a** 有  $2_1$  轴, ⊥ **a** 有 *n* 滑移面; // **b** 有  $2_1$  轴, ⊥ **b** 有镜面; // **c** 有  $2_1$  轴, ⊥ **c** 有 *a* 滑移面。

表 4.1.4 空间群国际记号中规定三个位的方向

晶 系	国际记号中三个位规定的方向		
立方	<b>a</b>	<b>a + b + c</b>	<b>a + b</b>
六方	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>2a + b</b>
四方	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>a + b</b>
三方(按六方晶胞)	<b>c</b>	<b>a</b>	
正交	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
单斜	<b>b</b>		
三斜	<b>a</b>		

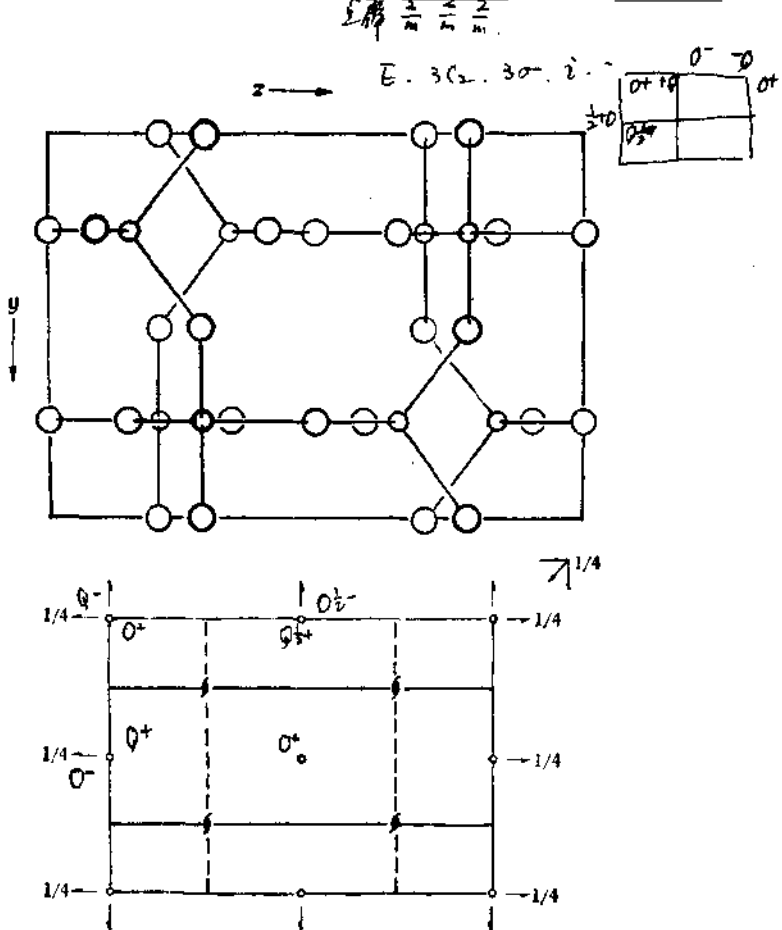


图 4.1.4  $P_2O_5$  (正交晶系稳定晶体) 的晶体结构(上)

及其所属的空间群  $(D_{2h}^{18} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a})$  的对称元素系(下)

图中大球代表氧原子, 小球代表磷原子, 原子的坐标参数如下:

原 子	$x$	$y$	$z$	晶胞中等效点数
$P_1$	0.244	1/4	-0.288	4
$P_2$	-0.098	1/4	0.156	4
$O_1$	-0.219	1/4	0.011	4
$O_2$	-0.142	1/4	0.346	4
$O_3$	0.055	1/4	0.089	4
$O_4$	0.136	0.000	0.282	8

一般等效点系为:

$$x, y, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$$

$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} - y, x; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z.$$

图 4.1.4 示出  $P_2O_5$  的晶体结构及其所属空间群的对称元素系。已知  $P_2O_5$  有三种晶型,其中之一为稳定的、难挥发的正交晶系晶体,晶胞参数为

$$a = 9.23 \text{ \AA}, b = 4.94 \text{ \AA}, c = 7.18 \text{ \AA}$$

晶胞中包含  $4[P_2O_5]$ , 晶体所属空间群为  $D_{2h}^{16} - P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$ 。根据晶胞中原子的坐标参数,可以画出原子在晶胞中的位置以及对称元素的分布。图 4.1.4 为晶体结构沿  $x$  方向的投影图, $x$  方向由纸面向上。垂直于  $x$  轴有  $n$  滑移面,在晶胞的右上方用  $(\overline{7})$  表示,平行于  $x$  轴有  $2_1$  螺旋轴用  $(\left| \right|)$  表示,平行于  $y$  轴有  $2_1$  螺旋轴,用  $(\rightarrow)$  表示,垂直于  $y$  轴有镜面  $m$ ,位置在  $y$  为  $\frac{1}{4}$  和  $\frac{3}{4}$  处,用粗黑线表示。平行于  $x$  轴有  $2_1$  螺旋轴,用  $(\rightarrow)$  表示,垂直于  $x$  轴有  $a$  滑移面,位置在  $x$  为  $\frac{1}{4}$  和  $\frac{3}{4}$  处,用粗虚线表示。对称中心用小圆圈表示。图中既反映出晶体内部原子排列的周期性和原子间的相互关系,也反映该空间群中对称元素的排布情况。所以根据晶体的晶系、晶胞参数、空间群及原子坐标参数等,就可以全面地了解晶体的结构。

## 4.2 晶体结构研究在无机化学中的作用

无机化合物的结构化学有着极其丰富的内容,这不仅是由于组成无机物的元素种类繁多,而且由于大多数无机物是以晶体形式出现,晶体结构有许多特点,为无机结构化学增添许多内容,本节从三个方面讨论这个问题。

### 4.2.1 晶体重要性

晶体结构研究在无机化学中有重大的意义,可从下列几方面来看:

1. 大多数无机物在常温下以晶体形态存在,而且有的只有晶

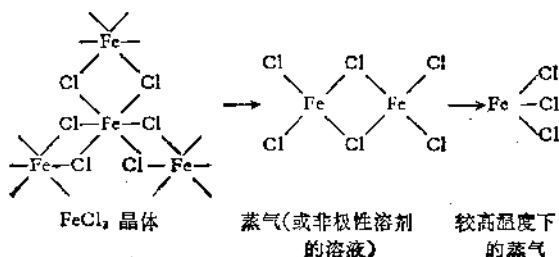
态才存在这种化合物。

单质中的大多数(约 90% 左右)在常温下是晶体,无机化合物中的大多数也是以晶体形式存在。虽然有一部分重要试剂及原料在常温下不是晶体,而化学反应通常是在溶液中或气相中进行,但大多数反应物和产物却是晶体,在反应过程中晶体的产生或消失,就涉及许多有关晶体的结构和性质的问题。

有些无机物只在晶体中出现,例如,明矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 、五水硫酸铜 $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ 等水合物、酸式盐(如  $NaHCO_3$ )、碱式盐[如  $FeO(OH)$ ],等等。这些化合物在溶液中并不真正存在,在气相中也不出现,它们的结构只能在晶体中加以测定。

许多天然矿物由于结构的特殊性,成分可在一定范围内改变,例如,在矿物绿柱石中环状的负离子 $(Si_3O_{18})^{12-}$ 堆积成柱体,并形成孔道,氢原子可存在孔道中,形成含有氢原子的化合物。层型结构的粘土矿物,组成可在相当大的范围内变化。还有许多包合物,例如,气体水合物  $Xc \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$ ,  $Cl_2 \cdot 8H_2O$  等,它们的组成和性质只有在晶体结构中才能予以正确的阐明。

大多数无机晶体的结构是链型、层型或三维骨架的无限结构。这种结构是晶体中所特有的,当晶体熔融、溶解或气化时,这种结构往往会遭受破坏或引起改变。例如,常温下  $FeCl_3$  晶体是层型的无限结构,每个铁原子周围有六个氯原子配位,当加热时会蒸发成蒸气,在较低的温度下,以  $Fe_2Cl_6$  分子存在,在较高温度下,则以  $FeCl_3$  分子形式存在,如下式所示。



这三种形态的分子不同, 结构也不相同, 通过晶体结构可以了解  $\text{FeCl}_3$  晶体的结构. 无机物中虽然也存在一些在固、液、气三种状态下分子构型相同的类型, 如  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  等, 但毕竟为数很少.

2. 通过晶体结构可以了解组成晶体的结构单位, 正确地提出它的结构式.

在无机物晶体中, 往往表示组成的化学式很相似, 而它的结构和组成晶体结构的单位并不相同. 例如, 在卤化物  $\text{MX}_5$  晶体中, M和X的比例都是 1:5, 可是它们的结构以及晶体结构的组成单位却不一定相同. 表 4.2.1 列出七种  $\text{MX}_5$  晶体的情况.

表 4.2.1 若干  $\text{MX}_5$  型化合物在晶体中的结构单位

$\text{MX}_5$	M的配位数	在晶体中的结构单位
$\text{PBr}_5$	4	$(\text{PBr}_4)^+\text{Br}^-$
$\text{PCl}_5$	4和6	$(\text{PCl}_4)^+(\text{PCl}_6)^-$
$\text{NbCl}_5$	6	$\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$
$\text{MoF}_5$	6	$\text{Mo}_2\text{F}_{10}$
$\text{BiF}_5$	6	链型 $(\text{BiF}_5)_n$
$\text{PaF}_5$	7	链型 $(\text{PaF}_5)_n$
$\beta\text{-UF}_5$	7	三维离子结构 $\text{U}^{5+}$ 和 $\text{F}^-$

在许多水合物晶体中, 结晶水的数目以及水的存在形式, 可以通过晶体结构获得正确的数据, 纠正不合理的化学式, 如表 4.2.2 所示.

表 4.2.2 若干水合物的化学式和结构式

化 学 式	结 构 式
$\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_3\text{O})^+\text{Cl}^-$
$\text{Na}_2\text{BO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$4(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{11}]\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

许多无机物并不能从化学式看出适合于其中原子价态的结构



式，而往往需要通过晶体结构加以测定。例如下面列出一些包含混合价态化合物的原子价态的状况。

化 学 式	结 构 式
$\text{GaCl}_3$	$\text{Ga}^I(\text{Ga}^{III}\text{Cl}_2)$
$\text{PdF}_2$	$\text{Pd}^{II}(\text{Pd}^{IV}\text{F}_2)$
$\text{CsAuCl}_3$	$\text{Cs}_2(\text{Au}^I\text{Cl}_2)(\text{Au}^{III}\text{Cl}_4)$
$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$	$(\text{NH}_4)_4(\text{Sb}^{III}\text{Cl}_4)(\text{Sb}^V\text{Cl}_6)$

在晶体中，化合物的化学式和它的结构并没有必然的联系，组成同为 AX 的化合物，结构情况和配位情况可以完全不同，因此性质也完全不同。例如下表中组成的化学式同为 AX，而原子的配位数不同。在晶体中，它们的立体构型可以完全不同，图 4.2.1 中示出一些组成为 AX 型晶体的结构和配位情况。

AX	HI	AuI	BN	CuI	NaI	CsI
A原子的配位数	1	2	3	4	6	8

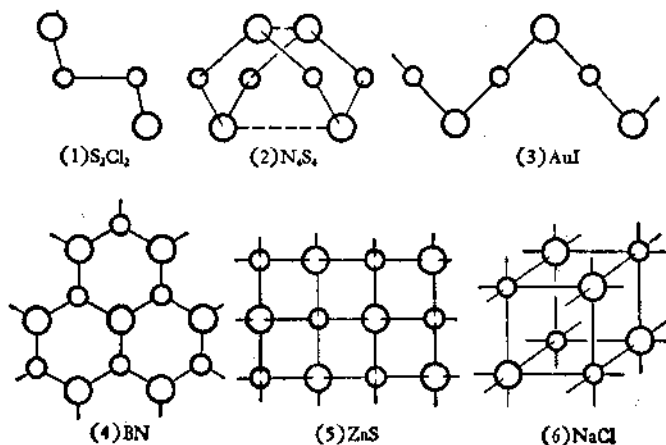


图 4.2.1 AX 型化合物晶体中几种结构型式

图 4.2.2 示出组成为  $\text{AX}_3$  型晶体的几种结构型式。图中组成比虽然都为 1:3，但结构型式却完全不同。由 (a) → (d) 为分立

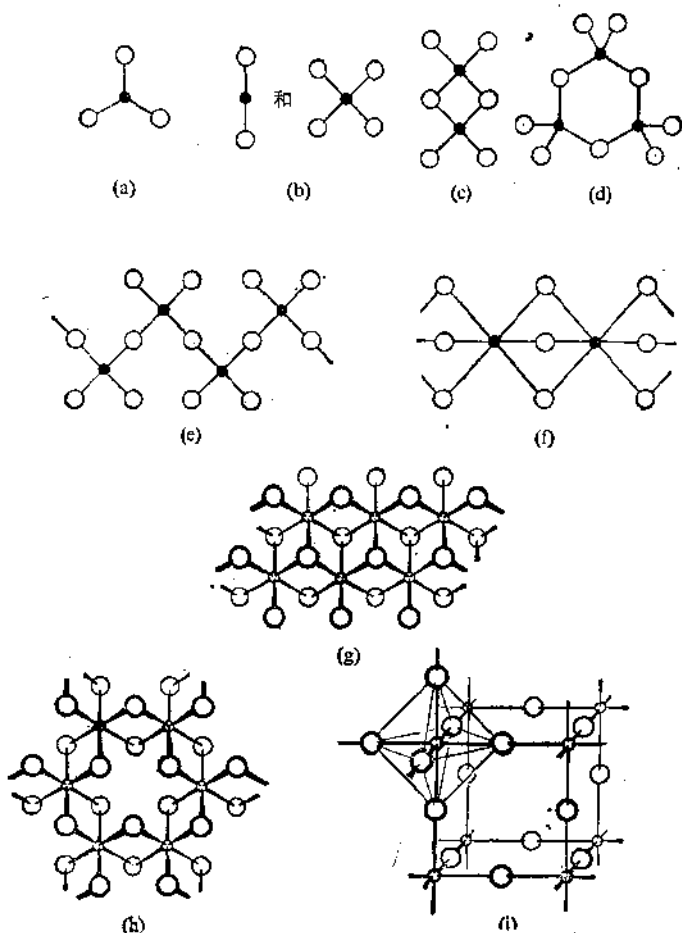


图 4.2.2 若干  $AX_3$  型化合物的结构

(a)  $SO_3$ , (b)  $[ICl_2][ICl_4]$ , (c)  $Al_2Cl_6$ , (d)  $S_3O_6$ ,  
 (e)  $AuF_3$ , (f)  $ZrI_3$ , (g)  $MoO_3$ , (h)  $\alpha-TiCl_3$ , (i)  $R_2O_3$

的有限分子, 如  $SO_3$  属于 (a) 的结构,  $[ICl_2][ICl_4]$  属于 (b) 的结构,  $Al_2Cl_6$  属于 (c) 的结构, 环状  $S_3O_6$  分子属于 (d) 的结构. 由 (e)  $\rightarrow$  (g) 为链型分子,  $AuF_3$  属于 (e) 的结构,  $ZrI_3$  属于 (f) 的结构,  $MoO_3$  则属于 (g) 的结构. (h) 为层型结构,  $\alpha, \gamma-TiCl_3$  属于

这种型式。(i) 为三维骨架型结构,  $\text{ReO}_3$  属于这种型式。

通过测定晶体结构, 可以准确地获得分子的立体构型、原子的配位情况、键长和键角的数据。这些数据对于探讨化学键理论、研究晶体结构和性质的关系, 提供了重要的基础。

3. 根据晶体的特殊性质, 改变晶体的组成和结构, 创造出各种特殊性能的材料。

晶体中存在缺陷, 这是晶体特有的一种性质, 研究晶体的结构和性能, 利用晶体的这种特有性质, 可以控制缺陷的形成, 制造出各种材料及器件。

晶体中的缺陷, 由于它破坏了正常的点阵结构, 对晶体的一系列物理性质和化学性质产生影响。例如纯铁是富有延展性的、较柔软的金属材料, 加入少量的碳及其它金属, 就大大改变它的力学性能, 而成为钢。在高纯度的锗晶体中掺入少量的杂质原子, 就可以制成半导体, 如果引入的杂质其价电子比锗少, 如镓, 会出现带正电的“空穴”, 形成  $p$  型半导体; 若引入的杂质其价电子比锗多, 如砷, 就可形成依靠电子导电的  $n$  型半导体。由硫化物为主体组成的发光材料, 需掺入少量的杂质元素作为激活剂, 提高其发光性能, 例如作荧光屏用的硫化锌镉 ( $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ), 需加入万分之几的银作为激活剂。

处在晶体表面的原子和离子, 其化合价往往没有满足, 显现出一定的余价, 能够吸附其它分子或原子。多相催化反应是在催化剂表面的活性中心上进行的, 催化剂的活性与催化剂的分散度有很大关系, 而表面上的原子空位和其它缺陷, 就成为催化剂的活性中心。

如上所述, 在晶体中, 由于同晶置换及缺陷等的存在, 出现非整比化合物, 其组成可在相当大的范围内变化。有的组成可从一种纯物质连续地改变至另一种纯物质。有的虽然杂质原子的含量极低, 如  $10^{-6}$ — $10^{-4}$ , 也会引起性质的巨大改变。这些晶体所特有的问题, 只有通过晶体化学才能研究解决。非整比化合物是非常重要的—类无机材料, 例如荧光材料、半导体材料、铁氧体以及钨

青铜,等等,关于这类材料的组成、结构和性能的研究,在无机化学和固体物理中正在蓬勃发展。

固体的表面结构,是固体所特有的结构问题,它涉及材料科学和多相催化中的许多问题。

#### 4.2.2 同晶型现象和多晶型现象

同晶型现象在自然界中非常广泛。两个多世纪前,人们就注意到钾明矾的晶体能在饱和的铵明矾溶液中继续结晶、生长,并覆盖上一层铵明矾。以后人们又发现  $\text{CaCO}_3$  (方解石),  $\text{MgCO}_3$  (菱铁矿),  $\text{FeCO}_3$  (菱铁矿)等菱面体晶体的晶面夹角差别甚少,相似的现象也在正交晶体的  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  晶体以及  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{PbSO}_4$  晶体中发现。

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  以及  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$  有着非常相似的晶体外形,相应的化学组成也很相似。这种两个或多个单质或化合物,如果化学式相似,晶体结构型式相同,并能互相置换,则称为同晶型现象。

同晶型现象在化学中有着重要的作用。硫酸钠  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和硒酸钠  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  同晶型,就可根据一个硫原子可以取代一个硒原子的现象,从分析的数据求出硒原子的原子量。

明矾是一类数量较多的同晶型化合物,例如  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 等等,可以看出一个一价的金属离子及一个三价的金属离子和两个硫酸根结合,形成带有十二个结晶水的正八面体的晶体。按这种形式形成的明矾,有着相似的性质。离子  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  往往是可以相互同晶置换的。在一定的条件下,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  这些四面体形状的离子常常也能互相置换。

化合物同晶型的基本条件是点阵型式相同,但是仅仅这一点是不够的,例如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{TiC}$  等均具有  $\text{NaCl}$  型的结构,但因为它们的性质不同,并不能互相置换形成混晶体。所以按现

在的观点,两种同晶型晶体应具有相同的晶体结构型式,而且能够在一定范围内互相置换,形成混晶体。

混晶体有时可按任意比例形成,如  $\text{NaCl}$  和  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$  和  $\text{RbBr}$  等。有时混晶体的组成范围有限。若要形成连续的和任意比例的混晶体,则必须两个化合物的晶体结构型式相同,化学性质相似,而且负离子和正离子的大小相差一般也小于 15%。如果相差太大,往往只能在一定范围内形成混晶体。例如,将  $\text{NaF}$  和  $\text{KF}$  混合结晶,在  $\text{NaF}$  的晶体中,  $\text{Na}^+$  只能有 3% 被  $\text{K}^+$  所置换,而在  $\text{KF}$  的晶体中  $\text{K}^+$  只能有 12% 被  $\text{Na}^+$  所置换。

混晶体的结构有三种可能性: (i) 离子或原子互相置换,形成完全均匀的分布; (ii) 混晶体由两种不同的晶畴组成(例如  $\text{NaCl} + \text{NaBr}$  晶畴), (iii) 离子或原子互相取代,按一定规律分布。

如果一化合物存在两种或两种以上不同的晶体结构型式,则称该化合物存在多晶型现象。多晶型现象在自然界中也很普遍,当外界条件变化时,结构型式发生改变,例如碳、硅和金属的单质、硫化锌、氧化铁、二氧化硅以及一系列的物质均有这一现象。例如铁在  $906-1401^\circ\text{C}$  温度范围内为立方面心结构,而超出这一范围则为立方体心结构。碳在自然界中存在金刚石和石墨两种晶型,虽然从热力学观点来说,在一定条件下一种是稳定的晶型,另一种是介稳的晶型,但由于变化速度的缓慢,一旦形成以后,可以以地质年代存在于自然界中。

关于多晶型现象可大致分为四类:

#### 1. 不改变配位情况的多晶型现象

在许多化合物的多晶型晶体中,离子的配位情况基本上不变,但是配位体的连接方式发生改变或是配位多面体发生一定位移。今举数例如下:

金属镍有立方和六方两种晶型,但它的配位数均为 12。

$\text{ZnS}$  有立方硫化锌和六方硫化锌两种结构,  $\text{Zn}$  和  $\text{S}$  均为四面体配位。

$\text{TiO}_2$  有金红石、板钛矿、锐钛矿三种晶型,在这三种结构中,

Ti 的配位多面体均为  $\{\text{TiO}_6\}$  八面体组成。

$\text{SiO}_2$  有多种晶型, 结构型式可为方石英、鳞石英和石英, 每种结构型式又各有两种晶型  $\alpha$  型和  $\beta$  型。在所有这些多晶型晶体中, 硅周围有四个氧原子, 而氧原子周围有两个硅原子, 配位相同。但是在方石英、鳞石英和石英中连接方式不同。

### 2. 改变配位情况的多晶型现象

这类多晶型现象常发生于金属键和离子键型的晶体中。共价键晶体的结构不容易改变配位情况。

$\text{CsCl}$  在常温下是八配位的  $\text{CsCl}$  型结构, 温度高于  $445^\circ\text{C}$  是六配位的  $\text{NaCl}$  型结构。铁在常温下是立方体心结构, 配位数为 8; 高于  $906^\circ\text{C}$  变为立方面心结构, 配位数为 12, 温度升高至  $1401^\circ\text{C}$  以上又变为立方体心结构。

### 3. 分子热运动形成的多晶型现象

当温度升高时, 晶体中的分子或某些离子团自由旋转, 取得较高的对称性, 而改变晶体的结构。例如低温下  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$  等具有较复杂的结构, 这是因为  $\text{CN}^-$  是一圆柱形离子, 当温度升高时,  $\text{CN}^-$  能自由旋转, 具有球形对称性, 结构型式变为  $\text{NaCl}$  型结构。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  是个极端的例子, 其中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  均有可能旋转, 已知在不同的温度条件下, 稳定存在的晶型不少于六种。高于  $125^\circ\text{C}$ , 当  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  均自由旋转而具有球形对称的离子团时, 它具有  $\text{CsCl}$  型的结构。而当温度降低, 离子团旋转的自由度改变, 降低对称性, 结构变得复杂了。

### 4. 具有键型改变的多晶型现象

这类多晶型现象并不常见。白锡和灰锡的转变是个例子, 白锡具有金属性质, 是室温下稳定存在的晶体, 它具有较复杂的结构 (见图 6.1.7)  $\text{Sn}-\text{Sn}$  间最短距离为  $3.02 \text{ \AA}$ 。灰锡是低温下稳定存在的晶体, 具有金刚石型的结构,  $\text{Sn}-\text{Sn}$  距离为  $2.81 \text{ \AA}$ , 是共价结合的化合物。

金刚石和石墨是碳的两种晶型, 由于相互间结合力性质的差异, 使得晶型间的转变非常缓慢而且困难。

上述四种多晶型转变,总是由于温度、压力等外界条件转变时发生的。对于压力这个因素的影响较单纯,当压力增高时,促使晶体结构往高密度和高配位的方向转变。而温度因素的影响比较复杂,一般升高温度往往配位数下降,而晶体的对称性提高。表 4.2.3 举例列出压力和温度对多晶型转变的情况。

表 4.2.3 压力和温度对结构的影响实例

化合物	低 压 晶 型		高 压 晶 型	
	结构型式	配 位 数	结构型式	配 位 数
RbCl } RbBr }	NaCl 型	6:6	CaCl <sub>2</sub> 型	8:8

基元。在理想的晶体结构中，组成每一结构基元的成分和结构都是完全相同的，这些结构基元在空间位置和取向上也是完全规则地重复排列，所以理想的晶体结构必须满足下面三个条件：

1. 由每一点阵点所代表的结构基元，其化学成分和结构完全相同。

2. 由每一点阵点所代表的结构基元，在空间的取向完全相同。

3. 所有点阵点的分布必须满足点阵基本性质所规定的要求。

但是实际晶体中，往往存在杂质原子和种种缺陷。晶体中的缺陷类型有点缺陷、线缺陷、面缺陷和电子缺陷等。今以点缺陷为例，了解实际晶体的情况。

图 4.2.3 中示意表示出常见的几种点缺陷的类型：空缺陷——在晶体中按照晶体周期性的排列，应当出现原子的位置上没有原子，出现空缺陷的结构，如图中 a 的位置所示。置换缺陷——一种原子被另一种原子置换，如图中 b 所示。填隙缺陷——在晶体中由原子堆积形成的空隙中，外来原子占据空隙位置，如图中 c，这种缺陷常常使点阵扭歪。

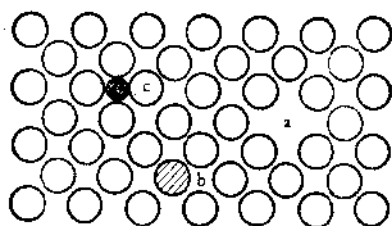


图 4.2.3 点缺陷示意图  
a. 空缺陷， b. 置换， c. 填隙

从化学成分上看，实际晶体中有杂质存在，例如工业用的材料，其纯度达 99%，这时就有 1% 的杂质。有时晶体中的成分并不真正符合化学计量的整比关系，例如按照严格化学计量关系制备所得的  $\text{FeS}$  晶体，铁原子总要少一些，出现一些空缺陷。

更复杂的点缺陷可在离子晶体中存在，例如正离子离开它的位置而重新填入相邻的间隙中，这种正离子空缺陷与间隙正离子常



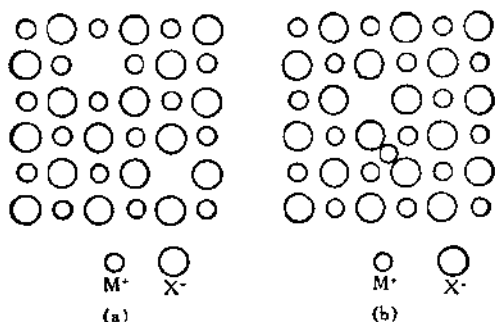


图 4.2.4 Schottky 缺陷 (a) 和 Frenkel 缺陷 (b)

称为 Frenkel 缺陷,如图 4.2.4(b)。而正离子的空缺与负离子的空缺结合,称为 Schottky 缺陷,如图 4.2.4(a)。这两种缺陷表达了离子晶体中由于正、负离子的运动而使晶体具有可观的导电性。在卤化银晶体中,  $\text{Ag}^+$  具有一定的自由运动性能, Frenkel 缺陷使离子从它的结构的正常位置进入空隙位置而移动; Schottky 缺陷使离子从它的正常位置迁移到表面或位错位置。这两种迁移都会在晶体中造成空穴,空穴密度通常随温度升高而增加,  $\text{AgCl}$  晶体在接近熔点时空穴位置大约有 1%。

碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气气氛中加热时,金属含量会比理论值多,数量大约可过多达万分之一。例如在氯化钠晶体中,有少量的钠原子掺入,当辐射的能量使钠原子电离为  $\text{Na}^+ + e^-$ ,  $\text{Na}^+$  占据正常的正离子位置,这时  $\text{Na}^+$  过多,  $\text{Cl}^-$  欠缺,  $\text{Cl}^-$  离子的空缺位置由电子占据,称为电子势阱。电子势阱能吸收可见光,致使离子晶体带色,这种在负离子空缺位置中的电子势阱,称为色中心或 F 中心。色中心的物质实际上是非整比化合物,化学式可表示为  $\text{Na}_{1+\delta}\text{Cl}$ 。图 4.2.5 为一个色中心 (F) 的示意图。

晶体中的杂质原子以及晶体中的缺陷,对于晶体的力学性能、晶体生长、导电性(如半导体性能)等,有着极其重大的作用,在生产上和科研上都非常重要,出现固体物理这一新的科学领域。许多半导体的类型就是控制取代杂质的含量而获得。

实际晶体具有镶嵌结构,由许多大小约为  $10^{-5}\text{cm}$  数量级的镶

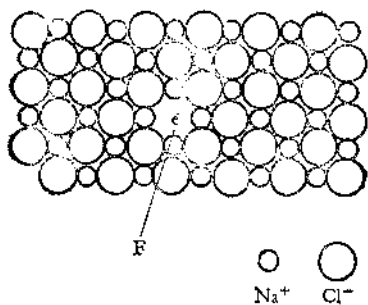


图 4.2.5 色中心示意图

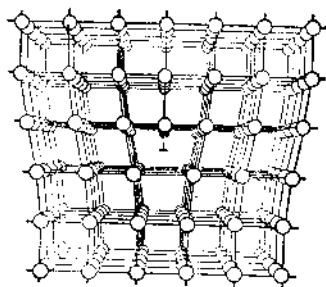


图 4.2.6 刃型位错示意图

嵌小晶粒组成。镶嵌晶粒内部原子按点阵要求排列，镶嵌晶粒之间取向上相差几秒或几分。按照晶体结构的周期性，晶体对X射线的衍射应当非常集中，分辨率应当很高，但是晶体的镶嵌结构降低了衍射的分辨率，镶嵌结构影响晶体的机械强度。例如，对于简单的离子化合物(如NaCl晶体)，可以精确地计算离子间结合力的大小，进一步可估计出晶体的机械拉伸强度。但是，这种理论计算值往往成百成千倍地大于实际测定值，这主要是镶嵌结构所引起。晶体的镶嵌结构是影响晶体性质的重要因素之一，在通常的制备条件下，晶体有明显的镶嵌结构。但在极端细致地控制晶体生长的条件下，可以使晶体镶嵌程度降低，提高晶体的机械强度。

实际的晶体存在位错。当晶体受到外力发生滑移变形时，中间阶段出现位错。正常的滑移发生在原子的密堆积面之间，而滑移使结构发生变化，可看作在滑移面上加入另外一层原子，破坏原来点阵的结构。晶体受外力作用，位错很多，根据研究每 $1\text{cm}^2$ 大约有位错线 $10^8$ — $10^{12}$ 条，而位错线间的距离大约为 $10^{-3}$ — $10^{-5}\text{cm}$ ，与镶嵌块的大小一致。图4.2.6示意表示晶体的刃型位错。晶体中还有螺旋位错，在晶体生长过程中，螺旋位错起很重大的作用。

### 参 考 书 目

- [1] C. W. Burn, "Chemical Crystallography", 2nd ed., Clarendon Press (1961).

- [2] B. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", Cambridge University Press (1976).
- [3] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I. Symmetry Groups, ed. by N. F. M. Henry and K. Lonsdale, The Kynoch Press (1952).  
Vol. III. Physical and Chemical Tables, ed. by C. H. Macgillivray and G. D. Rieck, The Kynoch Press (1962).
- [4] I. Naray-Szabo, "Inorganic Crystal Chemistry", Akademiai Kiado (1969).
- [5] R. E. Newnham, "Structure-Properties Relations", Springer-Verlag (1975).
- [6] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press (1975).
- [7] 唐有祺编,《结晶化学》,高等教育出版社(1958).
- [8] 唐有祺,《对称性原理》(一),科学出版社(1977).
- [9] 周公度著,《晶体结构测定》,科学出版社(1981).

## 31.5 金属和合金的结构

### 5.1 球的密堆积和金属单质的结构

#### 5.1.1 金属键和金属的一般性质

在一百多种化学元素中，金属约占 80%，它们有许多共同的性质：不透明、有金属光泽、能导电传热、富有延展性等。金属的这些性质是金属内部结构的反映。金属元素的电负性较小，电离能也较小，最外层价电子容易脱离原子的束缚，而在金属晶粒中比较自由地运动，形成“自由电子”或称为“离域电子”。这些在三维空间运动，离域范围很大的“自由电子”，把失去价电子的正离子吸引胶合在一起，形成金属晶体。金属的这种结合力，称为金属键力。金属的一般特性都是和金属中存在着这种“自由电子”有关。自由电子能较“自由”地在整个晶粒内运动，使金属具有良好的导电传热性。自由电子能吸收可见光并能随即放出，使金属不透明，有金属光泽。由于自由电子的胶合作用，当晶体受到外力作用时，原子间容易进行滑动，所以金属能捶打成薄片，抽拉成细丝，表现出良好的延展性和可塑性。金属间能形成各种组成的合金，也是由金属键的性质决定的。金属键没有方向性，每个原子中电子的分布基本上是球形对称的，自由电子的胶合作用，将使球形的金属原子作紧密堆积，形成能量较低的稳定体系。

金属的能带理论认为价电子在晶体点阵形成的三维周期性势场中运动。在一个晶粒中的价电子的波函数相互重叠，作为整体，组成许多分子轨道，每个分子轨道空间上延伸到整个晶粒，形成离域的金属键。由于分子轨道数目很多，而能级差的间隔极小，形成能带，金属的价电子按分子轨道理论的基本原理，填充在这些能带中。整个金属晶粒就是由这些离域键结合在一起的原子的集合

体。充满电子的能带叫做满带,未充满电子的能带叫做导带,满带和导带间的能量间隔叫做禁区,根据禁区宽度可以将物体区分为导体、半导体和绝缘体,很好地说明金属和非金属的导电性质。

金属键的强度可用金属的原子化热衡量。表 5.1.1 中所列金属的原子化热是指 1mol 的金属变成气态原子所需要吸收的能量。金属的许多性质和原子化热有关,若原子化热的数值较小时,这种金属通常比较软,熔点比较低。当原子化热的数值较大时,这种金属通常较硬,熔点较高。表 5.1.1 列出金属的原子化热和熔点的数值。表中数据指 298K 时的气化热,只有汞在其熔点,是个例外。

表 5.1.1 金属的原子化热 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 和熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )<sup>1)</sup>

Li	Be																	
161.5	324.3																	
180°	1283°																	
			Na	Mg	Al													
			108.4	146.4	326.4													
			97.5°	650°	660°													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn							
90.0	177.8	376.6	468.6	514.6	397.5	284.5	415.5	428.4	430.1	339.3	130.5							
63.4°	850°	1539°	1725°	1730°	1900°	1247°	1535°	1493°	1455°	1083°	420°							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd							
81.6	163.2	424.7	608.8	719.6	656.9	661.1	640.2	556.5	380.7	284.5	111.7							
38.8°	770°	1509°	1852°	2487°	2610°	—	2400°	1960°	1550°	961°	321°							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg							
78.2	177.8	431.0	619.2	782.4	849.4	782.4	786.6	669.4	564.8	368.2	64.0							
28.7°	704°	920°	2300°	2997°	3380°	3150°	2700°	2454°	1769°	1063°	-38.9°							

1) 本表数据引自: W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill(1976), 或参看 L. Brewer, *Science*, 161, 115(1968).

## 5.1.2 等径圆球的堆积

许多晶体是原子或离子紧密堆积的结构,可以用球体的堆积进行讨论。因为由没有方向性的金属键力、van der Waals 力和静电力形成的金属晶体、分子晶体和离子晶体的结构中,都趋向于使原子或分子具有较大的配位数,堆积比较紧密,势能比较低,晶体较稳定。

对于球形或近似球形的分子,以 van der Waals 力互相吸引形成的晶体,常常采用最密堆积的结构,这样可以提供最多的分子间的接触,也是最稳定的结构。已经证实,低温下稀有气体氦、氖、氩、氪、氙都是按立方或六方最密方式堆积的晶体。在许多简单分子的晶体结构中,分子可以相当自由地旋转,因此它与相邻分子间的相互关系也与球体相类似,这些分子晶体通常也是最密堆积的结构,例如  $H_2$  分子晶体是由转动的  $H_2$  分子按六方最密堆积的方式构成的,而在  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $CH_4$  和  $SiH_4$  等的分子晶体中,分子是按立方最密堆积的方式排列而成的。

在许多离子化合物晶体中,大的离子按最密堆积方式排列,小的离子则填在大离子堆积的空隙中,例如  $NaCl$  晶体的结构就是这种情况。在锂的卤化物晶体中,正是最密堆积的负离子的重复周期,决定了晶胞参数。

对于金属和合金的结构,更着重于密堆积的方式。纯金属常常可看作等径圆球进行堆积形成的晶体,绝大多数金属单质的晶体属于为数很少的几种最密堆积的结构。合金的结构和性质也与密堆积密切相关,所以本节结合金属的结构,讨论球的堆积。

表 5.1.2 列出若干种等径圆球的堆积。表中配位数指每个球相邻接的球数,堆积密度指球体积占整个堆积空间体积的百分数。结构型式记号  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  等指按结构报告 (Structure Reports) 中采用的符号。由表可见,堆积密度一般随配位数的增加而增加。这

表 5.1.2 球的堆积

堆积名称	结构型式记号	堆积密度(%)	配位数	实例
金刚石型堆积	$A_4$	34.01	4	$Sn$
简单立方堆积		52.36	6	$\alpha-Po$
简单六方堆积		60.46	8	
体心立方堆积	$A_2$	68.92	8	$K$
体心四方堆积	$A_6$	69.81	10	$Pa$
立方最密堆积	$A_1$	74.05	12	$Cu$
六方最密堆积	$A_3$	74.05	12	$Mg$

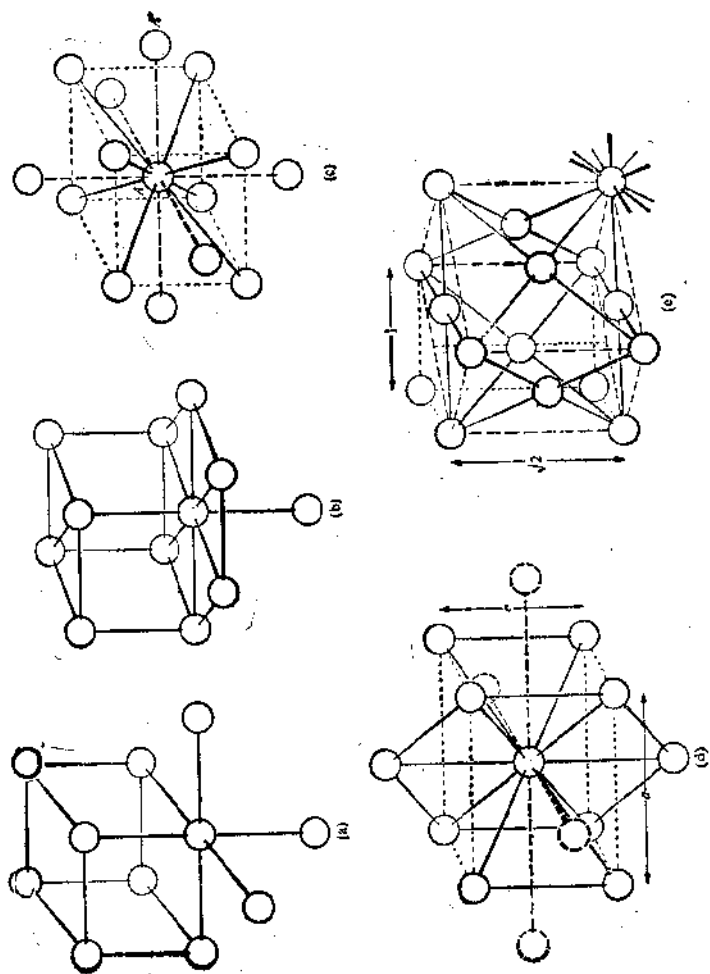


图 5.1.1.1 等径圆球堆积的几种型式  
 (a) 简单立方 (b) 体心立方 (c) 体心四方 (d) 立方最密堆积

些堆积的图形,除金刚石型堆积和六方最密堆积将在后面介绍外,其余五种堆积情况示于图 5.1.1 中。下面将这些堆积分别加以介绍。

**金刚石型堆积(A4 型)** 这种配位数为 4 的堆积,堆积密度较低(34.01%),它能稳定存在,是由于这些金属中原子之间直接有共价键形成,如锗、锡等按四面体向分布的金属属于这种堆积。由于这种堆积,原子间的结合力是典型的共价键力,而不是金属键力,所以将锡、锗并入非金属单质中和碳、硅等一起在下章中讨论。

**简单立方堆积** 在这种堆积中,每个原子和周围六个原子接触,形成八面体配位,是一种对称性较高的堆积。由于这种堆积,配位数低,堆积密度也低,对于大多数金属来说,是一种不稳定的结构。只有少数金属,如  $\alpha$ -Po 属于这种堆积方式。

**简单六方堆积** 这种堆积在单质的晶体结构中重要性不大。由  $N$  个半径为  $R$  的球堆积成的简单六方堆积中,孔隙数为  $2N$  个,呈三方棱柱形,可容纳半径为  $0.528R$  的球。在离子化合物中,常遇到负离子采用这种堆积型式。

**体心立方堆积(A2 型)** 球处在立方体晶胞的顶点和中心上,相互间沿八个立方体的对角线相互接触,另外尚有六个距离仅比这八个远 15% 的球和它相邻,所以用虚线画出这六个配位。堆积密度为 68.02%,碱金属锂、钠、钾、铷、铯等结构常按这种方式堆积。

**体心四方堆积** 若沿体心立方堆积的一个轴压缩,使中心的球和轴上的两个球的距离等于中心的球和八个顶点的球的距离,则形成配位数为 10 的体心四方堆积,这种堆积结构属于四方晶系,四方晶胞参数  $c$  和  $a$  的比值  $c:a = \sqrt{2}:\sqrt{3}$ ,堆积密度为 69.81%,较体心立方大,但是在金属单质结构中,重要性不大,已知金属 Pa 的结构属于这种堆积。

**六方和立方最密堆积(A3 型和 A1 型)** 六方和立方最密堆积是等径圆球最密堆积的两种形式,它们的堆积密度相同,均为 74.05%,每个球的配位数均为 12,球间形成的空隙数目和大小也



相同。由  $N$  个半径为  $R$  的球组成的堆积中，平均有  $2N$  个四面体空隙，可容纳半径为  $0.225R$  的小球，还有  $N$  个八面体空隙，可容纳半径为  $0.414R$  的球。许多金属的结构采取这两种最密堆积的结构，是最重要的两种堆积方式。

最密堆积的结构可从密置层的排列来了解。在平面上，等径圆球最密的排布方式只有一种，如图 5.1.2 所示，叫做密置层。在密置层中每个球周围有六个球和它相接。每三个球围成一空隙，每个球周围有六个空隙。垂直于密置层的平面，有六重旋转轴 ( $C_6$ ) 通过每个球。

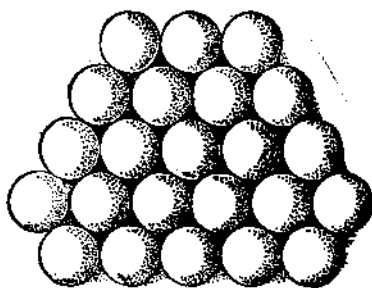


图 5.1.2 密置层的结构

由密置层作最密堆积时，要互相平行地使两层球错开，使相邻的密置层的每个球心对准另一层的空隙的中心位置，并使密置层中每个球和相邻的密置层的三个球相接触。因此由密置层作最密堆积时，只要了

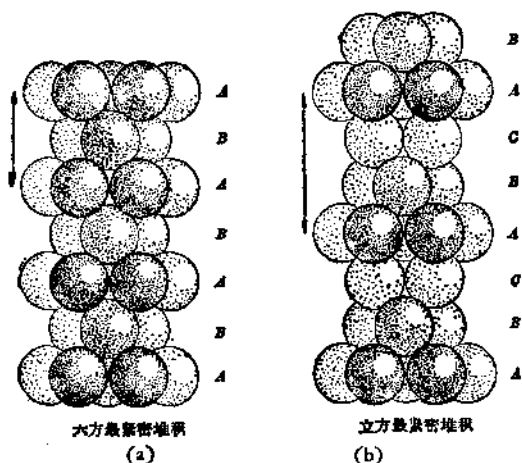
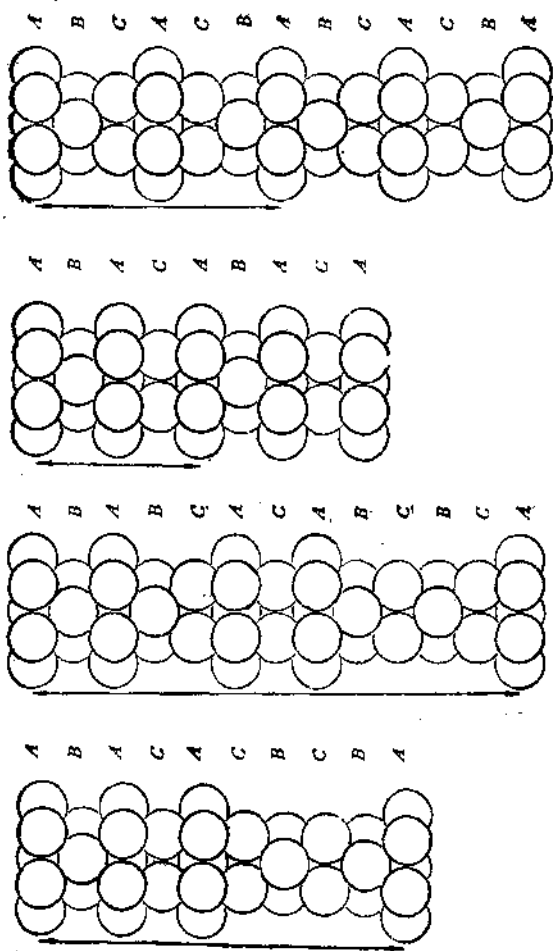


图 5.1.3 六方最密堆积(a)和立方最密堆积(b)



(a) (b) (c) (d)

图 5.1.4 四种复杂的密堆积结构

解各层的相对位置即可。为了标记各层的相对位置，通常以球心的投影位置用  $A, B, C$  三个字母表示。图 5.1.3 示出六方最密堆积和立方最密堆积的结构。

若密置层按照  $ABABAB\cdots$  这种方式重复堆积，称为六方最密堆积。因为它具有六方晶系对称性，垂直密置层的方向为晶胞  $c$  轴方向，在此方向上，重复周期为两层。许多金属晶体属于这种结构。

若密置层按照  $ABCABC\cdots$  这种方式重复堆积，称为立方最密堆积，因为它具有立方晶系对称性。垂直密置层的方向为立方晶胞对角线的方向，即三重轴  $C_3$  方向。

最密堆积尚有若干比以上二者较为复杂的形式，例如，

： $ACAB$ ： $ACAB$ ： $\cdots$  重复周期为 4 层

： $ABCACB$ ： $ABCACB$  $\cdots$  重复周期为 6 层

： $ABCBCACAB$ ： $ABCBCACAB$  $\cdots$  重复周期为 9 层

： $ACBCBACACBAB$ ： $\cdots$  重复周期为 12 层

这四种复杂堆积的结构示于图 5.1.4 中。有些金属晶体就采取这些较复杂的形式。例如  $La, Pr, Nd, Am$  就采用  $ACAB\cdots$  这种重复周期为 4 层的结构，而  $Sm$  采取  $ABCBCACABA$  重复周期为 9 层的结构。

最密堆积在结构化学中具有重大意义，在许多卤化物、氧化物和硫化物的结构中，可把负离子看作密堆积，而较小的金属离子则处在这些密堆积的空隙中，有关这些化合物的结构，留待以后讨论。

### 5.1.3 金属单质的结构概况

表 5.1.3 列出 69 种金属单质的结构型式。在金属单质中，由于温度和压力等外界条件的改变，可能出现多种同素异构体。但表中只列出室温下能相对稳定存在的晶型，表中每个元素符号下面注明金属结构型式，数字表示原子间接触距离，括号内数字表示配位数。例如锂属于  $A2$  型即体心立方结构型式，原子的配位数

表 5.1.3 金属单

Li A2 3.039(8)	Be A3 2.224(6) 2.268(6)					
Na A2 3.716(8)	Mg A3 3.197(6) 3.209(6)					
K A2 4.544(8)	Ca A1 3.947(12) A3 3.940(6) 3.955(6)	Sc A3 3.256(6) 3.309(6) A1 3.212(12)	Ti A3 2.896(6) 2.951(6)	V A2 2.622(8)	Cr A2 2.498(8)	Mn A12 A13 A6 A1 A2
Rb A2 4.95(8)	Sr A1 4.303(12)	Y A3 3.595(6) 3.663(6)	Zr A3 3.166(6) 3.223(6)	Nb A2 2.858(8)	Mo A2 2.725(8)	Tc A3 2.703(6) 2.735(6)
Cs A2 5.324(8)	Ba A2 4.347(8)	La A1 3.745(12) A3* 3.739(6) 3.770(6)	Hf A3 3.127(6) 3.195(6)	Ta A2 2.860(8)	W A2 2.741(8)	Re A3 2.741(6) 2.760(6)
	Ra A2 4.458(8)	Ac A1 3.756(12)				
Ce A1 3.650(12) A3* 3.621(6) 3.652(6)	Pr A1 3.649(12) A3* 3.640(6) 3.673(6)	Nd A3* 3.628(6) 3.658(6)	Pm A3* 3.62†	Sm A3* 3.587(6) 3.629(6)	Eu A2 3.989(8)	Gd 3.573(6) 3.636(6) A3
Th A1 3.595(12)	Pa A6 3.212(8) 3.238(2)	U O-4 2.770†	Np O-8 2.62†	Pu M-16 3.026†	Am A3* 3.46†	Cm A3* 3.10†

1) 表中数据主要引自: L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond",  
\* 表示 ABAC 四层重复堆积, † 表示平均值。

质的结构”

					Al A1 2.864(12)	Si A4 2.353(4)
Fe A2 2.482(8)	Co A1 2.506(12) A3 2.501(6) 2.507(6)	Ni A1 2.492(12)	Cu A1 2.556(12)	Zn A3 2.665(6) 2.913(6)	Ga A11 2.465(1) 2.700(2) 2.735(2) 2.792(2)	Ge A4 2.450(4)
Ru A3 2.650(6) 2.706(6)	Rh A1 2.690(12)	Pd A1 2.751(12)	Ag A1 2.889(12)	Cd A3 2.979(6) 3.293(6)	In A6 3.251(4) 3.373(8)	Sn A4 2.810(4) A5 3.022(4) 3.181(2)
Os A3 2.675(6) 2.735(6)	Ir A1 2.714(12)	Pt A1 2.775(12)	Au A1 2.884(12)	Hg A10 3.000(6) 3.466(6) (-46°C)	Tl A3 3.408(6) 3.457(6)	Pb A1 3.500(12)
Tb A3 3.525(6) 3.601(6)	Dy A3 3.593(6) 3.590(6)	Ho A3 3.486(6) 3.577(6)	Er A3 3.468(6) 3.559(6)	Tm A3 3.447(6) 3.538(6)	Yb A1 3.880(12)	Lu A3 3.453(6) 3.503(6)
Bk A3* 3.406†						

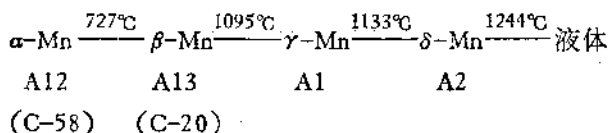
3rd ed., Cornell (1960).

为 8, 接触距离为  $3.039 \text{ \AA}$ 。

由表 5.1.3 中可见, 最常见的金属结构型式是立方最密堆积 (A1)、六方最密堆积 (A3) 和体心立方堆积 (A2)。此外, 表中还有用 O-4, O-8, M-16 等符号表达晶体结构。这些符号前面大写字母表示晶体所属的晶系, O 代表正交晶系, M 代表单斜晶系, 字母后的数字表示晶胞中的原子数。

许多金属单质的结构采用 A1 和 A3 这两种最密堆积形式。升高温度有些会变为 A2 型, 转变温度在室温以上的有 Ca, Sr, La, Ce 以及 Tl, Ti, Zr, Th, Mn 等, 而转变温度低于室温的有 Li 和 Na 等。

表中列出 Mn 的多种结构型式, 它们稳定存在的温度区间及晶胞参数如下:



$$a = 8.9129 \text{ \AA} \quad a = 6.3152 \text{ \AA} \quad a = 3.863 \text{ \AA} \quad a = 3.080 \text{ \AA}$$

(室温)            (室温)            (1100°C)    (1134°C)

$\gamma\text{-Mn}$  为 A1 型结构, 这时原子间距离为  $2.731 \text{ \AA}$  (12),  $\delta\text{-Mn}$  在  $1134^\circ\text{C}$  为 A2 型结构, 原子间距离为  $2.668 \text{ \AA}$  (8)。据报道将  $\gamma\text{-Mn}$  淬火至室温时, 变为四方晶系晶体, 属于 A6 型 (T-4, T 代表四方晶系), 室温下晶胞参数为  $a = 3.780 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.542 \text{ \AA}$ 。

$\alpha\text{-Mn}$  和  $\beta\text{-Mn}$  均为立方晶系晶体, 前者每个晶胞包含 58 个原子, 后者每个晶胞包含 20 个原子。在这两种晶体中, 均有一部分锰原子的配位数为 12, 属于二十面体型配位,  $\beta\text{-Mn}$  中每个晶胞有 8 个属于这种配位,  $\alpha\text{-Mn}$  中有 24 个。此外,  $\beta\text{-Mn}$  晶胞中剩余的 12 个原子配位数为 14,  $\alpha\text{-Mn}$  晶胞中剩余的 34 个原子配位数为 13 和 16。

### 5.1.4 金属原子半径

根据金属中原子之间的接触距离, 可以推得金属的原子半径。对于 A1 型和 A2 型的结构, 只要把原子间的最近的接触距离除以

2, 即得金属原子半径。例如 A1 型结构的金属铜原子间的接触为  $2.556 \text{ \AA}$ , 铜的原子半径为  $1.278 \text{ \AA}$ 。对于 A3 型的结构, 12 个配位原子分成两套不等的配位, 往往 6 个配位原子距离近些, 6 个配位原子距离远些, 表 5.1.4 只采用短的距离计算\*。

由于配位数和半径有关, 配位数高, 半径显得大。表 5.1.4 所列的数据是由室温下稳定的晶型的实际原子的接触距离求得。若要将这些数据用于配位数 12, 则应根据配位数与相对半径差予以换算。

配 位 数	12	8	6	4
相 对 半 径 差	1.00	0.97	0.96	0.88

由表所列数据可见金属原子半径在周期表中的变化有一定的规律性: (1) 在同一族元素中, 原子半径随原子序数的增加而增加, 这是由于同族元素外层电子组态相同, 电子层数增加, 半径加大。(2) 在同一周期中, 原子半径随原子序数的增加而下降, 这是由于电子价层不变, 有效核电荷随原子序数的增加而递增, 使半径收缩。(3) 同一周期过渡元素的原子半径开始时稳定下降, 以后稍有增大, 但变化幅度不大, 这方面是当原子序数增加时, 电子因填内层  $d$  轨道, 有效核电荷虽有增大, 但增大较少, 半径下降不大; 另一方面, 随电子数增加, 半径稍有增加, 出现两种相反因素。(4) 镧系元素在原子序数递增时, 电子填充在较内部的  $4f$  轨道上, 对外层价电子有效核电荷增加, 出现半径随原子序数增加而缩小的“镧系收缩”效应。镧系元素的原子半径由 La 的  $1.873 \text{ \AA}$  下降到 Lu 的  $1.727 \text{ \AA}$ , 但值得注意的是在其中有两个例外, Eu 和 Yb 的原子半径特别大, 这认为是由于这两个元素参加成键的电子只有两个。Eu 和 Yb 的化学性质以及  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Yb}^{2+}$  比较稳定存在等事实均可以佐证。

受镧系收缩效应的影响, 第二长周期比第一长周期同族元素

\* 在有的书中采用平均距离计算。





的半径大，但第三长周期与第二长周期的同族元素的半径却极相近。Zr和Hf, Nb和Ta, Mo和W的半径极为近似，成为极难分离的元素。而Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt六个元素的原子半径和化学性质均相似，通称铂族元素。

## 5.2 合金的结构

合金是两种或两种以上的金属经过熔合过程后所得的生成物。在形成合金的过程中，热效应一般比较小。从金属到合金的变化，一般不象其它化学反应那么显著。合金一般都具有一定的金属性能。研究合金的结构化学，在于了解合金的晶体结构，并联系合金的性能，阐明它们的相互关系及规律性。

按合金的相图、化学图和结构的特点，合金物相一般可分为金属固溶体、金属化合物和金属间隙化合物三类。当两种金属元素的电负性、化学性质和原子大小等比较接近时，容易生成金属固溶体。若电负性和原子半径差别较大，生成金属化合物的倾向就较大。金属化合物中又可分为组成可变的金属化合物与组成确定的金属化合物两种不同的型式。过渡金属元素与半径很小的H, B, C, N等非金属元素形成的化合物，称为金属间隙化合物或金属间隙固溶体，由半径很小的原子填在金属原子的间隙之中形成。

在讨论合金的结构化学时，一般对金属元素按其周期表中的位置分成A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>四类，如表5.2.1所示。

表 5.2.1 金属分类表<sup>1)</sup>

Li Be										B			
Na Mg										Al			
K Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Rb Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Cs Ba	La	Hf	Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
A <sub>1</sub> Fr Ra	Ac				A <sub>2</sub>					B <sub>1</sub>			B <sub>2</sub>

1) La和Ac包括镧系和锕系的其它元素。

## 5.2.1 金属固溶体的结构

两种金属组成的固溶体,其结构型式一般与纯金属相同,不同之处在于晶体中一部分原子为另一种原子统计地置换。在金属固溶体中,每一原子的位置上两种金属均有可能存在,其几率正比于该金属在合金中所占的比例,这样的原子在很多效应上相当于一个统计原子。一般说来,合金体系中生成金属固溶体物相的倾向,决定于下列三个因素:

1. 两种金属元素在周期表中的位置及其化学性质和物理性质的接近程度;
2. 两种金属元素在原子半径上的近似程度;
3. 两种金属单质的结构型式。

在上述各类金属中, A类(包括  $A_1, A_2$ ) 合金体系最容易形成金属固溶体物相。特别是当两种  $A_2$  类金属元素的原子半径相仿和单质的结构型式相同时, 它们往往可以形成一完整的固溶体系列。一般说来, 原子半径差别在 15% 以内的两种金属元素才能形成一完整的或范围较广的固溶体系列。在 A—B 类合金体系中, 一般只形成不完整的固溶体系列。在 B—B 类合金中, 形成金属固溶体的趋向一般只限于较重的 B 类元素。在若干单质结构型式相同的场合下, 两个较重的 B 类元素也可形成完整的固溶体系列。

按金属元素的原子半径和单质的结构型式,  $A_2$  类金属元素可分为下列三组:

1. Ag, Cu, Au, Ni,  $\beta$ -Co,  $\gamma$ -Fe, Pt, Ir, Rb (立方最密堆积)。
2.  $\alpha$ -Fe, V, Cr (体心立方堆积)。
3. Mo, W (体心立方堆积)。

在上述各组金属中, 每种金属至少可与一种同组的金属形成一完整的固溶体系列。如 Ag—Au, Cu—Au, Ni—Pd, Mo—W, 等等。在  $A_1$ — $A_1$  合金体系中, K—Rb, K—Cs, Rb—Cs, Ca—Sr 等都能形成一完整的固溶体系列。在这些场合中, 一对金属原子

半径的差别都在 15% 以内，而且单质都属于同一种结构型式(体心立方)。

金属的互溶度不是可互易的。一般在低价金属中的溶解度大于在高价金属中的溶解度，例如，

Zn 在 Ag 中的溶解度 37.8% 原子 (Zn)

Ag 在 Zn 中的溶解度 6.3% 原子 (Ag)

Zn 在 Cu 中的溶解度 38.4% 原子 (Zn)

Cu 在 Zn 中的溶解度 2.3% 原子 (Cu)

无序的固溶体在缓慢冷却过程中，结构会发生有序化。有序化的结构称为超结构，下面举数例说明无序的固溶体与有序的超结构的结构情况。

**AuCu 合金** AuCu 合金在  $420^{\circ}$  以上为无序固溶体，结构属于立方晶系，如图 5.2.1(a) 所示。从高温缓慢冷却或在低于  $380^{\circ}\text{C}$  通过等温有序化，形成四方晶系的晶体，如图 5.2.1(b) 所示。

晶胞参数  $\frac{c}{a}$  的比值为 0.93，接近于立方晶系。在  $420^{\circ}-380^{\circ}\text{C}$  之间，通过等温有序化，形成复杂的晶胞，其大小 10 倍于原来简单的晶胞，如图 5.2.1(c) 所示。

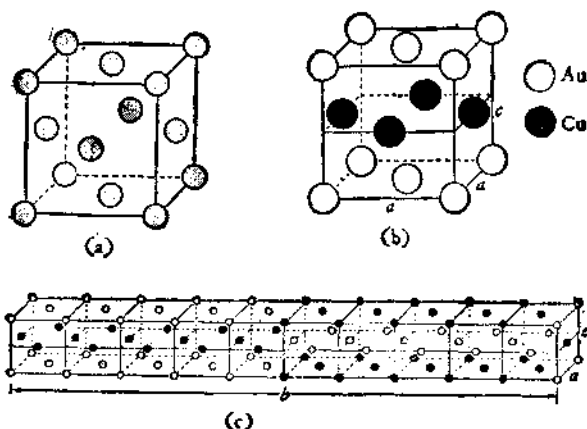


图 5.2.1 AuCu 合金的无序结构 (a) 和两种有序的超结构 (b), (c)

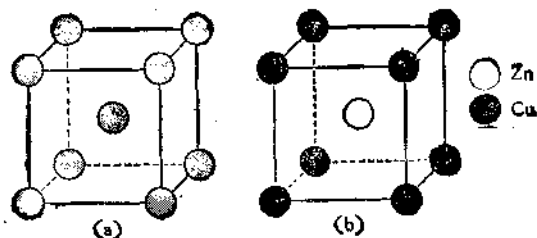


图 5.2.2 CuZn 合金结构  
(a) 无序 (b) 有序

**CuZn 合金** 含 Zn 为 46—50% 原子的 CuZn 合金称为  $\beta$ -黄铜。高温下为无序结构, 属于体心立方, 如图 5.2.2(a), 图中每个原子相当于统计原子 ( $\text{Cu}_2, \text{Zn}_2$ )。低于 465°C 出现有序化, 呈 CsCl 型结构, 为简单立方, 如图 5.2.2(b) 所示。CuBe, CuPd, AgZn, FeCo, NiAl 等具有和 CuZn 合金相同的有序结构。

**$\text{Cu}_3\text{Au}$  合金**  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金在 395°C 以上呈无序的结构型式, 为面心立方点阵, 如图 5.2.3(a) 所示。图中每个原子相当于统计原子 ( $\text{Cu}_3, \text{Au}_1$ )。缓慢冷却的低温有序结构为简单立方结构, 如图 5.2.3(b) 所示。  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pt}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  具有相同的无序和有序的结构型式。

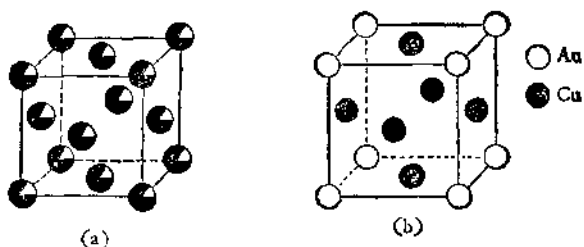


图 5.2.3  $\text{Cu}_3\text{Au}$  的无序结构 (a) 和有序结构 (b)

**$\text{Fe}_3\text{Al}$  合金**  $\text{Fe}_3\text{Al}$  的无序结构为简单立方 CsCl 型结构, 结构中 Fe 占一套位置, 另一套位置由统计原子 ( $\text{Fe}_3, \text{Al}_1$ ) 占据, 如图 5.2.4(a) 所示。有序的超结构示于图 5.2.4(b) 中。

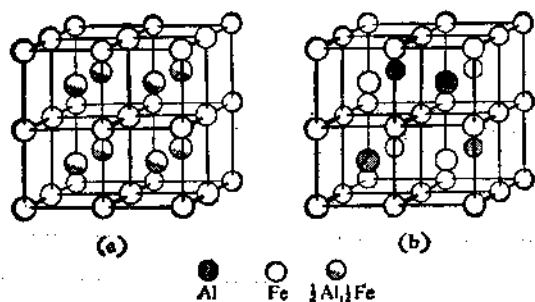


图 5.2.4  $\text{Fe}_3\text{Al}$  的无序结构 (a) 和有序结构 (b)

## 5.2.2 金属化合物的结构

金属化合物物相有两种主要型式，一种是组成确定的金属化合物物相，另一种是组成可变的化合物物相。易于生成组成可变的金属化合物物相，是合金独有的化学性能。在相图和化学图上具有奇点是各种金属化合物物相的主要特点和形成金属化合物的标志。

金属化合物物相的结构特征一般表现在两个方面：第一，金属化合物的结构型式一般不同于纯组分在独立存在时的结构型式；第二，在金属 A 与 B 形成的金属化合物物相中，各种原子在结构中的位置已经有了分化，它们已分为两套不同的结构位置，而两种原子分别占据其中的一套。

下面讨论若干二元合金的重要结构型式。

### 1. CsCl 型及 NaTl 型的合金结构

组成为  $\text{A}_3\text{B}_1$  的合金，最常见的结构型式有 CsCl 型和 NaTl 型，前者如 LiHg, LiAl, LiTl, MgTl, SrTl, 后者如 LiZn, LiCd,

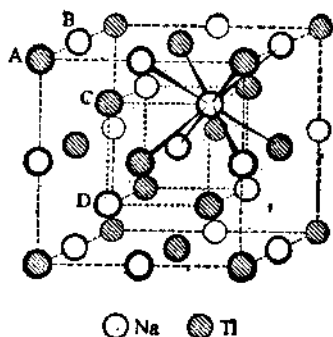


图 5.2.5 NaTl 的结构

LiGa, LiIn, NaIn 等。关于 NaTl 的结构示于图 5.2.5 中,由图可见 NaTl 类似于 CsCl 的结构,每个原子有八个配位,四个与自身相同的金属配位,四个与自身不同的金属配位,在 NaTl 型合金结构中,原子间距离显著比纯金属的原子半径加和值要短,例如,NaTl 约短 13%。

表 5.2.2 CsCl-NaTl 型的合金结构

	图 5.2.5 中的四种位置			
	A	B	C	D
CsCl	Cs	Cs	Cl	Cl
NaTl	Na	Tl	Na	Tl
Cs <sub>3</sub> Sb	Cs	Cs, Sb	Cs	Cs, Sb
Li <sub>3</sub> Bi	Bi	Li	Li	Li
Fe <sub>3</sub> Al (有序)	Al	Fe	Fe	Fe
Fe <sub>3</sub> Al (无序)	Fe	Fe	Fe, Al	Fe, Al

CsCl, NaTl, Fe<sub>3</sub>Al 等结构均相类似,只是原子位置稍有差别。为了描述这些结构,在图 5.2.5 中标明 A, B, C, D 四种位置,并在表 5.2.2 中列出有关的几种合金结构中原子的分布情况。在 Cs<sub>3</sub>Sb 合金中,铯原子占据 A, C 位置,而等量的铯原子和铋原子无序地占据 B, D 位置。Li<sub>3</sub>Bi, Li<sub>3</sub>Sb 和 Li<sub>3</sub>Pb 等合金其结构与 Fe<sub>3</sub>Al 的有序结构相同。

## 2. CaCu<sub>5</sub>, SrCd<sub>11</sub>, SrZn<sub>13</sub> 等有关合金的结构

许多 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub> 型合金的结构特点是倾向于 B<sub>1</sub> 原子结合在一起,结合的方式决定于 A<sub>1</sub> 和 B<sub>1</sub> 原子的相对比例。例如 Na—Hg 体系可生成 Na<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>, NaHg 和 NaHg<sub>2</sub> 三个相。在 Na<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub> 中,形成孤立的四方的 Hg<sub>2</sub> 基团,被 Na 所包围。在 NaHg 中,以 Hg<sub>2</sub> 基团 (Hg—Hg, 3.05 Å) 为基础,形成无限的 Hg 链, Hg<sub>2</sub> 原子对之间 Hg 和 Hg 的距离略长,为 3.22 Å。在 NaHg<sub>2</sub> 中,形成 AlB<sub>2</sub> 型结构(见图 6.2.6),汞原子连接成层。在 Na<sub>2</sub>Tl 中,出现四面体的 Tl<sub>4</sub> 基团,它参与形成 Tl 的二十面体的配位 (9Na + 3Tl)。在 NaSi<sub>3</sub>, BaSi<sub>2</sub>, KGe, KSn, NaPb 等合金中,IV<sub>A</sub> 族元素也形成四面体的原子团。

对于  $B_1:A_1$  比例数高的合金,  $B_1$  原子常形成层型或三维骨架,  $A_1$  原子填入空隙中。组成为  $AB_5$  的合金, 例如  $CaZn_5$ ,  $LaZn_5$ ,  $ThZn_5$ ,  $CaCu_5$ ,  $CaNi_5$ ,  $CeCo_5$ ,  $ThCo_5$  等。  $B_1$  类原子常形成层状的骨架, 例如  $CaCu_5$  的结构(如图 5.2.6 所示)可看作由层状结构堆积而成。图中 (a) 和 (b) 分别示出在结构中交替堆积排列的两种层的结构: (a) 是由 Cu 和 Ca 共同组成的层, 层中 Cu—Cu 之间由实线相连; (b) 是完全由铜原子组成的层, Cu—Cu 之间也由实线相连。钙原子在同一层中有六个 Cu 配位,  $Ca-Cu, 2.94 \text{ \AA}$ , Ca 还和相邻的两层中的  $2 \times 6$  个 Cu 配位,  $Ca-Cu, 3.27 \text{ \AA}$ , Ca 的总配位数为 18。对于这种由  $A_1$  类和  $B_1$  类金属组成的合金  $AB_5$  中, A 的半径  $r_A$  必须小于  $1.6r_B$ , 实际上在合金中发现的  $\frac{r_A}{r_B}$  的数值

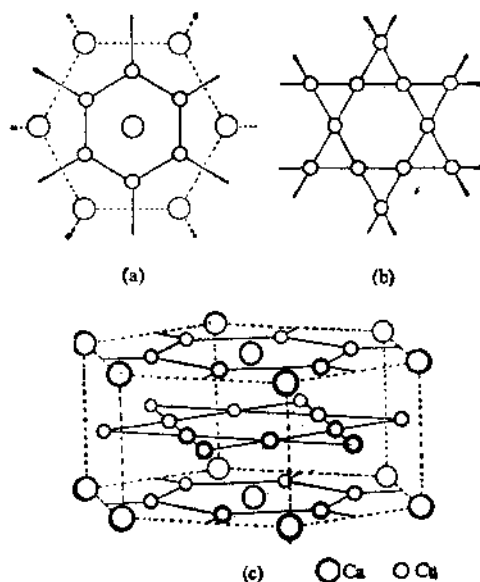


图 5.2.6  $CaCu_5$  的结构

(a) 和 (b) 结构中交替堆积的两种层  
(c) 由层堆积成的  $CaCu_5$  的结构

大约在 1.37—1.58 之间。

在组成为  $AB_{11}$  和  $AB_{13}$  的合金的结构中, A 原子所占的空穴位置,分别为由 22个和 24个 B 原子形成的配位多面体。A 相对地较小的金属形成组成为  $AB_{11}$  的合金,如  $BaCd_{11}$ ,  $SrCd_{11}$ ,  $LaZn_{11}$  等; A 相对大些的金属形成组成为  $AB_{13}$  的合金,如  $CsCd_{13}$ ,  $RbCd_{13}$ ,  $KZn_{13}$ ,  $SrZn_{13}$ ,  $SrBc_{13}$  等,若 A 太大,则连  $AB_{13}$  也不形成。

组成为  $AB_{13}$  的合金的结构中,其配位多面体是很有趣的, A 原子周围有 24 个 B 原子,它们处在近乎规整的削角立方体的 24 个顶点上。例如在合金  $RbZn_{13}$  中,铷原子处在由 24 个锌原子组成的配位多面体中,  $Rb-Zn$ ,  $3.62 \text{ \AA}$ 。

### 3. $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ 的结构

合金  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  的结构是已知结构中最复杂的结构之一,它的结构充分说明在测定晶体结构中几何因素的重要性。现将这个结构按多面体描述如下:  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  的结构属于体心立方点阵。每个结构基元代表  $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ , 结构基元中心为原子 (Al, Zn), 它被 12 个原子形成的二十面体所包围,如图 5.2.7(a) 所示,这个原子集团又被位于五角十二面体顶点的 20 个原子所包围,每个这样的原子直接位于二十面体的每个面中心的正外方,如图 5.2.7(b) 所示。在五角十二面体的面中心外侧放一原子形成更大的二十面体,如图 5.2.7(c) 所示。这样就形成了  $1 + 12 + 20 + 12 = 45$  个原子的集合体,其外部的 32 个原子是位于菱形三十面体的顶点上。再外一层是由 60 个原子所组成,每个原子直接位于形成菱形三十面体的 30 个菱形面一半的三角形的中心之上,这 60 个原子即位于具有 20 个六边形面与 12 个五边形面的削角三十面体的顶点,如图 5.2.7(d) 所示。最后在 20 个六边形面中的 12 个中心的正外方再放上 12 个原子,外层共计 72 个原子,它们均处在削角八面体的面上,如图 5.2.7(e)。这样一个大的削角八面体内部包含 45 个原子。该大削角八面体按照体心立方点阵点位置共面堆积成晶体,如图 5.2.7(f) 所示。晶胞中包含两个点阵点,一个晶胞中共计有



$$2\left(45 + \frac{1}{2} \times 72\right) = 162 \text{ 个原子}$$

在此晶胞中，

98 个 (Al, Zn) 原子其配位数为 12	}	$2\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{48}$
12 个 Mg 原子其配位数为 14		
12 个 Mg 原子其配位数为 15		
40 个 Mg 原子其配位数为 16		

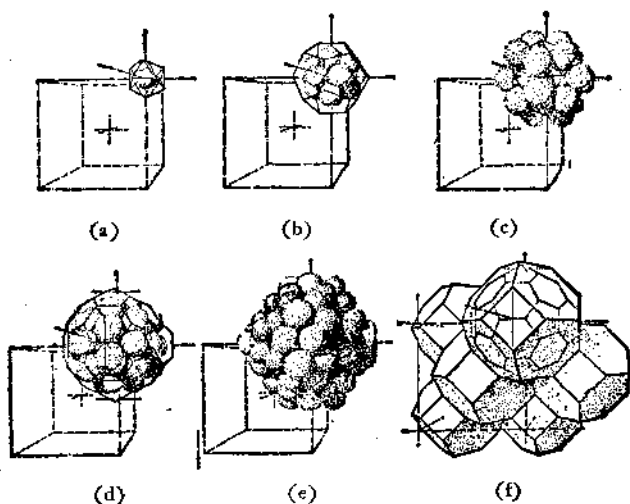


图 5.2.7  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{48}$  的结构

#### 4. $\text{MgCu}_2$ 的结构

$\text{MgCu}_2$  与许多其它合金为面心立方结构。在这个结构中，每个铜原子被六个镁原子和六个铜原子所形成的二十面体所包围。铜原子与镁原子的半径比（当配位数为 12 时）为 0.80，因而中心铜原子的半径与配位原子（铜和镁）的平均半径之比正好相当于二十面体的稳定性所要求的比值。图 5.2.8 示出  $\text{MgCu}_2$  的结构，图中小球表示铜原子，大球表示镁原子。由图可见，较大的镁原子的配位数为 16（12 个铜原子与 4 个镁原子），比起在单质中的配位数 12 来说，镁的配位数增加，加上铜采用二十面体型配位，使这个化

合物的体积缩小(相对于单质而言)6.7%。部分原因可能是由于原子间价电子的作用,但在一般的二十面体型结构中,与此类似的体积缩小的现象是常见的。

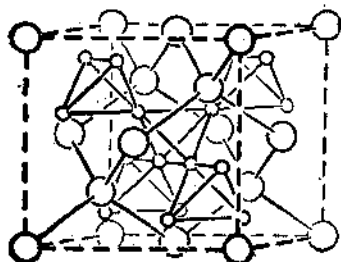


图 5.2.8 MgCu<sub>2</sub> 的结构

### 5. 电子化合物的结构

包含一过渡金属以及一个 B 区金属的 (A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>) 型合金体系,通常形成三种结构型式的金属物相:

$\beta$  相: 体心立方结构。

$\gamma$  相: 复杂立方结构,一个晶胞中包含 52 个原子。

$\epsilon$  相: 六方密堆积结构。

这些相可在一定的组成范围内出现,其组成范围一般决定于“电子数:原子数”,即每个原子摊到的价电子数。A<sub>2</sub>类和 B<sub>1</sub>类中某些金属原子在上述物相中表现出来的价电子数如表 5.2.3 所示。

表 5.2.3 若干金属原子的价电子数

金属原子	价电子数
Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	0
Cu, Ag, Au	1
(Be), (Mg), Zn, Cd, Hg	2
Al, In, Ga	3
Sn, Si, Ge, Pb	4

在这一类合金体系中,当组成使电子数和原子数之比达到 3:2, 21:13 和 7:4 时,一般各出现  $\beta$  相、 $\gamma$  相和  $\epsilon$  相。由于其性质决定于电子数和原子数之比,故称为电子化合物物相。

Hume-Rothery 首先提出这些复杂的电子化合物物相,可以按它们的价电子数和原子数之比来判断它的结构,如表 5.2.4 所示。

$\beta$  相一般为 CsCl 型的结构或与其有关的无序结构,例如合金 AgCd 是 CsCl 型的结构,而组成近于 Cu<sub>9</sub>Sn 和 Cu<sub>9</sub>Al 的合金,则形成无序的体心立方结构。Cu<sub>9</sub>Si 为  $\beta$ -Mn 型的结构。

$\gamma$  相的结构为一复杂的立方晶系晶体，组成为  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  的黄铜，就是属于这种结构型式，在这种结构的晶胞中，包含有 52 个原子，其结构如图 5.2.9 所示。 $\gamma$  相通常具有复杂的化学式，如  $\text{Ag}_5\text{Cd}_8$ ， $\text{Cu}_5\text{Al}_4$ ， $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ， $\text{Cu}_{21}\text{Sn}_8$  等，一般化学式中原子的总数为 13 的倍数。

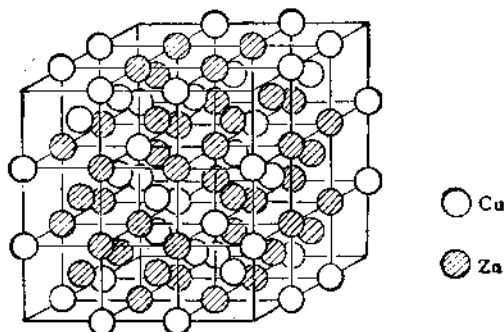


图 5.2.9  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  ( $\gamma$  相) 的结构

$\epsilon$  相的结构以六方密堆积的 A3 型结构为基础，例如  $\text{AgCd}_5$  物相中，Ag 和 Cd 共同按六方密堆积形成晶体。

表 5.2.4 电子数与结构的关系

电子数 原子数	$\frac{3}{2}$	$\frac{21}{13}$	$\frac{7}{4}$	
结构型式	体心立方 与 CsCl 型	$\beta$ -Mn 型 结构	$\gamma$ -黄铜型结构	六方密堆积 ( $\epsilon$ 相)
合 金	CuBe CuZn Cu <sub>3</sub> Al Cu <sub>3</sub> Sn CoAl AgMg AgZn AgCd AuZn NiAl	Ag <sub>3</sub> Al Au <sub>3</sub> Al Cu <sub>3</sub> Si CoZn <sub>7</sub>	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> Ni <sub>5</sub> Cd <sub>21</sub> Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> Na <sub>3</sub> Pb <sub>8</sub> Rh <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> Pd <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> Pt <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>5</sub> Cu <sub>3</sub> Sn AgZn <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Au <sub>3</sub> Sn AuZn <sub>5</sub> AuCd <sub>5</sub>

## 6. 若干富铝合金的结构

下面列出几种过渡金属和铝形成的合金的结构:

(1) FeAl 型合金: FeAl, CoAl, NdAl, NiAl 等具有 CsCl 型八配位的简单结构。

(2) Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 型合金: Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 的结构可从 CsCl 型结构出发来了解, Al 按简单立方堆积, 在其中有 2/3 的立方体配位中心位置放镍原子,  $\frac{1}{3}$  位置空缺, 是变形的 CsCl 型的结构。Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>In<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> 等均属于这种结构型式。

(3) AuAl<sub>2</sub> 型合金: AuAl<sub>2</sub>, PtAl<sub>2</sub> 等合金为萤石 (CaF<sub>2</sub>) 型结构, Au, Pt 等较大原子为八配位, 而较小的铝原子为八配位。

(4) FeAl<sub>3</sub> 型合金: FeAl<sub>3</sub> 的结构可看作由较复杂的层型结构堆积而成。结构中有两种类型的层, 它们和 **b** 轴垂直, 其中一种如图 5.2.10(a) 所示, 是平面型, 处在晶胞中 **b** 轴高度为 0 和  $\frac{1}{2}$  处。另一种如图 5.2.10(b) 所示, 是有折皱起伏的层, 处在晶胞中 **b** 轴高度约为  $\frac{1}{4}$  和  $\frac{3}{4}$  处, 与 (a) 的层相邻, 处在 (a) 层上下, 堆积时三角形的中心与 (a) 层中的铁原子位置对齐。

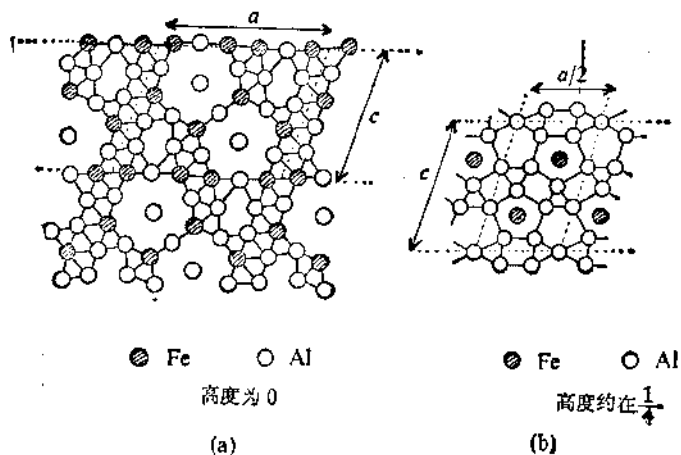


图 5.2.10 FeAl<sub>3</sub> 晶体中层的结构

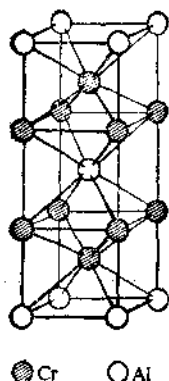


图 5.2.11  $\text{Cr}_2\text{Al}$  的结构

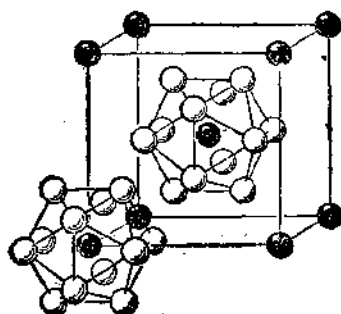


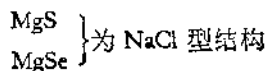
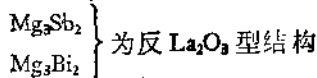
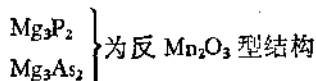
图 5.2.12  $\text{MoAl}_{12}$  的结构

(5)  $\text{Cr}_2\text{Al}$  合金: 合金  $\text{Cr}_2\text{Al}$  的晶体属于四方晶系, 其结构与  $\text{CsCl}$  型结构有相似之处, 示于图 5.2.11 中。

(6)  $\text{MoAl}_{12}$  合金:  $\text{MoAl}_{12}$ ,  $\text{WAl}_{12}$  和  $(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Al}_{12}$  等具有简单二十面体的结构, 如图 5.2.12 所示。结构属于体心立方点阵, 每一点阵点包括由 12 个铝原子组成的二十面体, 二十面体的中心为半径较小的钼原子。

### 7. 若干 $\text{A}_1\text{B}_2$ 合金体系的结构

$\text{A}_1\text{B}_2$  体系合金结构比较简单, 许多结构与二元离子化合物相类似, 例如



MgTe 为六方 ZnS 结构

### 8. 若干 $A_2B_2$ 合金体系的结构

$A_2$  和  $B_2$  元素形成的合金体系，主要的结构型式是 NiAs 型，结构图形可参看图 7.4.4，表 5.2.5 列出若干属于这种结构的合金。

表 5.2.5 具有 NiAs 型结构的合金

	Cu	Au	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt
Sn	CuSn	AuSn			FeSn		NiSn	PdSn	PtSn
Pb									PtPb
As				MnAs			NiAs		
Sb			CrSb	MnSb	FeSb	CoSb	NiSb	PdSb	PtSb
Bi				MnBi			NiBi		PtBi
Se			CrSe		FeSe	CoSe	NiSe		
Te			CrTe	MnTe	FeTe	CoTe	NiTe	PdTe	PtTe

下列合金则具有黄铁矿型的结构：AuSb<sub>2</sub>，PdAs<sub>2</sub>，PdSb<sub>2</sub>，PtP<sub>2</sub>，PtAs<sub>2</sub>，PtSb<sub>2</sub>， $\alpha$ -PtBi<sub>2</sub> 等。

若干富 Bi 的  $A_2B_2$  合金体系，如 Bi 与 Ni，Pd，Rh 等形成的合金中，Bi 倾向于形成更高配位数，例如 RhBi 的结构是变形的 NiAs 型，Rh 的配位数上升到 8，而 Bi 则上升到 12。这类合金可看作单加冠的三方柱配位，如图 5.2.13(a)，过渡金属原子占据这多面体中心，但也与相邻多面体的相同原子结合。例如 NiBi 中，镍原子处在三方柱配位多面体中心这些多面体连接成柱，镍原子和相邻两个镍原子结合，Ni—Ni，2.53 Å，此外还与七个铋原子配位，总配位数为 9，如图 5.2.13(c)。在  $\alpha$ -PdBi<sub>2</sub> 和 PdBi 中，这些 Bi<sub>7</sub> 多面体的连接情况分别示于图 5.2.13(b) 和 (d) 中。在这些堆积中，有空四面体和八面体处在 MBi<sub>7</sub> 多面体之间。在  $\alpha$ -RhBi<sub>4</sub> 中，Rh 处在四方反棱柱的八配位中，所以这类合金的特征配位数：过渡金属为 8—9，Bi 为 11—13。

合金 Nb<sub>3</sub>Sn 是重要的超导材料，晶体属于立方晶系，晶胞参数  $a = 5.289 \text{ \AA}$ ，其结构示于图 5.2.14 中，Nb—Nb 间的距离为 2.645 Å，比金属铌中原子的距离 (2.858 Å) 还要短些，Nb—Sn，

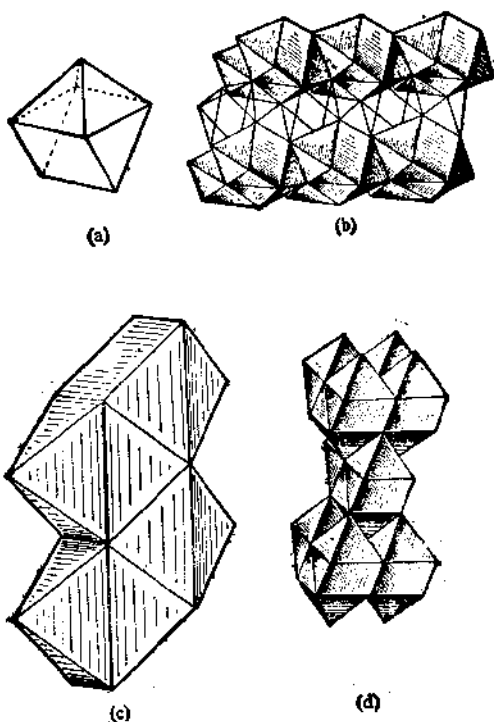


图 5.2.13 若干富铋合金的结构

(a) MBi, 配位多面体 (b)  $\alpha$ -PdBi, (c) NiBi, (d) PdBi

2.957 Å.

### 9. B-B 合金体系

在 B-B 合金体系中, 只有 B<sub>1</sub> 元素形成的合金具有金属的性质, 同一族中大小合适, 可形成范围较大的固溶体. 例如 Cd 和 Hg 可在相当大的范围中形成固溶体, 而 Cd 和 Zn 只能在很小范围内形成固溶体, 这从它们的原子半径 (Zn, 1.33 Å, Cd, 1.49 Å, Hg, 1.50 Å) 就可看出.

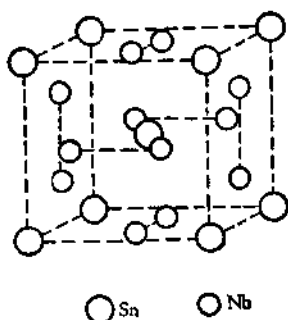


图 5.2.14 Nb<sub>3</sub>Sn 的结构

## 5.2.3 金属和硼、碳、氮等间隙化合物的结构

### 1. 间隙化合物的结构

金属和硼、碳、氮等元素形成的化合物,可把金属原子看成最密堆积或形成简单的结构,而把硼、碳、氮等很小的非金属元素填入间隙之中,形成间隙化合物或间隙固溶体。

$\text{AlN}$  具有六方  $\text{ZnS}$  型的结构,可将铝原子看作六方密堆积,而氮原子填在四面体空隙中,氮原子和铝原子之间实际上以共价键为主。 $\text{ScN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{LaN}$ ,  $\text{CeN}$ ,  $\text{PrN}$ ,  $\text{NdN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{ThC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$  等具有  $\text{NaCl}$  型结构,可将金属原子看作立方密堆积,而氮原子和碳原子填在八面体空隙中。 $\text{Fe}_4\text{N}$  结构中,铁原子按立方密堆积,氮原子处在铁原子的八面体空隙中。

间隙化合物具有下列特征:(1) 不论纯金属本身的结构型式如何,大多数间隙化合物采取  $\text{NaCl}$  型结构。(2) 具有很高的熔点和很大的硬度,很少数量的非金属原子,即可使纯金属的性质发生很大的变化。(3) 导电性能良好、有金属光泽等一般合金所具有的性质。

### 2. 钢铁的结构和性能

钢铁是以铁和碳为基本元素的合金体系的总称,是工业建设的基本原料。含碳量小于 0.02% 的叫作纯铁,大于 2.0% 的叫作生铁。在这中间的叫作钢。在钢中含碳量少于 0.25% 称为低碳钢,介于 0.25—0.60% 的称为中碳钢,大于 0.6% 的称为高碳钢。

钢铁的化学成份、内部结构和机械性能是互相关联的。钢铁的性能随着它的化学成分和热处理工艺而改变,其原因是由于内部结构变化所引起的。纯铁在室温下为体心立方结构 ( $\text{A2}$  型),称为  $\alpha\text{-Fe}$ , 晶胞参数  $a = 2.8664 \text{ \AA}$  ( $20^\circ\text{C}$ ); 加热到  $910^\circ\text{C}$  转变为  $\gamma\text{-Fe}$ , 为面心立方结构 ( $\text{A1}$  型), 晶胞参数  $a = 3.56 \text{ \AA}$ ; 温度上升到  $1390^\circ\text{C}$  又变为体心立方结构 ( $\delta\text{-Fe}$ ), 到  $1535^\circ\text{C}$  熔化。铁在  $768^\circ\text{C}$  有磁性转变, 低于这个温度具有磁性, 高于这个温度不具磁



性。碳钢随含碳量的不同具有多种形式的金相组织及不同的机械性能,但是组成这些组织的晶体主要有下面四种含铁物相和石墨。

(1) 奥氏体。它是碳在 $\gamma$ -Fe中的间隙固溶体,在723℃时,奥氏体中溶入的碳约为0.8% (重量),相当于铁原子和碳原子数之比约为27:1,即平均6—7个面心立方晶胞中才有一个碳原子,碳原子无序地分布在图5.2.15中虚线小球所示的位置上,此位置为八面体孔隙,孔隙的最小半径为0.54 Å。

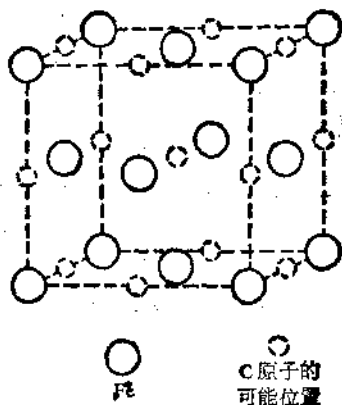


图5.2.15 奥氏体的结构

(2) 铁素体。它是碳在 $\alpha$ -Fe中的固溶体,由于 $\alpha$ -Fe中的八面体孔隙很小,只能容纳半径为0.19 Å的圆球,所以铁素体溶碳能力极低,723℃时最高的含碳量约为0.02%,所以几乎就是纯的 $\alpha$ -Fe,只是在晶体的各种缺陷处填入极少量的碳。铁素体的性质和纯铁相似。

(3) 渗碳体。它是铁和碳的化合物,化学式为 $\text{Fe}_3\text{C}$ ,含碳量6.67%,渗碳体的结构属于正交晶系,由于样品来源不同,晶胞参数略有差异。缓慢冷却所得样品的晶胞参数为 $a=4.5230 \text{ \AA}$ ,  $b=5.0890 \text{ \AA}$ ,  $c=6.7428 \text{ \AA}$ 。晶胞中包含4 $[\text{Fe}_3\text{C}]$ ,铁原子作六方排列形成具有折皱的层,碳原子处在由六个铁原子组成的三方棱柱体中心,Fe—Fe距离为2.49—2.68 Å,Fe—C距离为1.85—2.15 Å,图2.2.16示出结构沿**b**轴的投影情况。渗碳体是一种非常坚硬而脆的化合物。

(4) 马氏体。它是碳在 $\alpha$ -Fe中过饱和间隙固溶体,由奥氏体骤冷转变而成。在骤冷过程中,铁原子和碳原子都来不及扩散,溶进奥氏体中的碳原子不能通过扩散析出成为渗碳体,这时只好Fe原子进行错动,将原来面心立方晶体转变为体心四方的马氏体。

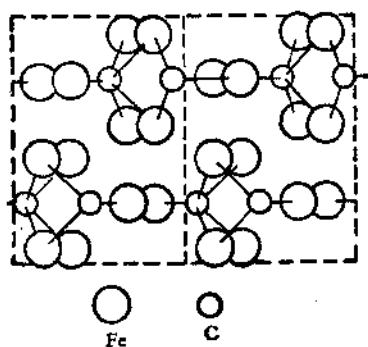


图 5.2.16 渗碳体的结构

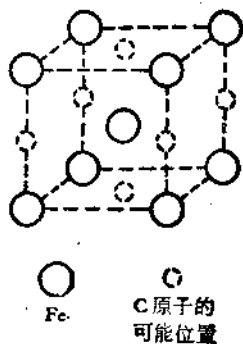


图 5.2.17 马氏体的结构

图 5.2.17 表示马氏体的结构，碳原子无序地分布在图中虚线小球的位置上。

室温下铁素体和渗碳体是稳定的晶型，不同成分的钢铁冷却较慢时都可得到这两种晶型。奥氏体在高温时稳定，含有铬、镍等成分的合金钢(如耐酸不锈钢)通过淬火可在室温下得到单一的奥氏体，它不易氧化，抗腐蚀性能强。碳钢迅速冷却开始是过冷的奥氏体，在 200—350℃ 间奥氏体转变为马氏体，碳钢淬火得到的主要是马氏体。马氏体是一种不稳定的晶型，在相图上显示不出来。若生铁主要由渗碳体和铁素体组成，就硬而脆，断口呈白色，称为白口铁；若慢慢冷却渗碳体分解为铁和石墨，断口呈灰白色，称为灰口铁。它具有优良的切削加工性能，广泛应用在机械制造上；若在熔化的铁液中加入镁处理，使石墨呈球状，则成为可锻打、切削、机械强度较高的球墨铸铁。

在钢铁中存在哪些相，以及各相的形状、大小和分布特征称为钢铁的金相组织。金相组织可用显微镜观察研究，又称为显微结构。钢铁的金相组织千变万化，但有一些共同特点。

(1) 共晶混合物和共析混合物晶粒都较细，例如由奥氏体冷却时共析所得的铁素体和渗碳体，分布特别纤细匀称，有珍珠光泽，称为珠光体。

(2) 从液相中初生的晶体，由于沿各个方向生长的速度不一致，常出现树枝状结晶。

(3) 从固相解析出的晶体，由于其晶核首先在晶界上生成并在晶界上长大，其分布特征承袭了晶界的分布特点，其取向和母体晶体的取向有一定关系。

(4) 冷却快，开始转变的温度与平衡温度之差大，即过冷度大时，产生的晶粒较小。

(5) 最后凝结的剩余相其界面呈现向内凹的形状。

钢铁的性能依赖于钢铁的化学成分和内部的结构，钢铁的结构指微观晶体结构和金相组织两个方面。从微观晶体结构看，不同的结构性能差别很大，下表示出四种晶体的机械性能。

性 能	铁素体	奥氏体	渗碳体	马氏体
布氏硬度	80—100	120—130	800	650—760
强度极限 ( $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ )	25—30	40—85	3.5	175—210
延伸率(%)	30—50	40—60	~0	2—8
面缩率(%)	75	—	~0	—

纯铁质地较软，富延展性，可拉制成铁丝。纯铁受外力作用晶面间易滑移，当铁中含碳原子时，由于铁原子和碳原子之间有牢固的结合力，在碳原子周围形成一个不易滑移而较固定的硬化点，这时原子之间不易滑动，也不易变形，因此钢比纯铁坚硬，而塑性不如纯铁。一般含碳量愈高，硬度也愈高。而渗碳体和马氏体等化合物则硬而脆。

一般说来，形成化合物的合金，特别是碳化物，其硬度比纯金属高得多。固溶体的硬度和强度也较纯金属高。混合物的机械性能一般近似地为混合物的各相性能的平均值。当硬而脆的第二相分布在第一相的晶界上，呈网状结构，合金的脆性很大，塑性很低。若硬而脆的第二相呈颗粒状均匀地分布在较软的第一相的基体上，则合金的塑性和韧性提高。如果硬而脆的第二相呈针状、片状分布在第一相的基体上，则其性能介于上述二者之间。所以通过

改变化学成分、热处理等工艺,改变和调节钢材的相组成和分布,以及由它决定的硬度和韧性,可获得所需要的性能。

钢锭经过锻炼轧制,原先的铸造状态即粗大的柱状晶粒和粗晶粒的结构,能破碎成小晶粒,而原来的微小气孔和晶界间的微隙能被焊合,成为致密的结构,大大提高它的机械性能。可见,即便是钢铁,也要经过锻炼才能成为性能良好的材料。

### 参 考 书 目

- [1] D. M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley (1974).
- [2] C. S. Barrett, T. B. Massalski, "Structure of Metals", 3rd ed., McGraw-Hill (1966).
- [3] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley (1956). 中译本:冯根源译,《X射线金属学》,中国工业出版社(1965).
- [4] J. Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley (1974).
- [5] W. Jeitschko, "Structural Chemistry of Transition Metal-Metalloid Compounds", (Inorganic Chemistry Series 2, Vol. 5), Butterworths 219—281, (1974).
- [6] Naray-Szabo, "Inorganic Crystal Chemistry", Akademiai Kiado (1969).
- [7] R. E. Newnham, "Structure-Properties Relations", Springer-Verlag (1975).
- [8] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press (1960). 中译本:卢嘉锡等译,《化学键的本质》,上海科学技术出版社(1966).
- [9] W. B. Pearson, "The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys", Wiley (1972).
- [10] A. Rich. N. Davidson, "Structural Chemistry and Molecular Biology", Freeman (1968).
- [11] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press, (1975).
- [12] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed., Wiley, Vol. 1(1963); Vol. 2(1964).
- [13] 唐有祺编,《结晶化学》,高等教育出版社(1957).

## 31.6 非金属元素的结构化学

### 6.1 非金属单质的结构

非金属单质的结构,有的很简单,有的却很复杂。如稀有气体是单原子分子,低温下按等径圆球堆积成晶体,而硫可出现几十种同素异构体,有的结构十分复杂,至今还未测定。本节将基本上按元素在周期表中的排列顺序,主要讨论非金属单质的晶体结构。由于锗、锡、锑、铋、钋等元素与同族非金属元素的结构相近,故并入这节一起讨论。在本节最后将非金属单质结构的特点予以归纳。

#### 6.1.1 硼

在各种元素中,硼的结构复杂性仅次于硫。已知有16种以上的同素异构体,其中只有三种已完全测定出它的结构,它们是T-50, R-12, R-105, 这里大写字母T, R等代表晶体所属晶系, R是三方晶系, T是四方晶系, 字母后的数字表示晶胞中原子的数目。这三种晶体的结构情况,列表于6.1.1中。

表 6.1.1 三种硼的同素异构体的结构情况

名称	空间群	晶胞参数 (Å)	密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	晶胞中原子数	晶胞中包含的结构单位
T-50 硼	$D_{4h}^{11}-P4_1/nmm$	$a = 8.756$ $c = 5.078$	2.310	50	4个 $B_{12}$ 单位 2个 B 原子
R-12 硼	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 5.057$ $\alpha = 58.06^\circ$	2.46	12	1个 $B_{12}$ 单位
R-105 硼	$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	$a = 10.145$ $\alpha = 65.28^\circ$	2.35	105	1个 $B_{10}$ 单位 2个 $B_{10}$ 单位 1个 B 原子

在硼的各种同素异构体的结构中，有许多可划分成一些结构单位来理解它的结构，例如  $B_{12}$  二十面体单位对于了解硼的结构有重要意义。12 个硼原子可形成 20 个正三角形围成的正二十面体，每个硼原子均与周围五个硼原子一起成键，B—B 间距离约为 1.8 Å。图 6.1.1 示出  $B_{12}$  二十面体的结构。

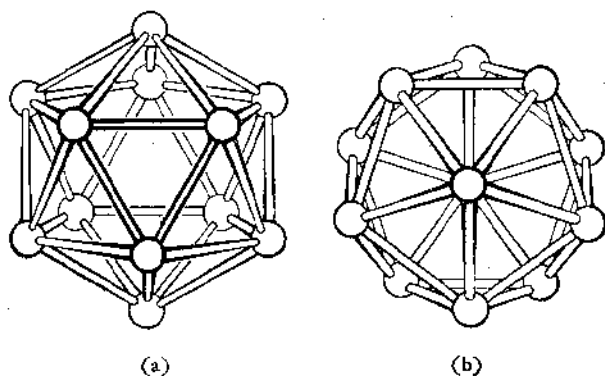


图 6.1.1  $B_{12}$  二十面体的结构  
(a) 面视图 (b) 顶视图

T-50 硼的晶体结构可看作由  $B_{12}$  单位及单个硼原子组成，每个  $B_{12}$  单位通过 12 个顶点直接和周围相邻的 10 个  $B_{12}$  单位及两个硼原子相连，如图 6.1.2 所示，图中沿  $c$  轴投影，线的粗细表示高度不同，每个  $B_{12}$  单位和相邻的  $B_{12}$  单位差  $c/2$ 。沿  $c$  轴方向， $B_{12}$  单位均以顶点相互连接。在  $B_{12}$  单位内部，B—B 距离平均为 1.806 Å，而  $B_{12}$  单位之间 B—B 距离为 1.624—1.847 Å 之间。

R-12 硼的结构可看作由  $B_{12}$  单位按立方最密堆积组成，每个  $B_{12}$  单位和周围 12 个相同的  $B_{12}$  单位相连接，在垂直于三重轴 ( $C_3$ ) 的密堆积层上每个  $B_{12}$  单位和周围六个  $B_{12}$  通过共价键连成层型结构。同一层中每个硼原子除与二十面体内部的五个硼原子成键以外，还与相邻的两个二十面体中的两个硼原子成键。层间，在第二层中的每个二十面体与第一层中的三个二十面体分别形成 B—B 键。图 6.1.3 示出一个层沿  $c$  轴投影的结构。

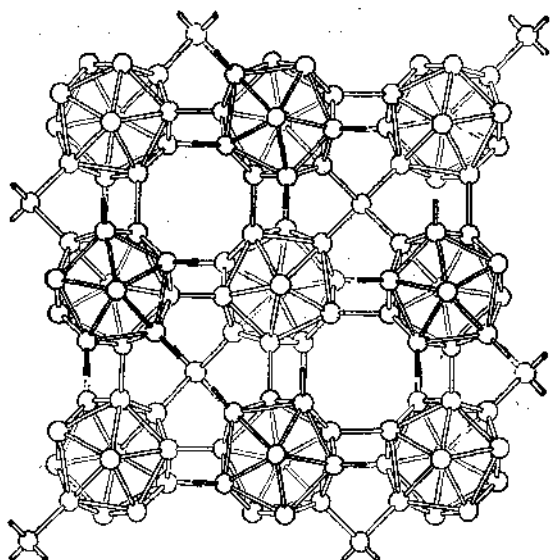


图 6.1.2 T-50 硼的结构。(沿  $c$  轴投影)

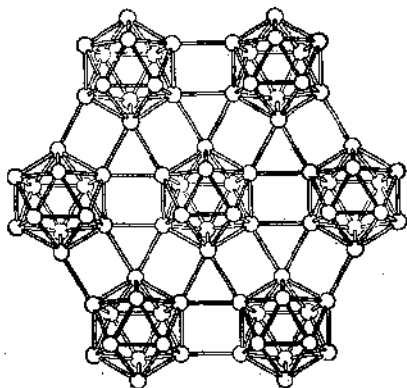


图 6.1.3 R-12 硼结构中的密堆积层

在 R-12 硼的结构中,  $B_{12}$  二十面体内部, B—B 间的距离平均为  $1.774 \text{ \AA}$ , 而二十面体间为  $1.71 \sim 2.02 \text{ \AA}$ .

R-105 硼的晶体结构中, 每个晶胞包含一个  $B_{84}$  单位、两个  $B_{10}$  单位和一个硼原子.  $B_{84}$  单位为由 84 个硼原子组成复杂的多面体,

称为削角二十面体，它共有 60 个顶点，相当于 60 个原子的位置，其外形如图 6.1.4(a) 所示，在这个巨大的多面体内部尚有 24 个硼原子。其中 12 个硼原子组成  $B_{12}$  二十面体，它的 12 个顶点均向外延伸各接上一个硼原子，组成 24 个硼原子单位，处在大的削角二十面体内部，这 24 个硼原子中，外接的 12 个硼原子均指向削角二十面体上的 12 个五元环的内侧，和五元环上的五个硼原子形成向外张口的半个  $B_{12}$  单位，这样，外围 60 个和内部 24 个硼原子共同组成  $B_{84}$  单位，如图 6.1.4(a)。关于  $B_{10}$  单位的结构则示于图 6.1.4(b) 中。

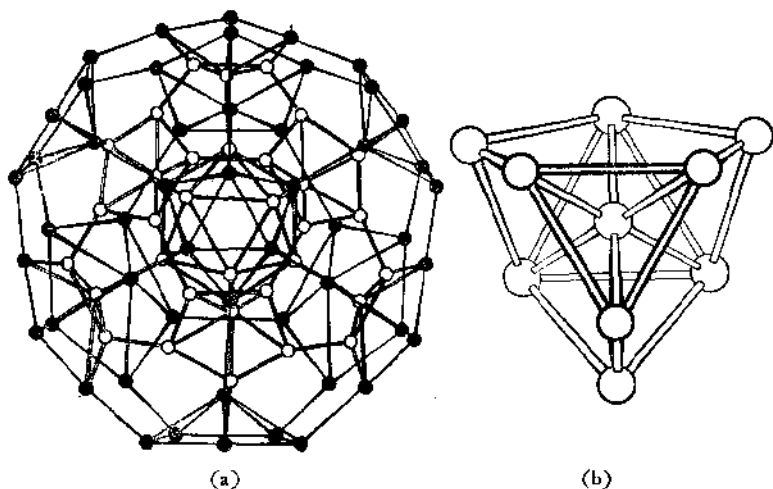


图 6.1.4 R-105 硼的结构的重要组成部分图

(a)  $B_{84}$  单位(图中黑球、白球均为硼原子) (b)  $B_{10}$  单位

在 R-105 硼的晶体中， $B_{84}$  单位放在晶胞的顶点上， $C_3$  轴通过多面体上一对六元环中心，沿着晶胞对角线方向(即  $C_3$  方向)用  $B_{10}-B-B_{10}$  连接，所以晶胞的中心点是一个硼原子。 $B_{84}$  单位中有 12 个五元环，由  $B_{84}$  单位的中心指向其中六个五元环的中心线，即为晶胞的边线，这样，在每个晶胞边线中心，由两个  $B_{84}$  中的半个  $B_{12}$  单位并列在一起组成新的  $B_{12}$  二十面体单位。

根据单晶衍射数据，还测定了 T-192 硼，T-100 硼，M-200



硼，O-288 硼，C-1708 硼等晶体的晶胞参数和部分空间群的数据。和前面规定的意义相同，大写字母M代表单斜晶系，O代表正交晶系，C代表立方晶系，字母后的数字代表晶胞中的原子数。这些晶体的结构尚未定出。

### 6.1.2 碳

已知碳的同素异构体有七种：两种金刚石(立方和六方)，两种石墨(六方和三方)，此外还有一种在室温下介稳的高压立方晶体，两种高温低压下制得的六方晶体。下面介绍金刚石和石墨的结构。

立方金刚石为一面心立方点阵，晶体所属空间群为  $O_h^3-Fd3m$  立方晶胞参数  $a = 3.56688 \text{ \AA}$  (25°C)。结构中每个碳原子均按四面体方向和四个碳原子以共价键连接，C—C 键的键长为  $1.544 \text{ \AA}$ ，图 6.1.5(a) 示出立方金刚石的结构。

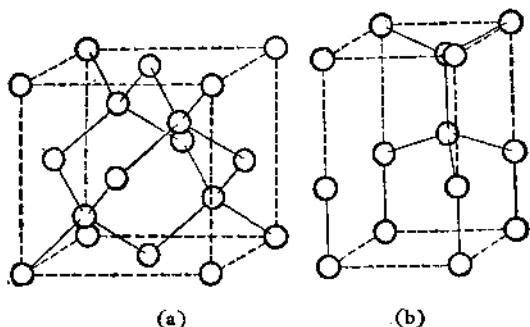


图 6.1.5 金刚石的结构

(a) 立方金刚石 (b) 六方金刚石

六方金刚石是介稳的晶体，已在陨石中找到。也可将石墨加压到 130kbar，温度超过 1000°C 时制得。在这种金刚石中碳原子的配位和 C—C 键的键长均和立方金刚石相似，晶体所属空间群为  $D_{6h}^3-P6_3/mmc$ 。六方晶胞参数为  $a = 2.51 \text{ \AA}$ ， $c = 4.12 \text{ \AA}$ 。六方金刚石的结构示于图 6.1.5(b) 中。

六方石墨为层型分子结构，晶体所属空间群为  $D_{6h}^3-P6_3/mmc$ ，

六方晶胞参数为  $a = 2.4612 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.7090 \text{ \AA}$  ( $20^\circ\text{C}$ )。层型分子内部 C—C 键的键长为  $1.4210 \text{ \AA}$ , 层型分子间的距离为  $3.3545 \text{ \AA}$ , 图 6.1.6(a) 示出六方石墨的结构。

三方石墨中层型分子的结构及层型分子间的距离均和六方晶体相同, 只不过层间连接方式稍有差异, 其结构如图 6.1.6(b) 所示, 晶体所属空间群为  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ , 六方晶胞参数为  $a = 2.460 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.061 \text{ \AA}$ 。三方石墨与六方石墨共生, 但通常以六方为主, 三方只占 10—20%。

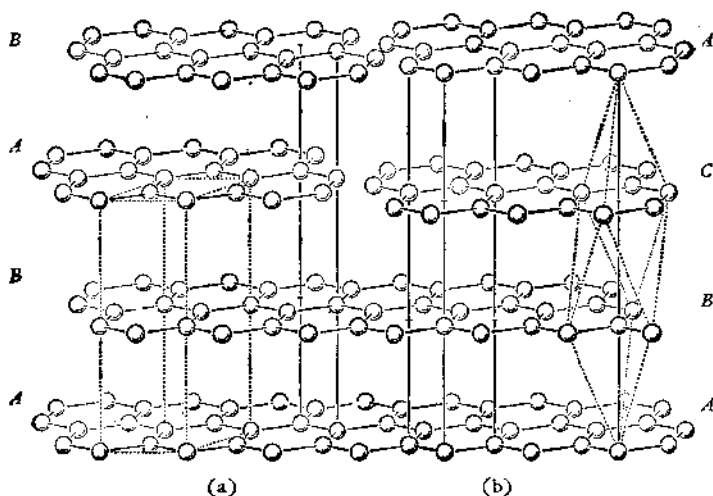


图 6.1.6 石墨的结构

(a) 六方 (b) 三方(虚线连接的平行六面体为其晶胞)

### 6.1.3 硅、锗、锡

硅、锗、锡的结构都存在金刚石型和白锡型两种结构型式, 有关它们的结构数据列于表 6.1.2 中。

白锡为四方晶系, 空间群为  $D_{4h}^{14}-I_4/amd$ , 其结构中每个锡原子有四个配位, 距离为  $3.022 \text{ \AA}$ , 呈扁平四面体形式分布, 另有两个配位距离稍远, 为  $3.182 \text{ \AA}$ , 真正配位数为 6, 图 6.1.7 示出白

表 6.1.2 硅、锗、锡的结构数据

	金 刚 石 型			白 锡 型		
	晶胞参数 (Å)	键 长 (Å)	原子占据 体积(Å <sup>3</sup> )	晶胞参数(Å) a c	键长(Å)	原子占据 体积(Å <sup>3</sup> )
硅	5.4307	2.3515	20.02	4.686 2.585	4个 2.430 2个 2.585	14.19
锗	5.6574	2.4497	22.63	4.884 2.692	4×2.533 2×2.692	16.05
锡	6.4892	2.810	34.16	5.8316 3.1813	4×3.022 2×3.182	27.05

### 锡的结构。

金刚石型结构的锡称为灰锡，密度为  $5.75\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，相当于每个原子占据体积为  $34.16\text{Å}^3$ ，白锡密度  $7.31\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，相当于每个原子占据体积为  $27.05\text{Å}^3$ ，两者致密程度相差较远。常压下， $-130^{\circ}-18^{\circ}\text{C}$  灰锡稳定， $18^{\circ}-212^{\circ}\text{C}$  白锡稳定。所以当温度较低，发生白锡转变为灰锡时，体积骤然膨胀，会使金属发生碎裂现象，称为锡疫。白锡和灰锡结构不同，配位不同，有人设想其价态也不同。若分别将白锡和灰锡溶于浓盐酸，则分别可从溶液中分离出  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

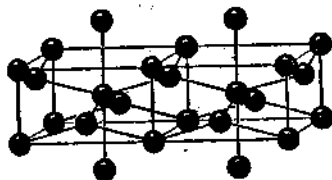


图 6.1.7 白锡的结构

### 6.1.4 磷、砷、锑、铋

磷、砷、锑、铋都有多种同素异构体，其中尚有若干结构问题有待解决，例如红磷已发现有九种以上不同的 X 射线衍射粉末图，又如由  $\text{P}_4$  分子组成的黄磷，由  $\text{As}_4$  分子组成的黄砷等详细的晶体结构也未解决。

对磷的同素异构体有四种晶体结构已用衍射法测定，它们是黑磷、单斜磷、三方磷和立方磷。砷有六种同素异构体， $\alpha$ -砷、 $\beta$ -砷、 $\gamma$ -砷、 $\delta$ -砷、 $\epsilon$ -砷和黄砷，有三种 ( $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ) 是无定形体，黄砷结

构未测定，已测定结构的  $\alpha$ -砷和三方磷同构， $\epsilon$ -砷和黑磷同构，铋有六种同素异构体， $\alpha$ -铋、黄铋、爆炸性铋以及两种高压晶型，

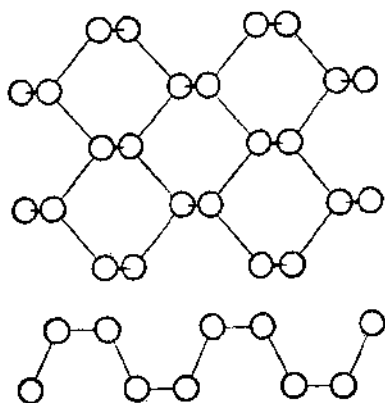


图 6.1.8 黑磷中层型分子的结构

(上) 垂直层型分子观看

(下) 平行层型分子观看

其中已详细测定出结构的只有  $\alpha$ -铋，它与三方磷同构，已测定结构的  $\alpha$ -铋也与三方磷同构，这些将合并一起讨论。

黑磷属于正交晶系，晶胞参数  $a = 3.3136 \text{ \AA}$ ， $b = 10.478 \text{ \AA}$ ， $c = 4.3763 \text{ \AA}$ ，由有折皱的层型分子组成。层型分子和晶体的 (010) 面平行。在层中，每个磷原子都和其它三个磷原子以共价键相连接，平均键长为  $2.234 \text{ \AA}$ ，键角为  $96.3^\circ$  (一个) 和  $102.1^\circ$  (两个)；层间原子间的最短距离为  $3.592 \text{ \AA}$ 。图 6.1.8 示出黑磷中层型分子的结构。 $\epsilon$ -砷结构和黑磷相似，正交晶胞参数为  $a = 3.63$ ， $b = 4.45$ ， $c = 10.96 \text{ \AA}$ 。

单斜磷结构中单斜晶胞参数为  $a = 9.21 \text{ \AA}$ ， $b = 9.15 \text{ \AA}$ ， $c = 22.60 \text{ \AA}$ ， $\beta = 106.1^\circ$ ，晶胞中含 84 个磷原子，密度为  $2.361 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，晶体空间群为  $C_{2h}^1 - P \frac{2}{c}$ 。单斜磷结构较为复杂，可看作带有笼形

$P_8$  和  $P_9$  基团的管状长链所组成的三维骨架。长链的结构如图 6.1.9(a) 所示，长链互相垂直排列成双层形分子，再由分子叠成晶体。双层分子之间没有化学键连接。分子内每个磷原子和三个磷原子配位，呈三角锥形，P—P 键的键长为  $2.192 \sim 2.299 \text{ \AA}$ ，平均键长为  $2.203 \text{ \AA}$ 。图 6.1.9(b) 为晶体中长链连成双层分子的示意图。

三方晶系结构的砷、铋、铋是这些元素在室温下稳定存在的晶型，磷在常温常压下稳定的晶型是黑磷，在室温下加压至  $50 \text{ kbar}$  可

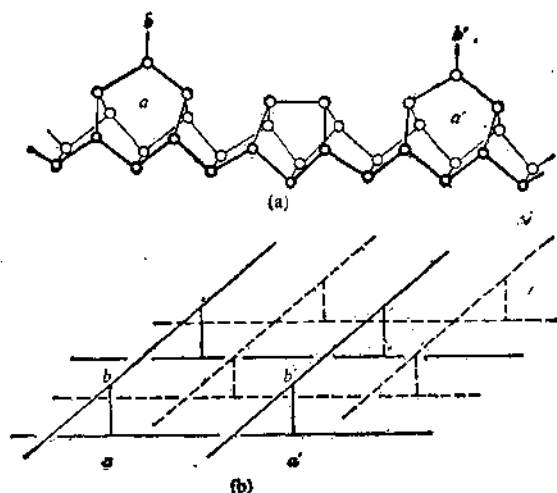


图 6.1.9 单斜磷的结构

(a) 链型结构单元 (b) 链排列成双层分子

表 6.1.3 磷、砷、锑、铋的三方晶系晶体的结构

	三方晶胞参数		面心菱面体晶胞参数		层内原子 间距离 $d(\text{Å})$	层间原子 间距离 $d'(\text{Å})$	$\frac{d'}{d}$
	$a(\text{Å})$	$\alpha$	$a'(\text{Å})$	$\alpha'$			
P	3.524	57.25°	—	—	2.13	3.27	1.54
As	4.1320	54.12°	5.5864	84.60°	2.517	3.120	1.24
Sb	4.5067	57.11°	6.2345	87.42°	2.908	3.355	1.15
Bi	4.746	57.23°	6.5720	87.53°	3.072	3.529	1.15

转变为三方晶系晶体。这四种元素的三方晶体均属空间群  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ ，它们的晶胞参数和原子间的距离列于表 6.1.3 中。简单三方晶胞中只有两个原子，若取面心菱面体晶胞，则其结构如图 6.1.10 所示。这种晶体由层型分子组成，分子内每个原子有三个配位，每个原子还和另一层的三个原子接触。图中层内共价键用实线表示，层间接触用虚线表示。

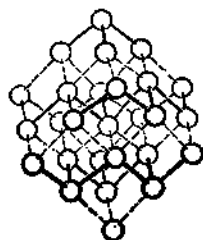


图 6.1.10 三方晶系的磷、砷、锑、铋的结构

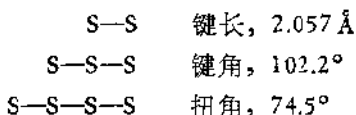
立方磷是一简单立方结构，空间群为

$O_h^1-Pm\bar{3}m$ , 晶胞参数为  $a = 2.377 \text{ \AA}$ , 晶胞中只有一个原子, 处在  $(0, 0, 0)$  位置。每个原子的配位数为 6, P—P 间键长为  $2.377 \text{ \AA}$ 。铋和铊也有类似结构, Sb—Sb 和 Bi—Bi 的键长分别为  $2.992 \text{ \AA}$  和  $3.177 \text{ \AA}$ 。

### 6.1.5 硫

硫的同素异构体极多, 据报道已接近 50 种, 例如  $S_n$  分子中,  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 18, \dots$ 。同一种分子又有几种晶体结构型式, 如  $S_8$  分子可组成正交硫, 也可组成单斜硫。在硫的同素异构体中,  $S_6, S_8, S_{12}, S_x$  等分子形成的晶体, 其结构已经详细测定, 下面主要介绍这些晶体的结构。

1.  $S_6$ 。环形  $S_6$  分子形成三方晶体, 空间群为  $C_{3i}^2-R\bar{3}$ , 六方晶胞参数为  $a = 10.818 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.280 \text{ \AA}$ , 晶胞中包含三个  $S_6$  分子, 密度为  $2.209 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在  $S_6$  分子内部



在晶体中每个分子都和邻近 12 个分子接触, 每个原子和相邻分子中的三个原子接触, 接触距离平均为  $3.51 \text{ \AA}$ 。在晶体中分子的排列情况示于图 6.1.11 中。

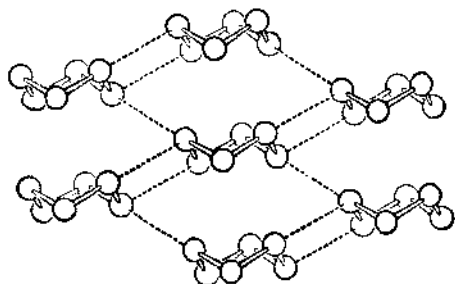


图 6.1.11  $S_6$  三方晶体的结构  
(垂直于  $c$  轴)

2.  $S_8$  环形  $S_8$  分子可组成正交硫 ( $\alpha$  型), 单斜硫 ( $\beta$  型及  $\gamma$  型) 等晶体。正交硫是常温常压下最稳定的晶型, 所属空间群为  $D_{2h}^{14}-Fddd$ , 晶胞参数为  $a = 10.465 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.866 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.486 \text{ \AA}$ , 晶胞中包含 16 个  $S_8$  分子, 密度为  $2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。  $S_8$  分子近似地具有点群  $D_{4h}-\bar{8}2m$  的对称性, 分子的构型如下:

S—S 键长,  $2.060 \text{ \AA}$

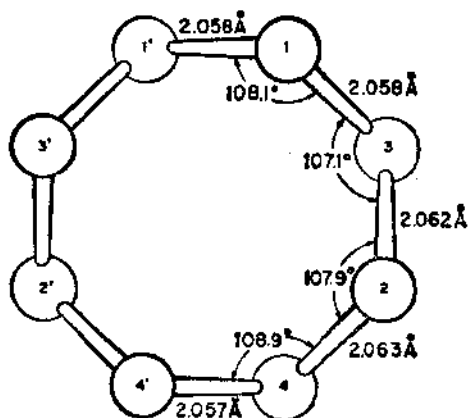


图 6.1.12  $S_8$  分子的构型

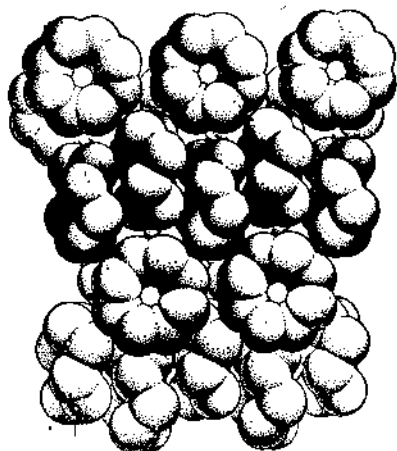


图 6.1.13 正交硫中  $S_8$  分子的堆积

S—S—S 键角, 108.0°

S—S—S—S 扭角, 98.3°

图 6.1.12 中示出  $S_8$  分子的构型, 晶体中分子的堆积示于图 6.1.13 中。

单斜硫 ( $\beta$  型) 的空间群为  $C_{2h}^2-P\frac{2_1}{a}$ , 晶胞参数为  $a = 10.778 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.844 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.924 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.80^\circ$ , 晶胞中包含六个  $S_8$  分子, 晶体密度为  $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 分子的构型和正交硫中相似。

单斜硫 ( $\gamma$  型) 的晶胞参数为  $a = 8.25 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.14 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.51 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.7^\circ$ 。

3.  $S_{12}$  环形  $S_{12}$  分子可由  $S_xCl_2$  和  $H_2S_y(x + y = 12)$  反应制得, 晶体呈淡黄色, 正交晶系, 空间群为  $D_{2h}^{12}-Pnmm$ , 晶胞参数为  $a = 4.730 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.104 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.574 \text{ \AA}$ , 晶胞中包含两个  $S_{12}$  分子, 晶体密度为  $2.036 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在晶体中分子处在对称性为  $\frac{2}{m}$  的位置上, 但单个分子近似地具有点群  $D_{3d}-\bar{3}m$  的对称性。分子构型如图 6.1.14(a) 所示, 分子在晶体中排列示于图 6.1.14(b),  $S_{12}$  分子的构型数据为

S—S 键长, 2.053 \AA

S—S—S 键角, 106.5°

S—S—S—S 扭角, 86.1°

4. 弹性硫  $S_x$  将接近沸点的液态硫淬火冷却并拉伸, 可得弹性硫, 弹性硫是螺旋状长链  $S_x$  组成。单斜晶胞参数为  $a = 17.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.8 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113^\circ$ , 相应可得  $C$  面带心的假正交晶胞参数为  $a = 13.8 \text{ \AA}$ ,  $b = 32.4 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.25 \text{ \AA}$ , 链形分子与假正交晶胞  $a$  轴平行。链形  $S_x$  分子的构型数据如下:

S—S 键长, 2.066 \AA

S—S—S 键角, 106.0°

S—S—S—S 扭角, 85.3°

$S_x$  分子呈螺旋形, 10 个原子转三圈为一周期, 相应于每一螺旋周



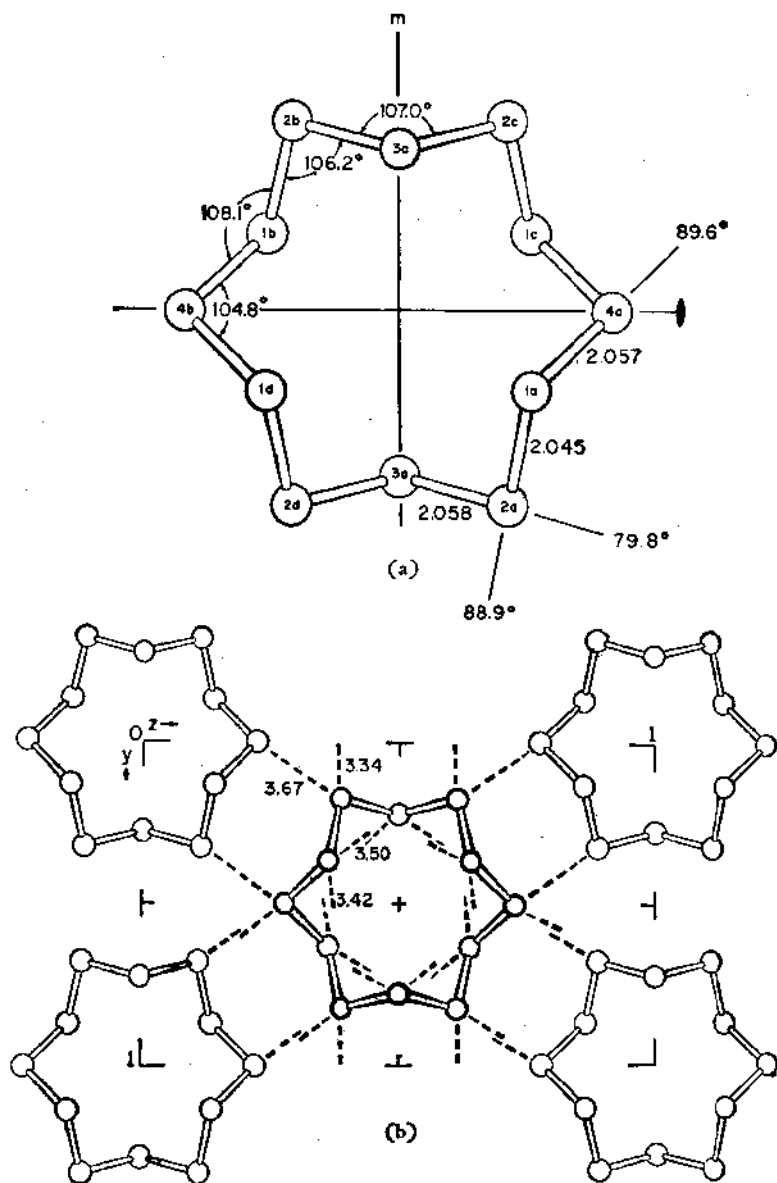


图 6.1.14  $S_{11}$  分子的结构  
 (a)  $S_{11}$  分子构型 (b) 晶体中  $S_{11}$  分子的排布

期为 3.35 个硫原子，周期长度为 4.60 Å，螺旋半径为 0.96 Å，图 6.1.15 示出弹性硫沿锥形分子的螺旋轴投影，图中标明的数字为链间最短的原子间距离。

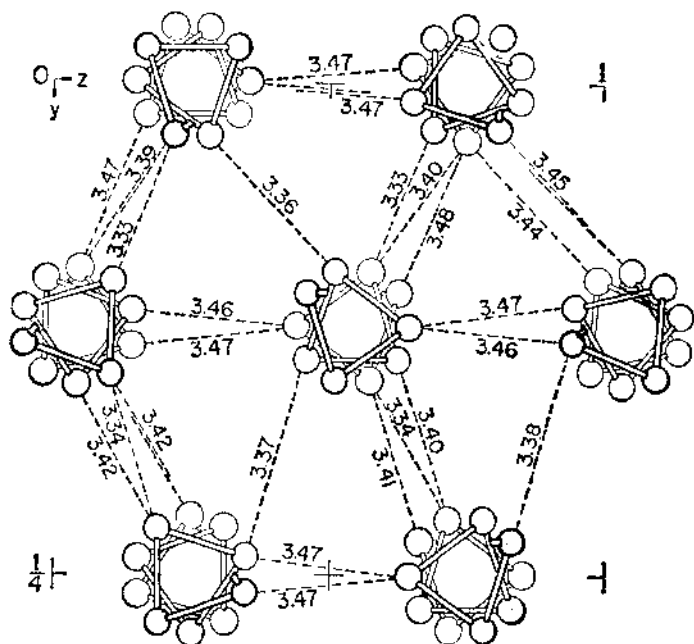


图 6.1.15 弹性硫 ( $S_8$ ) 的晶体结构

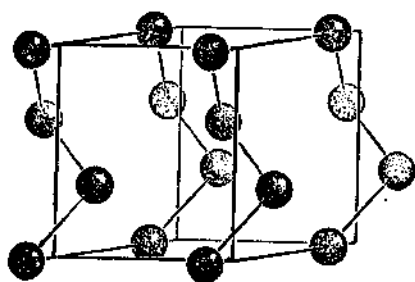


图 6.1.16 三方晶系的钠和碲的晶体结构

### 6.1.6 硒、碲、钨

已知硒有六种晶型：三方型硒、两种单斜硒( $\alpha$ 型和 $\beta$ 型)，还有三种立方晶系晶体，是由真空蒸发所得的薄膜。已知碲有三种晶型：三方型碲以及两种高压下出现的晶型：40—70 kbar 稳定的 $\beta$ 型以及 70kbar 以上稳定的 $\gamma$ 型。

三方晶系的硒和碲是常温常压下稳定存在的晶型，所属空间群为  $D_3^5-P3_121$  或  $D_3^6-P3_221$ ，六方晶胞参数及有关一些结构数据列于表 6.1.4 中。晶体由长链螺旋型分子组成，链型分子与  $c$  轴平行，每一螺旋周期为三个原子，每个原子均和相邻链间的四个原子接触。结构示于图 6.1.16 中。

表 6.1.4 三方晶系的硒和碲的一些结构数据

参 数	Se	Te
六方晶胞参数 $a(\text{Å})$	4.366	4.456
$c(\text{Å})$	4.958	5.927
X—X 链长 (Å)	2.374	2.834
X—X—X 键角(°)	103.1°	103.2
X—X—X—X 扭角(°)	100.7°	—
链间每个原子和四个原子的接触距离	3.436 Å	3.494 Å
热膨胀系数 $\alpha_{\perp}$ (度 <sup>-1</sup> )	$75 \times 10^{-6}(20-213^{\circ})$	$32 \times 10^{-6}(25-428^{\circ})$
$\alpha_{\parallel}$ (度 <sup>-1</sup> )	$-17 \times 10^{-6}(20-213^{\circ})$	$-10 \times 10^{-6}(25-375^{\circ})$

在加热过程中，硒和碲的膨胀系数是各向异性的，有正有负，加热时垂直于三重轴方向膨胀， $\alpha_{\perp} > 0$ ，而平行于三重轴方向收缩， $\alpha_{\parallel} < 0$ 。

单斜硒和  $S_8$  相似，由八元环形  $Se_8$  分子组成两种单斜晶系晶体，其一属于空间群为  $C_{2h}^2-P \frac{2_1}{n}$ ，晶胞参数为  $a = 9.054 \text{ Å}$ ， $b = 9.083 \text{ Å}$ ， $c = 11.601 \text{ Å}$ ， $\beta = 90^{\circ}49'$ ，每个晶胞中包含四个  $Se_8$  分子。另一属于空间群  $C_{2h}^2-P \frac{2_1}{a}$ ，晶胞参数为  $a = 12.85 \text{ Å}$ ， $b = 8.07 \text{ Å}$ ， $c = 9.31 \text{ Å}$ ， $\beta = 93^{\circ}8'$ ，晶胞中也包含四个  $Se_8$  分子。两

种晶体中分子构型相同,均近似地具有点群  $D_{4d}-\bar{8}2m$  的对称性.

Se—Se 键长, 2.336 Å

Se—Se—Se 键角, 105.7°

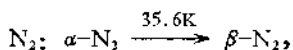
Se—Se—Se—Se 扭角, 101.3°

硒和钋均有简单立方结构的晶型, Se 的晶胞参数为  $a = 2.970 \text{ Å}$ ,  $\alpha$ -Po 的晶胞参数为  $a = 3.366 \text{ Å}$ .

$\gamma$ -Te 和  $\beta$ -Po 均为三方晶系晶体,空间群为  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ ,  $\gamma$ -Te 的晶胞参数为  $a = 3.002 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 103.3^\circ$ , 原子间距离(六配位)为  $3.002 \text{ Å}$ ,  $\beta$ -Po 的晶胞参数为  $a = 3.373 \text{ Å}$ ,  $\alpha = 98.5^\circ$ , 原子间距离(六配位)为  $3.373 \text{ Å}$ .

### 6.1.7 氮、氧、氟、氢

氮、氧、氟、氢等在常温常压下以双原子分子形式存在,在极低温度下,可结晶成晶体,各种晶型的稳定温度范围如下:



高压下存在  $\gamma-N_2$

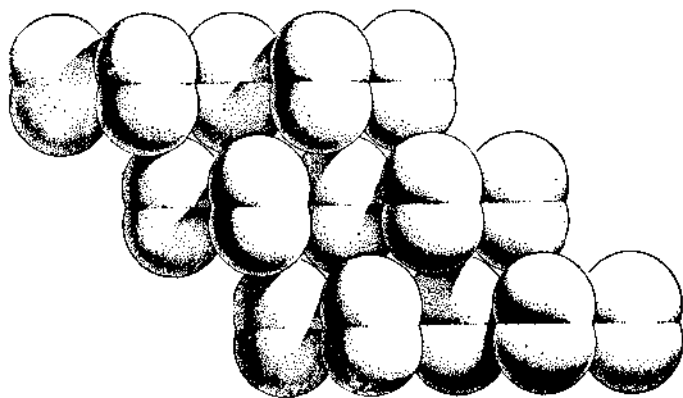
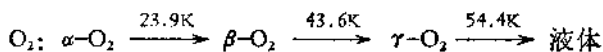
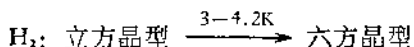
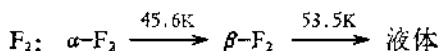


图 6.1.17  $\alpha$ -O<sub>2</sub> 中分子的堆积

表 6.1.5 几种双原子分子的晶体结构数据<sup>(4)</sup>

晶型	晶系	空间群	晶胞参数 (Å)				分子体积 (Å <sup>3</sup> )	结构特点
			a	b	c	$\beta$		
$\alpha$ -N <sub>2</sub>	立方	$T^4_8-Pa3$ 或 $T^4_8-P2_13$	5.659	—	—	—	45.31	—
$\beta$ -N <sub>2</sub>	六方	$D^4_{3h}-P6_3/mmc$	4.046	—	6.629	—	46.99	分子自由旋转呈球形
$\gamma$ -N <sub>2</sub>	四方	$D^4_{2h}-P4_1/mnm$	3.957	—	5.109	—	40.00	—
$\alpha$ -O <sub>2</sub>	单斜	$C^2_{2v}-C \frac{2}{m}$	5.403	3.429	5.086	132.53°	34.72	分子平行堆积成密置层
$\beta$ -O <sub>2</sub>	三方	$D^3_{5d}-R\bar{3}m$	4.217	—	—	46.0°	35.41	分子平行堆积成密置层, 但稍有扭歪
$\gamma$ -O <sub>2</sub>	立方	$O^4_8-Pm3m$	6.83	—	—	—	39.82	{ 4 个分子呈球形 4 个分子呈椭圆形
$\alpha$ -F <sub>2</sub>	单斜	$C^2_{2v}-C \frac{2}{c}$	5.50	3.28	7.28	102.17°	32.11	分子平行堆积成密置层
$\beta$ -F <sub>2</sub>	立方	$O^4_8-Pm3m$	6.67	—	—	—	37.09	同 $\gamma$ -O <sub>2</sub>
高温-H <sub>2</sub>	六方	$D^4_{3h}-P6_3/mmc$	3.771	—	6.152	—	37.88	分子自由旋转呈球形
低温-H <sub>2</sub>	立方	$T^4_8-Pa3$	5.334	—	—	—	37.94	—

(O<sub>3</sub> 晶体有爆炸性,无结构数据)



上述各种晶体的结构数据列表于 6.1.5 中.

由数据可见,有的分子平行堆积成密置层,如 $\alpha$ -O<sub>2</sub>, (图6.1.17), 有的分子自由旋转呈球形,如 $\beta$ -N<sub>2</sub>, 有的一部分呈球形,一部分呈椭圆形, $\gamma$ -O<sub>2</sub> 和 $\beta$ -F<sub>2</sub> 为这种结构(图 6.1.18).

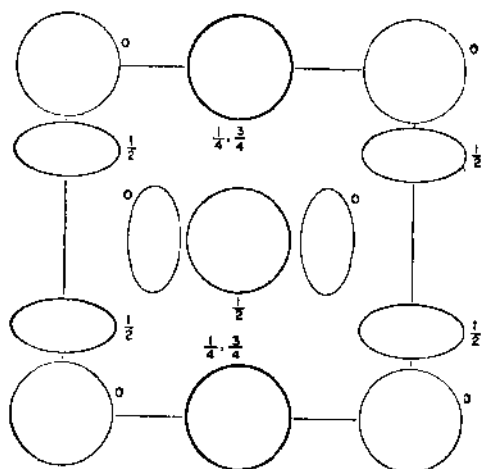


图 6.1.18  $\gamma$ -O<sub>2</sub> 的结构

(4 个 O<sub>2</sub> 自由旋转呈球形, 4 个 O<sub>2</sub> 呈椭圆形)

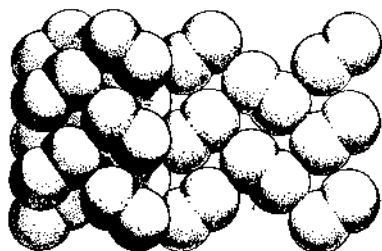


图 6.1.19 Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 晶体的结构(沿 a 轴投影)

### 6.1.8 氯、溴、碘

$\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  的晶体具有相似的结构, 均为正交晶系, 空间群也均为  $D_{2h}^8-Cmca$ , 有关这三种晶体的结构数据列于表 6.1.6, 其结构图形式于图 6.1.19 中.

表 6.1.6  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  的结构数据

		$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
晶胞参数	$a(\text{\AA})$	6.24	6.68	7.268
	$b(\text{\AA})$	4.48	4.49	4.797
	$c(\text{\AA})$	8.26	8.74	9.797
X-X 键长 ( $\text{\AA}$ ) ( $d$ )		1.980	2.27	2.715
分子间最短接触距离 ( $\text{\AA}$ ) ( $d'$ )		3.32	3.32	3.50
$\frac{d'}{d}$		1.68	1.46	1.29

### 6.1.9 稀有气体

稀有气体以单原子分子存在. 在低温时, 氦、氖、氩、氙单原子分子按立方最密堆积形成晶体. 它们在 1 atm 下外推至 0K 时的性质示于表 6.1.7 中.

表 6.1.7 中没有列出氦的数据, 有关氦的晶体结构迄今尚未测定. 而氦的数据是为 16K, 1255atm 时的数据.

表 6.1.7 稀有气体的晶体结构数据

元 素	晶胞参数 $a(\text{\AA})$	原子体积 ( $\text{\AA}^3$ )	密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	原子间最短距离 $d(\text{\AA})$
He	4.240	19.06	0.349	2.995
Ne	4.462	22.21	1.539	3.155
Ar	5.311	37.45	1.771	3.755
Kr	5.544	44.95	3.095	3.991
Xe	6.132	57.64	3.783	4.336

氦在 2.5K, 61atm 下属于六方最密堆积, 六方晶胞参数为  $a = 3.555 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.798 \text{ \AA}$ . 在 16K, 1255atm 下为立方最密堆积, 立方晶胞参数为  $a = 4.240 \text{ \AA}$ ; 而在 1.7K, 29atm 下得面心立方堆积, 其晶胞参数为  $a = 4.110 \text{ \AA}$ .

### 6.1.10 非金属单质结构小结

从上述非金属的单质结构可归纳下面几点有关的结构规律:

第一, 对于各种元素, 尽管存在各种同素异构体, 有的甚至数目很多, 但是每种原子的成键方式、配位情况, 键长、键角等的数据却很一致或出现有限的几种情况. 例如, 硫的同素异构体的数目很多, 但硫原子之间一般都是二配位; S—S 键的键长为  $2.06 \text{ \AA}$ , S—S 键角为  $\sim 105^\circ$ . 碳的同素异构体中只存在四面体配位和平面三角形配位两种. 这些单质的成键规律, 在一定的程度上还在这些元素所形成的化合物中得到继承, 例如以碳为骨架形成数百万种有机物, 可大致区分为以金刚石型为基础的脂肪族化合物和以石墨型为基础的芳香族化合物. 因此仔细研究单质的成键规律, 有助于了解它们在化合物中的行为.

第二, 非金属单质的成键规律一般可按参与成键的价电子数及有关的原子轨道来分析. 就价电子数目来说, 周期表中每个第  $N$  族非金属元素, 每个原子可以提供  $8-N$  个价电子去与  $8-N$  个邻近的原子形成  $8-N$  个共价单键. 因此在第  $N$  族非金属单质中, 与每个原子邻接的原子数一般为  $8-N$ , 称为  $8-N$  规则. 例如稀有气体  $8-N$  为 0, 形成单原子分子; 卤素  $8-N$  为 1, 形成双原子分子; S, Se, Te 的  $8-N$  为 2, 形成二配位的链形或环形分子. P, As, Sb 等则形成三配位的有限分子  $P_4$ ,  $As_4$  或层形分子. C, Si, Ge, Sn 则形成四配位的金刚石型结构等.

在单质结构中有的由于形成  $\pi$  键、多中心键或  $d$  轨道参与成键, 键型发生变化, 这时形式上就不遵守  $8-N$  规则. 例如  $N_2$ ,  $O_2$  分子中原子间的共价键不是单键; 硼的单质和石墨的结构中存在多中心键或离域  $\pi$  键, 键的数目就不等于  $8-N$  个.



第三,在非金属的单质结构中,同一族元素随着原子序数的递增,金属性也会相应地递增,分子间的界限会越来越模糊,例如由表 6.1.3 中提供的磷、砷、锑、铋的结构数据,与表 6.1.6 提供的

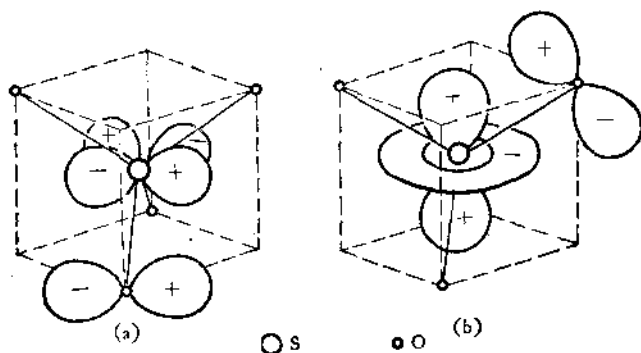


图 6.2.1  $\text{SO}_4^{2-}$  中的  $p_\pi-d_\pi$  配键

(a)  $p_x \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ; (b)  $p_x \rightarrow d_{xz}$

排斥也小,使它适于成键。

$d$  轨道的成键作用还表现在  $d$  轨道能在原来  $\sigma$  键的基础上形成  $d_\pi-p_\pi$  键,而使原有的键增强,表现出键长缩短的效果,例如  $\text{SO}_4^{2-}$  中,由于  $d$  轨道参加成键,使 S—O 键的键长缩短至 1.49 Å。

硅、磷、硫、氯原子的  $3d$  轨道是空的,它和  $3s$ ,  $3p$  同一个主量子数,能级高低差别不大,在一定条件下,  $3d$  轨道也可参与成键。以  $\text{SO}_4^{2-}$  为例,中心硫原子组成  $sp^3$  杂化轨道,每个氧原子除以  $p_x$  轨道和硫原子的  $sp^3$  杂化轨道形成  $\sigma$  键外,尚有两个充满电子的  $p_y$  和  $p_z$  轨道垂直于 S—O 键轴。根据实验测得  $\text{SO}_4^{2-}$  的键长和键角数据,  $\text{SO}_4^{2-}$  呈正四面体形, S—O 键的键长显著地比共价单键的键长要短,如表 6.2.1 所示。键长缩短的原因在于  $d$  轨道参与成键,即中心硫原子的  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xz}$  轨道和氧原子的  $p_y$  和  $p_x$  轨道互相重叠,并由氧原子提供电子而成键,如图 6.2.1 所示。这种由  $d$  轨道和  $p$  轨道形成的  $\pi$  键称为  $p_\pi-d_\pi$  配键,可用符号  $p_\pi \rightarrow d_\pi$  表示。由于在  $\sigma$  键上附加这一配键,使 S—O 键的键长缩短。  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  等离子的键长也均比共价单键半径的加和数值要短,这也是由于外  $d$  轨道参加成键的结果。

## 2. 元素的氧化态

元素的氧化态(或氧化数)反映原子在化合物中的荷电情况,

表 6.2.1 AB<sub>4</sub> 型离子的结构数据

AB <sub>4</sub> 型离子	A—B 键 键 长 (Å)		键长缩短值 (Å)
	实 验 测 定 值	共价单键半径加和值	
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	1.63	1.86	0.23
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.54	1.79	0.25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.49	1.75	0.26
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.46	1.72	0.26
SiF <sub>4</sub>	1.56	1.85	0.29

对于成键作用影响很大。非金属元素常可出现多种形式上的氧化态,因而大大丰富了它的结构化学内容。例如,在含氮化合物中,氮的形式上的氧化数可从  $-3 \rightarrow +5$ , 即

氧化数  $-3$   $-2$   $-1$   $0$   $1$   $2$   $3$   $4$   $5$

实 例  $\text{NH}_3$   $\text{N}_2\text{H}_4$   $\text{NH}_2\text{OH}$   $\text{N}_2$   $\text{N}_2\text{O}$   $\text{NO}$   $\text{NO}_2^-$   $\text{N}_2\text{O}_4$   $\text{NO}_3^-$

分析元素的氧化态,能帮助了解它的键型和立体构型。

### 3. 孤对电子的作用

P 区元素中,常常出现孤对电子。孤对电子是影响分子构型和性质的重要因素。

在低价态,孤对电子的存在,使配位数较低。例如  $\text{S}(+2)$ ,  $\text{Se}(+2)$ ,  $\text{Te}(+2)$  有两对孤对电子,形成  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  二配位的弯曲形分子。

孤对电子和键对电子一起,可按照价电子对互斥理论(2.4.1 节)了解分子中中心原子价电子对的排布,进而了解中心原子的构型,兹将 P 区各元素价电子对的排布和分子的构型示于图 6.2.2 中。

带有孤对电子的分子,在化学性质上比较活泼,它能形成配键、氢键,孤对电子是和其它原子、分子或离子进行化合的结合点。

### 4. 区别 P 区的第一系列元素和重元素的性质

在了解 P 区元素的立体化学时,除按照各族元素的共性了解它们的特性外,尚可将 P 区分成三部分了解它们的特性。(i) 第一系列最轻的元素硼、碳、氮、氧、氟、氦,(ii) 最重的元素铊、铅、铋,

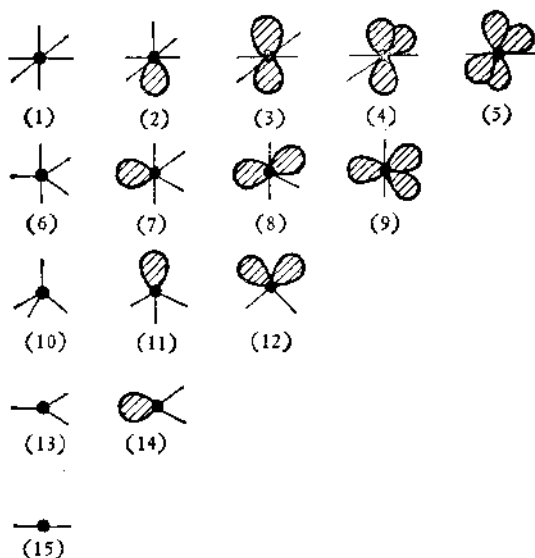


图 6.2.2 P 区元素价电子对的排布和分子的构型  
(图中阴影表示孤对电子的分布)

### (iii) 中间部分的元素。

对于第一系列最轻的元素，它们的原子较小，电负性较大，形成负离子与负的氧化态的倾向也较大。和同族相邻的第二个元素相比，在原子的相对大小和一系列的性质上有明显的变化。它们只能局限于利用  $p$  轨道形成  $\pi$  键，因此许多简单的化合物（如氧化物）常以小分子形式出现。由于  $d$  轨道不能参与成键，所以最大的配位数为 4。

对于 P 区最重的元素由于惰性电子对的作用，低氧化态化合物的稳定性较其余的为高，金属性增强，氧化物的碱性增强，与氢原子和有关配位体的结合力较弱。配位数较高。

对于 P 区各族中间的两个元素，在性质上平稳地向最重的元素渐变，如低氧化态的稳定性逐渐增加，氧化物的碱性增加。配位数逐渐增加。

## 6.2.2 IIIA 族元素的结构化学

### 1. IIIA 族元素的立体化学

硼、铝、镓、铟、铊 IIIA 族元素的原子，基态的电子组态最外层为  $ns^2np^1$ ，这三个电子的电离能都较小 ( $<40\text{eV}$ )，容易形成 +3 价的化合物。根据价层原子轨道的能级分布，硼原子可以利用  $s$  轨道和  $p$  轨道以共价键与其它元素形成化合物，但键的性质具有一定离子键的特征。铝的性质更象铍，主要形成共价键，而离子键成分大于硼。硼在化合物中的基本结构型式是按  $sp^2$  杂化轨道形成的平面三角形，如  $BX_3$  ( $X=F, Cl, Br, CH_3, OH, OCH_3$ )。也可利用  $sp^3$  杂化轨道形成四面体配位，如  $BCl_4^-$  和  $BH_4^-$ 。  $BO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$  是等电子离子，和  $CO_2$  一样以  $sp$  杂化轨道成键，形成直线形，B—O 键的键长为  $1.25 \text{ \AA}$ ，已在多种矿物中发现。所以硼的化合物的基本成键型式有  $sp^2$ ， $sp^3$ ， $sp(+p^2)$  三种(表 6.2.2)。硼的化合物也可象单质那样，通过多中心键形成一系列复杂的化合物。铝、镓、铟、铊外层空的  $d$  轨道可以参与成键，形成配位数为 3, 4, 5, 6 的化合物。表 6.2.2 列出 IIIA 族元素的立体化学。

表 6.2.2 IIIA 族元素的立体化学

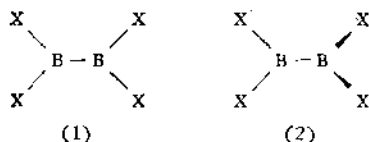
杂化轨道	几何形状	实 例
$sp^2$	平面三角形	$BX_3$ , $Al\{N(SiMe_3)_2\}_3$
$sp^3$	四面体形	$BCl_4^-$ , $BH_4^-$ , $Al_2Br_6$ , $Ia_2I_4$
$sp(+p^2)$	直线形	$BO_3^-$
$sp^3d$	三方双锥形	$AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$ , $InCl_3 \cdot 2PPh_3$
$sp^3d^2$	八面体形	$AlF_6^{3-}$ , $Tl_2F_7^-$ , $InF_6^{3-}$

### 2. 硼的卤化物和氮化物的结构

硼的卤化物中最简单的是  $BX_3$ ，围绕硼原子的三个 X 原子以平面三角形的型式排列，相互间夹角为  $120^\circ$ ，如果三个配位基团不同，键角稍微偏离  $120^\circ$ ，例如  $HBF_2$  中， $\angle FBF$  为  $118^\circ$ 。在  $BF_3$  中，硼原子的  $p_x$  轨道与氟原子的  $p_x$  轨道能相互重叠，共同组成离域  $\pi$  键  $\pi_4$ ，B—F 键的键长为  $1.31 \text{ \AA}$ 。在  $BCl_3$ ， $BBr_3$  和  $BI_3$  中，

B—Cl 键的键长为  $1.74 \text{ \AA}$ ，B—Br 键的键长为  $1.87 \text{ \AA}$ ，B—I 键的键长为  $2.10 \text{ \AA}$ 。这些键长均比 B—X 键的共价单键半径之和要略短一些。

$\text{B}_2\text{F}_4$  和  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  的结构，通过 X 射线衍射对晶体的研究发现分子中全部原子共面，如 (1) 式所示。但在气相中通过光谱和电子衍射的研究，发现成两个互相垂直的平面，如 (2) 式所示。



在  $\text{B}_2\text{F}_4$  中，B—B 键的键长为  $1.67 \text{ \AA}$ ，B—F 键的键长为  $1.32 \text{ \AA}$ ；在  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  中，B—B 键的键长为  $1.75 \text{ \AA}$ ，B—Cl 键的键长为  $1.73 \text{ \AA}$ 。在一系列温度下测得  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  的转动势垒为  $7.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可见彼此容易通过转动改变构型。(2) 式的结构是能量较低的一种型式。在固态中为了堆积得更好，通过转动变成平面构型。

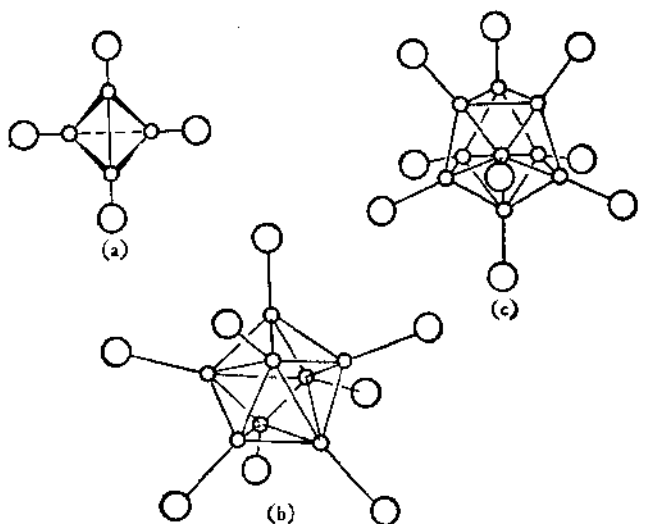


图 5.2.3 若干硼氯化物的结构  
(a)  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  (b)  $\text{B}_5\text{Cl}_5$  (c)  $\text{B}_6\text{Cl}_6$

硼原子可与氯原子形成  $B_4Cl_4$ ,  $B_5Cl_5$ ,  $B_9Cl_9$  等化合物,这三种化合物的结构示于图 6.2.3 中,硼原子和硼原子均形成多中心键。在  $B_4Cl_4$  中, B—B 键的键长 1.71 Å, B—Cl 键的键长 1.70 Å; 在  $B_5Cl_5$  中, B—B 键的键长 1.68—2.05 Å, B—Cl 键的键长为 1.70 Å; 在  $B_9Cl_9$  中, B—B 键的键长为 1.76 Å, B—Cl 键的键长为 1.74 Å。

在许多化合物中,硼原子按  $sp^3$  杂化轨道形成四面体配位,在化合物  $MBCl_4$ ,  $MBF_4$ ,  $MBH_4$  和  $F_3BL$  [M 为金属离子, L =  $NH_3$ ,  $N(CH_3)_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $H_2O$ ,  $(CH_3)_2O$  等] 中,均以四面体方向成键。 $F_3BL$  中 L 的孤对电子给予硼原子上的空轨道,以配键结合。 $BH_3$  不能以单体形式存在,但能与一系列给电子配位体[如  $N(CH_3)_3$ ,  $As(CH_3)_3$ ,  $CO$  等] 形成四配位化合物。

硼原子能够和氮原子形成两种很有趣的化合物  $B_3N_3H_6$  和  $BN$ 。 $B_3N_3H_6$  和苯 ( $C_6H_6$ ) 是等电子体系,结构相似,形成平面六元环的结构, B—N 间的距离为 1.44 Å, 介于 B—N 的单键键长 1.54 Å 和双键键长 1.36 Å 之间,所以在三个硼原子和三个氮原子组成的六元环中有离域  $\pi$  键  $\pi_6^2$  形成。 $B_3N_3H_6$  的结构和性质与苯相似,又称为无机苯。

$(BN)_n$  和  $(C_6)_n$  是等电子体系,它可形成和石墨结构相似的层型分子,在层中 B—N 间的距离为 1.446 Å,层间堆积则使第一层的硼原子正对第二层的氮原子,如图 6.2.4 所示。尽管硼原子和氮原子排列和石墨相似,但性质却很不一样,它是白色晶体,具有优良的绝缘性能,反磁磁化率比石墨小得多,在高温高压下,  $(BN)_n$  可转变成和  $ZnS$  相似的结构, B—N 键的键长为 1.57 Å,它非常坚硬,物理性质和金刚石相似。

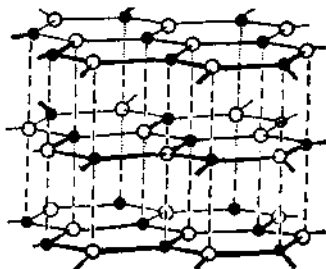


图 6.2.4 BN 的结构

### 3. 金属硼化合物的结构

关于金属硼化合物的典型结构和实例列于表 6.2.3 中,由表可

表 6.2.3 若干典型的金属硼化物

化学式	硼原子的结构	实 例
$M_2B$	单个硼原子	Be, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ta, W
$M_3B_2$	$B_2$ 原子团	V, Nb, Ta
MB	单链	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W
$M_3B_4$	双链	V, Cr, Mn, Ni, Nb, Ta
$MB_2$	层型	Be, Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Y, Lu, Pu, Zr, Hf, Nb, Ta, Tc, Re, Ru, Os, Ag, Au
$MB_4$	三维骨架	Mg, Ca, Mn, Y, Lu, Th, U, Pa, Mo, W
$MB_6$	$B_6$ 八面体连成三维骨架	Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Th, Pu
$MB_{12}$	$B_{12}$ 二十面体	Bz, Y, 从 Tb 到 Lu, U, Zr
其它		$CuB_{21}$ , $B_{13}P_2$ , $B_{13}As_7$ , $Ru_{11}B_8$

见，硼和金属间形成的化合物型式很多。图 6.2.5 示出  $Ta_2B$ (a),  $TaB$ (b),  $Ta_3B_4$ (c) 和  $TaB_4$ (d) 中硼原子的排列, 它们分别相当于单个硼原子、单链、双链和六方层型结构。在图 6.2.6 中示出  $AlB_2$  的结构。在  $AlB_2$  晶体中, 硼原子按六方层型排列成键, B—B 距离为  $1.73 \text{ \AA}$ , 铝原子和硼原子按层交替排列, 每个硼原子周围有六个铝原子呈三方棱柱形配位, B—Al 距离为  $2.37 \text{ \AA}$ 。图 6.2.7 中示出  $CrB_4$  的结构, 四个硼原子连接成平面正方形基团, B—B 键的键长为  $1.68 \text{ \AA}$ , 它们处于同一高度水平上, 不同高度的四方

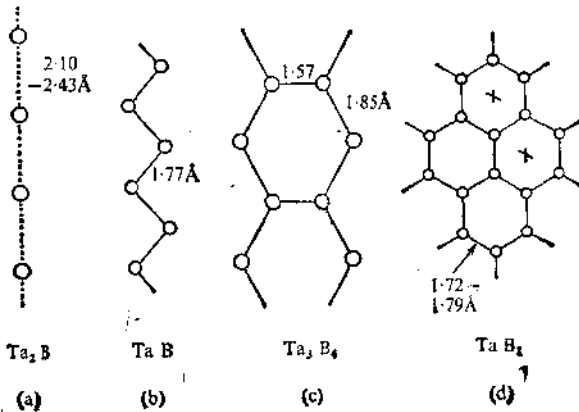


图 6.2.5 若干硼的钽化物的结构



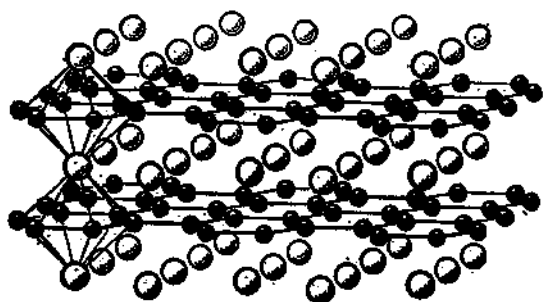


图 6.2.6  $AlB_2$  的结构

形按图中所示的方式和上下八个平面四方基团连接成三维骨架，四方基团之间 B—B 键的键长为  $1.91 \text{ \AA}$ ，如图中的双线所示。骨架中的大空穴放铬原子，每个铬原子周围有 12 个硼原子。图 6.2.8 示出  $CaB_6$  的结构，在这结构中硼原子连成  $B_6$  八面体，八面体顶点间通过 B—B 键相连接，出现立方八面体空穴，钙原子处在空穴中，每个钙原子周围有 24 个硼原子配位，Ca—B， $3.05 \text{ \AA}$ ，B—B， $1.7 \text{ \AA}$ 。在  $BeB_{12}$  中，Be 处在  $B_{12}$  的二十面体的中心。在  $UB_{12}$  中，U 和  $B_{12}$  按 NaCl 型结构排列。

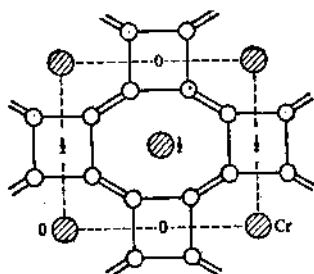


图 6.2.7  $CrB_4$  的结构

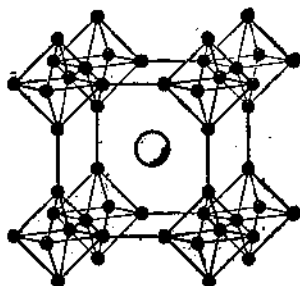


图 6.2.8  $CaB_6$  的结构

#### 4. 铝、镓、铟、铊卤化物的结构

铝、镓、铟、铊元素，由于外  $d$  轨道参与成键，可形成配位数为 3, 4, 5, 6 的配位化合物，如表 6.2.2 所示。铝、镓、铟的三卤化物，高温下气相为单体分子，常温下可聚合成二聚分子，在分子中 M 为

表 6.2.4 若干气相  $M_2X_6$  的结构数据

分 子	$\angle X'MX'$	$\angle XMX$	$X'-M(\text{\AA})$	$M-X(\text{\AA})$
$Al_2Cl_6$	$118^\circ$	$79^\circ$	2.06	2.21
$Al_2Br_6$	$115^\circ$	$87^\circ$	2.21	2.33
$Al_2I_6$	$112^\circ$	$102^\circ$	2.53	2.58
$Ga_2Cl_6$	$123^\circ$	$94^\circ$	2.09	2.29
$Ga_2Br_6$	—	—	2.25	2.35
$Ga_2I_6$	$120^\circ$	—	2.44	—
$In_2Cl_6$	—	—	2.46	2.46
$In_2Br_6$	—	—	2.58	2.58
$In_2I_6$	$125^\circ$	$86^\circ$	2.76	2.76

四配位, 这些分子的构型数据列于表 6.2.4 中, 表中 X 代表成桥的卤素原子,  $X'$  代表端基原子. 分子的图形示于图 6.2.9 中.

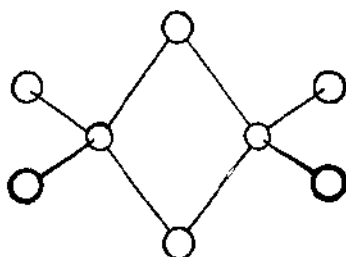
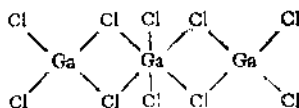


图 6.2.9  $M_2X_6$  的结构  
M 代表 Al, Ga, In X 代表 Cl, Br, I

$Ga_2X_6$  ( $X=Cl, Br$ ) 实质上包含两种价态  $Ga^+(GaX_4)^-$ , 负离子取四面体构型. 在  $[N(CH_3)_4]_2[Ga_2Cl_6]$  中, Ga 形式上是两价, 在  $[Ga_2Cl_6]^{2-}$  离子中, Ga—Ga 距离为  $2.39 \text{ \AA}$ , 可看作直接成键, 这样, Ga 的四个键以四面体方向分布,  $[Ga_2Cl_6]^{2-}$  的结构和  $C_2Cl_6$  的相似. 在  $[Ga_2Cl_{10}]^-$  离子中, Ga 有配位数为 4, 6 的两种配位, 其结构式为



铝、镓、铟、铊的氟化物均可形成八面体配位.

### 6.2.3 IVA 族元素的结构化学

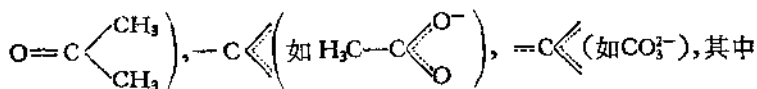
IVA 族元素通常形成四价的化合物。但是这族的重元素也常常生成稳定的低价化合物，价态通常是 +2。碳除了在烷基化钠 ( $\text{Na}^+\text{R}^-$ )，金属碳化物(如  $\text{CaC}_2$ ) 等外，其它均以共价键出现，其成键的方式主要有二配位的  $sp$  杂化轨道、三配位的  $sp^2$  杂化轨道和四配位的  $sp^3$  杂化轨道等。硅、锗、锡、铅元素与碳不同，有外  $d$  空轨道可以利用，可形成配位数为 5 和 6 的化合物。表 6.2.5 列出 IVA 族元素的立体化学。

以  $sp$  杂化轨道出现的  $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ ，不论 X 为 H, F, Cl, Br, I 或  $\text{CH}_3$ ， $\text{C}\equiv\text{N}$  间的距离均为  $1.16 \text{ \AA}$ ，是三键。在  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  中， $\text{C}\equiv\text{P}$  间距离为  $1.54 \text{ \AA}$ 。在  $\text{CO}_2$  分子中直线形的二配位  $=\text{C}=\text{O}$  的结构中，碳原子除了形成两个  $\sigma$  键外，还参与形成两个离域  $\pi$  键。在  $\text{CO}_2$  中  $\text{C}=\text{O}$  键的键长为  $1.16 \text{ \AA}$ 。

表 6.2.5 IVA 族元素的立体化学

杂化轨道	$\sigma$ 键数	几何形状	实 例
$sp$	2	直线形	$\text{CO}_2$ , HCN
$sp^2$	3	平面三角形	$\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{COCl}_2$
$sp^3$	4	四面体形	$\text{CCl}_4$ , $\text{SiCl}_4$ , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$
$sp^3d$	5	三方双锥形	$\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$ , $[\text{Me}_5\text{Sn}(\text{OMe})]_2$
$sp^3d^2$	6	八面体形	$\text{SnCl}_6^{2-}$

碳原子的  $sp^2$  杂化轨道中，可以有三种成键方式  $=\text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$  (如



$\pi$  键的离域范围不同，如虚线所示。碳原子用  $sp^2$  杂化轨道成键，所形成的化合物稳定性最高。

若将石墨与熔融的或气态的钾、铷、铯反应，可得化学式为  $\text{C}_6\text{M}$ ,  $\text{C}_{24}\text{M}$ ,  $\text{C}_{36}\text{M}$ ,  $\text{C}_{48}\text{M}$  和  $\text{C}_{60}\text{M}$  的化合物。结构的研究表明，它

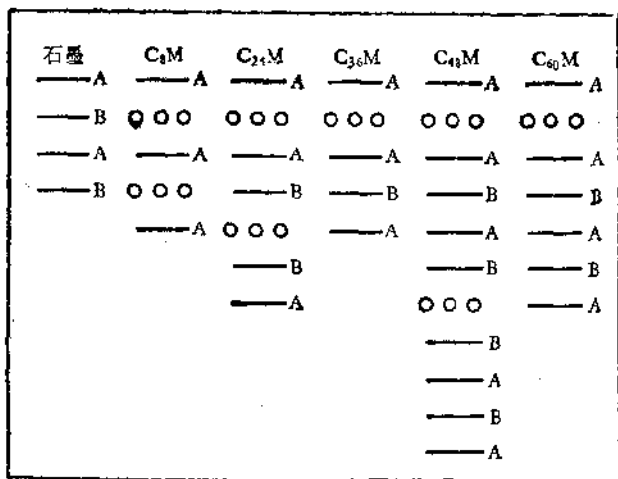


图 6.2.10 石墨金属化合物的层型结构

(A, B 代表水平位置不同的石墨分子层, 小球代表金属原子层)

们形成夹层化合物, 其结构可与石墨的层型结构对比示意于图 6.2.10 中, 而金属原子在层间分布的位置, 则示于图 6.2.11 中。

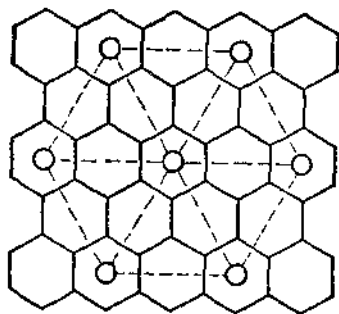
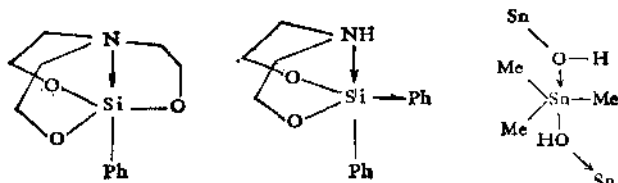


图 6.2.11 石墨化合物  $C_nK$  中 K 的分布

在四配位的硅烷中, Si—H 键的性质和烷烃中 C—H 键的性质相似。由于硅原子的电负性小于碳原子, Si—O 键的极化程度大于 C—O 键, 增加了 Si—O 中  $\sigma$  键的强度, 同时硅原子的  $d$  轨道

参加成键,所以键能增加。Si—O 键的键能比 C—O 单键的高。

硅原子和锡原子形成若干五配位化合物,如  $\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{OH})$  等,它们均按三方双锥排列,如下式所示。



## 6.2.4 VA 族元素的立体化学

### 1. 含氮化合物的立体化学

(1) 氮原子的基态电子组态为  $1s^2 2s^2 2p^3$ , 有三个不成对电子, 由于  $3d$  轨道相距太远, 不会参与成键, 所以中性氮原子通常呈三个键对和一个孤对电子对分布成四面体向, 分子的三个键是三角锥形。  $\text{N}^+$  和 C 是等电子原子, 有四个不成对电子, 形成四面体向的四个共价键。  $\text{N}^-$  与中性氧原子等电子, 可形成两个键对电子和两对孤对电子, 如果某些电子处在  $\pi$  键中, 则可形成平面三角形和直线形的结构。现将氮化物的立体化学总结于表 6.2.6 中。

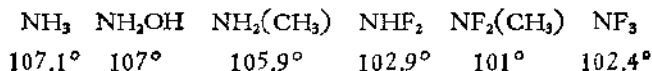
表 6.2.6, 氮化物的立体化学

杂化轨道	$\sigma$ 键数	孤对电子对数	$\pi$ 键数	几何形状	实例
$sp^3$	4	0	0	四面体形	$\text{NH}_4^+$
$sp^3$	3	1	0	三角锥形	$\text{NH}_3$
$sp^3$	2	2	0	弯曲形	$\text{NH}_2^-$
$sp^2$	3	0	1	平面三角形	$\text{NO}_2$
$sp^2$	2	1	1	弯曲形	$\text{ClNO}$
$sp$	2	0	2	直线形	$\text{N} \equiv \text{N}^+ \text{—} \text{O}^-$

### (2) $sp^3$ 杂化

$\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NR}_4^+$  为四面体形,  $\text{Me}_3\text{N}^+ \text{—} \text{O}^-$  也是四面体形, 其中

N—O 键键长为 1.40 Å。在一系列 NX<sub>3</sub> 分子中, ∠XNX 键角数值均小于 109.5°, 例如



其原因是孤对电子肥大, 排斥其它键对电子的结果。

NH<sub>3</sub> 分子中 N—H 键长为 1.015 Å, ∠HNH 键角 107°, NF<sub>3</sub> 分子中 N—F 键长为 1.371 Å, ∠FNF 键角 102°, NF<sub>3</sub> 的键角较小, 这是因为氟原子的电负性大于氢原子, 在 N—F 键上, 电子离氮原子较远, 可使键靠得更紧, 而让孤对电子占据更大的空间。NH<sub>3</sub> 的偶极矩为 1.5D, 而 NF<sub>3</sub> 为 0.2D, 比 NH<sub>3</sub> 小很多, 这也是因为 N—F 键中氟原子的电负性大, 电子靠近氟原子, 正好与孤对电子相互抵销。

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 分子中氮原子采用三角锥形。在 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子中, N—N 键长为 1.449 Å, 在 N<sub>2</sub>F<sub>4</sub> 分子中, N—N 键长为 1.53 Å, N—F 键长为 1.39 Å。

### (3) sp<sup>2</sup> 杂化

在一系列含氮化合物中, 氮原子常用 sp<sup>2</sup> 杂化轨道, 并用一个电子参与 π 键, 形成平面三角形的结构。图 6.2.12 列出若干按这种方式成键的分子和离子的构型。图中所列的化合物从上到下分别为 HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>Cl, NO<sub>2</sub>F, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NOCH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NOX, N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 等。

N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为平面构型的分子, 氮原子以平面三角形和三个—SiH<sub>3</sub> 基团成键, 由于氮原子的 2p<sub>x</sub> 轨道上的一对电子参与和硅原子的 3d 空轨道成键, 形成四原子二电子的离域 π 键 π<sub>4</sub><sup>2</sup>, 使 N—Si 键具有部分双键性质, 键长为 1.734 Å, 比理论上的 N—Si 单键值 1.87 Å 短。图 6.2.13(a) 示出氮原子 2p<sub>x</sub> 轨道和硅原子 3d 轨道重叠的情况, 图中只显示出一个硅原子的 d 轨道。

按相似的方式, 在 H<sub>3</sub>SiNCS 分子中, 氮原子的 2p<sub>x</sub> 轨道除了和碳原子的 2p<sub>x</sub> 轨道、硫原子的 2p<sub>x</sub> 轨道重叠外, 还与硅原子的 3d 轨道重叠, 形成离域 π 键, 使分子呈直线形, 如图 6.2.13(b) 所

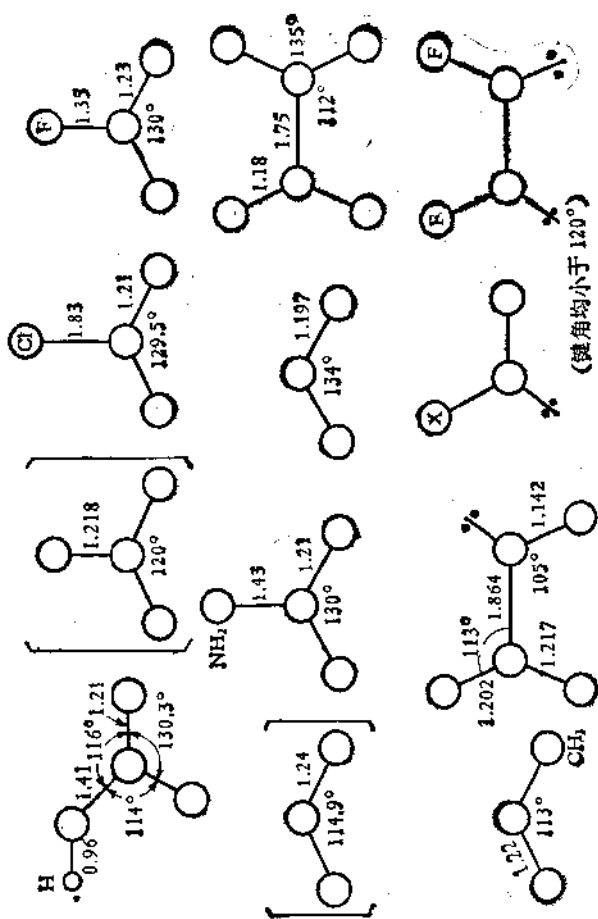


图 6.2.12 若干含氮化合物的构型

图中化合物为 HNO<sub>2</sub>, [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub>Cl, NO<sub>2</sub>F, [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NOCH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NOX, N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

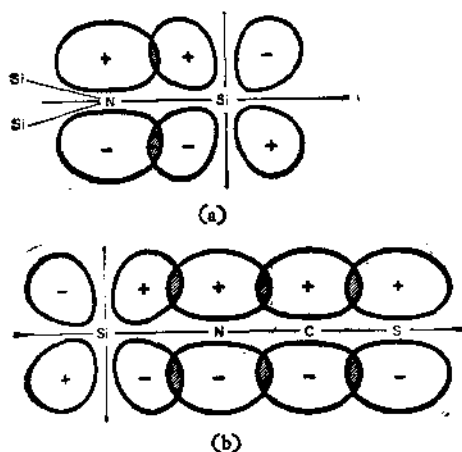
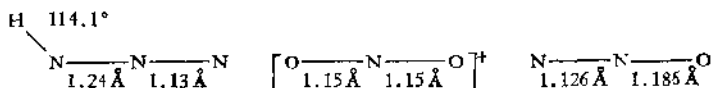


图 6.2.13 (a)  $N(SiH_3)_3$  分子中轨道重叠情况  
(b)  $H_4SiNCS$  分子中轨道重叠情况

示。

#### (4) $sp$ 杂化

$N_2O$ ,  $N_3^-$ ,  $NO_2^+$  均和  $CO_2$  等电子, 他们的结构也相似, 都是直线形分子, 其构型如下:



$N_2O_5$  在液态氮的温度下为晶体, 晶体由等量的  $NO_2^+$  和  $NO_3^-$  组成,  $NO_2^+$  为直线形, 而  $NO_3^-$  为平面三角形。

#### 2. 磷、砷、锑、铋的立体化学

含磷、砷、锑、铋化合物的立体化学可归纳于表 6.2.7 中。

##### (1) $sp^3$ 杂化

磷、砷的氧化物和硫化物, 通常以  $sp^3$  杂化轨道成键, 每个原子以三角锥形或四面体形和氧及硫原子连接。图 6.2.14 示出 (1)  $P_4O_6$ ,  $As_4O_6$ ; (2)  $P_4S_3$ ,  $P_4Se_3$ ,  $As_4S_3$ ,  $As_4Se_3$ ; (3)  $P_4S_5$ ; (4)  $P_4S_7$ ; (5)  $As_4S_4$ ,  $As_4Se_4$ ,  $N_4S_4$ ; (6)  $P_4O_{10}$ ,  $P_4S_{10}$  等分子的结构。在这些分子中, 磷原子或砷原子常常以四面体方式排列, 如同  $P_4$  和  $As_4$



表 6.2.7 磷、砷、锑、铋的立体化学

杂化轨道	$\sigma$ 键数	孤对电子对数	$\pi$ 键数	几何形状	氧化态	实 例
$sp^3$	4	0	0	四面体形	V	$\text{PH}_4^+$ , $\text{AsPh}_4^+$ , $\text{P}_4\text{O}_{10}$
$sp^3$	3	1	0	三角锥形	III	$\text{PF}_3$ , $\text{AsF}_3$ , $\text{SbCl}_3$ , $\text{BiBr}_3$
$sp^3$	4	0	1	四面体形	V	$\text{POCl}_3$
$sp^3d$	5	0	0	三角双锥形	V	$\text{PF}_5$ , $\text{AsF}_5$ , $\text{SbCl}_5$
$sp^3d$	4	1	0	变形四面体形	III	$\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ , $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ , $\text{Ph}$
$sp^3d^2$	6	0	0	八面体形	V	$\text{PF}_6^-$ , $\text{AsF}_6^-$ , $\text{SbCl}_6^-$ , $\text{BiCl}_6^-$
$sp^3d^2$	5	1	0	四方锥形	III	$\text{SbCl}_5^-$

分子一样,有的分子还部分地继承了  $\text{P}_4$  和  $\text{As}_4$  分子中的成键方式,例如  $\text{P}_4\text{S}_3$  分子中出现了三个磷原子的环状三角形。

$\text{P}_4$  和  $\text{As}_4$  分子中,四个原子按照四面体的四个顶点排列,相互之间的夹角只有  $60^\circ$ ,与  $sp^3$  杂化轨道的夹角相差很远,原子间轨道重叠的极大值不是处在原子的连线上,而是处在连线的外侧,形成弯键,如同图 6.2.15(a) 所示。在  $\text{P}_4\text{S}_3$  分子中也部分存在这种弯

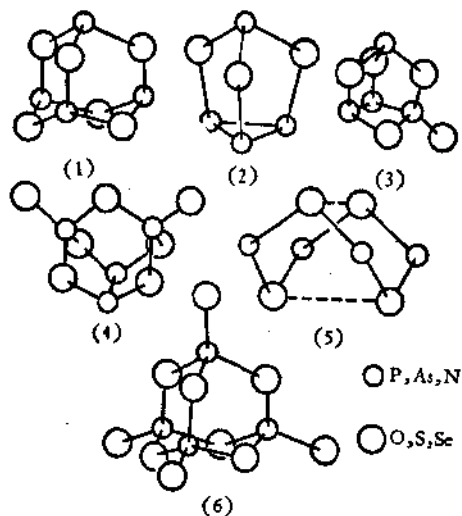


图 6.2.14 若干磷、砷、氮和氧、硫、硒化合物的结构

- (1)  $\text{P}_4\text{O}_4$ ,  $\text{As}_4\text{O}_4$  (2)  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{Se}_3$  (3)  $\text{P}_4\text{N}_3$   
 (4)  $\text{P}_4\text{S}_7$  (5)  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{Se}_4$ ,  $\text{N}_4\text{S}_4$  (6)  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$

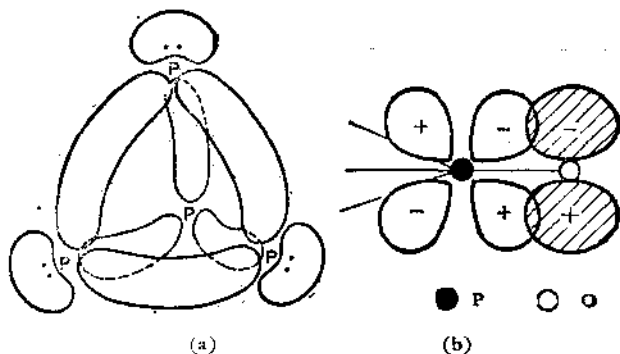


图 6.2.15 (a)  $P_4$  分子中的奇键及孤对电子  
(b) P—O 键中的  $d_x-p_x$  键

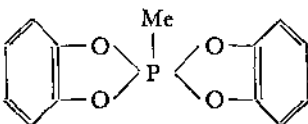
键。

和氮不同,磷、砷、锑、铋可以利用  $d$  轨道参与成键,共价键数目可超过 4。

$X_3P=Y$  ( $X = Br, Cl, F, R; Y = O, S$ ) 中  $P=O$  键可看作双键,因为  $3d$  轨道参与成键,形成  $d_x-p_x$  键,  $P-O$  距离为  $1.45 \text{ \AA}$ , 比磷和氧的共价单键半径之和  $1.75 \text{ \AA}$  要短得多。如图 6.2.15(b) 所示。

## (2) $sp^3d$ 杂化

$MX_5$  化合物有两种基本构型: 三方双锥形和四方锥形。气相  $PF_5$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ,  $AsF_5$ ,  $SbCl_5$  分子为三方双锥形,在这构型中轴上的键较长而“赤道”上的键较短。当分子中含有两种卤素原子时,轴上的由电负性大的基团占据,例如,  $R_3SbX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ) 是三方双锥形,  $X$  占轴上位置,  $Ph_3P$  和  $Ph_3As$  分子也为三方双锥形。

属于四方锥形结构的有  $Ph_5Sb$  和 

等,但四方锥形的配位仍可变为变形的三方双锥形配位,  $SbF_5$  为一变形的三方双锥形配位,孤对电子占据一个配位位置,在  $KSb_2F_7$

晶体中,  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  离子中每个锑原子的配位情况与  $\text{SbF}_6^-$  的配位相似, 如图 6.2.16(a) 和图 6.2.16(b) 所示。在这配位中, 由于孤对电子分布比较肥大, 排斥作用较强, 使轴上  $\angle\text{FSbF}$  小于  $180^\circ$ , 而分别为  $155^\circ$  ( $\text{SbF}_6^-$ ) 和  $152^\circ$  ( $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$ )。锑的这种配位的变化情况在吐酒石 (D-酒石酸锑钾) 中也同样表现出来。图 6.2.16(c) 示出吐酒石中锑的络合离子的结构。

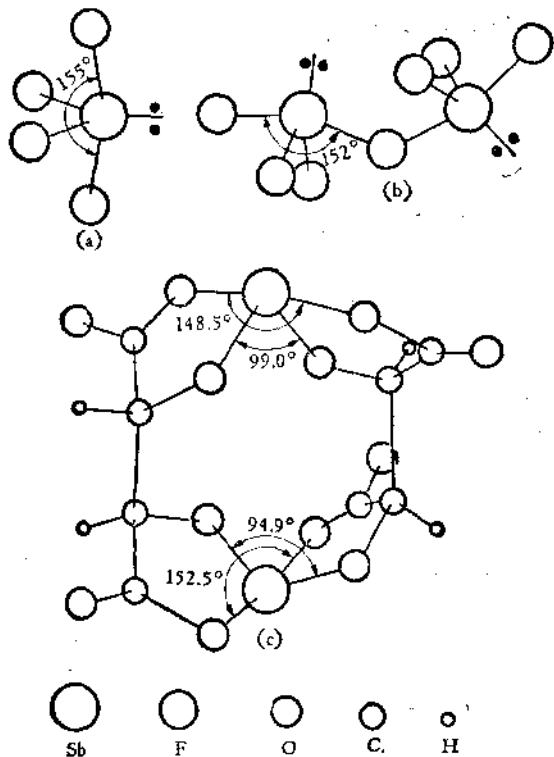


图 6.2.16 若干锑化合物的结构  
(a)  $\text{SbF}_6^-$  (b)  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$  (c)  $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$

## 6.2.5 VIA 族元素的立体化学

### 1. 氧的立体化学

根据氧原子的电子组态,在含氧化合物中,氧原子形成键的排列方式有两种:三角锥形和弯曲形。

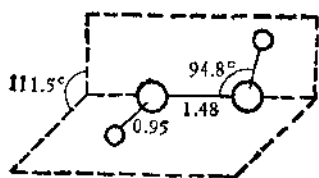


图 6.2.17  $\text{H}_2\text{O}_2$  的结构

$\text{X}_2\text{O}$  型化合物如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}$  等分子中,若同时考虑键对和孤对电子,其排布方向为四面体形,  $\angle \text{XOX}$  分别为  $104.5^\circ$ ,  $103.1^\circ$ ,  $110.9^\circ$ ,  $111.7^\circ$ ,前两者由于孤对电子的排斥作用,使键角小于  $109.5^\circ$ ,后两者由于

基团较大,相互排斥,使键角稍大于  $109.5^\circ$ 。

气态过氧化氢的构型如图 6.2.17 所示,  $\text{O}-\text{H}$  键的键长为  $0.95 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{O}$  键的键长为  $1.48 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{H}-\text{O}-\text{O}$ ,  $94.8^\circ$ , 双面角  $111.5^\circ$ 。过氧化氢衍生物  $\text{F}_2\text{O}_2$  中,  $\text{O}-\text{O}$  键较短,为  $1.22 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{F}$  键较长,为  $1.58 \text{ \AA}$ 。

臭氧分子  $\text{O}_3$  为弯曲型分子,  $\angle \text{O}-\text{O}-\text{O}$ ,  $116.8^\circ$ ,  $\text{O}-\text{O}$ ,  $1.28 \text{ \AA}$ , 它是反磁性物质,中心原子以  $sp^2$  杂化轨道成键,尚余  $p_z$  轨道与其余两个氧原子形成三原子四电子离域  $\pi$  键  $\pi_3^4$ 。现将不同化合物中  $\text{O}-\text{O}$  键的性质列于表 6.2.9 中。

表 6.2.9  $\text{O}-\text{O}$  键的性质

	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2^+$
键级	1.0	1.5	1.5	2.0	2.5
$\text{O}-\text{O}$ 距离 ( $\text{ \AA}$ )	1.49	1.29	1.278	1.207	1.123
力常数 ( $\text{mdyn} \cdot \text{ \AA}^{-1}$ )	2.8	6.2	5.7	11.4	16.0
平均键能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	138	393	300	494	626

## 2. 硫、硒、碲的立体化学

硫、硒、碲的立体化学,可归纳于表 6.2.10 中,这些元素和氧原子不同之处在于:第一,随着周期数的增加,原子半径加大,在原子周围可以容纳较多的配位原子,而不会过分拥挤,产生很大的排斥力。第二,在价电子层有主量子数相同的、能量相近的  $d$  轨道参加成键。这两个因素都可以使它们的配位数增大,出现配位数为 4,

表 6.2.10 硫、硒、碲的立体化学

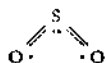
杂化轨道	$\sigma$ 键数	孤对电子对数	$\pi$ 键数	几何形状	氧化态	实例 <sup>1)</sup>
$sp^2$	2	1	2	弯曲形	IV	SO <sub>2</sub>
$sp^2$	3	0	3	平面三角形	VI	SO <sub>3</sub>
$sp^3$	2	2	0	弯曲形	II	H <sub>2</sub> S, SCl <sub>2</sub>
$sp^3$	3	1	0	三角锥形	IV	SF <sub>3</sub> <sup>+</sup>
$sp^3$	3	1	1	三角锥形	IV	SOCl <sub>2</sub>
$sp^3$	4	0	1	四面体形	VI	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>+</sup>
$sp^3$	4	0	2	四面体形	VI	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
$sp^3d$	4	1	0	变形四面体形	IV	SF <sub>4</sub>
$sp^3d$	5	0	1	三方双锥形	VI	SOF <sub>4</sub>
$sp^3d^2$	5	1	0	四方锥形	IV	TeF <sub>5</sub> <sup>-</sup>
$sp^3d^2$	6	0	0	八面体形	VI	SF <sub>6</sub> , SeF <sub>6</sub> , TeF <sub>6</sub>

1) 在 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 中, 分别形成离域  $\pi$  键  $\pi_3^2$  和  $\pi_4^2$ , 表中的  $\pi$  键数只有形式上的意义。

5, 6 的化合物。d 轨道的成键作用, 一方面可以象 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 中 S—O 键, 在  $\sigma$  键的基础上, 再加上  $d_x-p_x$  配键, 促使键长缩短, 键能增加, 使形成的化合物趋于稳定, 如本节开头所叙述的情况。另一方面 d 轨道直接参加杂化, 形成  $sp^3d$  和  $sp^3d^2$  杂化轨道, 使成键的轨道数增多, 能和较多的配位原子结合。

### 3. 若干硫的氧化物的结构

SO<sub>2</sub> 按  $sp^2$  杂化轨道成键, 两个氧原子和孤对电子各占据一个轨道, 形成弯曲形分子。硫原子和氧原子间除形成  $\sigma$  键以外, 尚有三原子四电子离域  $\pi$  键  $\pi_3^2$ , 所以 S—O 键带有双键性质, S—O 键的键长为 1.43 Å,  $\angle O-S-O$  119.5°, 结构式可表示如下:



SO<sub>3</sub> 有三种变体: 单个分立的 SO<sub>3</sub> 呈平面三角形结构, S—O 键的键长为 1.42 Å。三聚 S<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 连接成环状分子。多聚分子 (SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 呈螺旋状长链结构, 其构型示于图 6.2.18 中。

四价的 SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SOF<sub>2</sub> 均为三角锥形。六价的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub><sup>+</sup> 均为四面体形, 其中 S—O 键长分别为 1.49 Å,

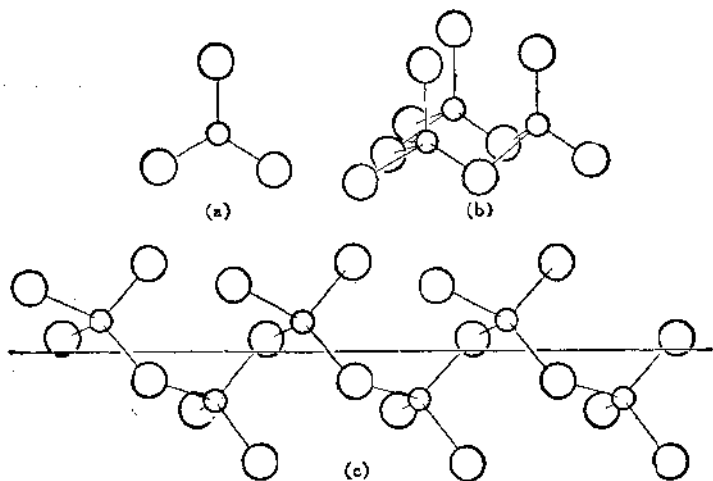


图 6.2.18  $\text{SO}_2$  的结构

(a)  $\text{SO}_2$  (b)  $(\text{SO}_2)_2$  (c)  $(\text{SO}_2)_n$

1.43 Å, 1.41 Å 和 1.35 Å, 明显地随着氟原子的增加而缩短。

四面体形的硫氧基团, 尚可通过—S—S—键和—O—O—键互相连接, 形成分立的多硫酸根和过硫酸根, 前者如  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_7^{2-}$ , 后者如  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 。图 6.2.19(a) 示出这些离子的结构图形, 图 6.2.19(b) 示出  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  离子的构型数据。

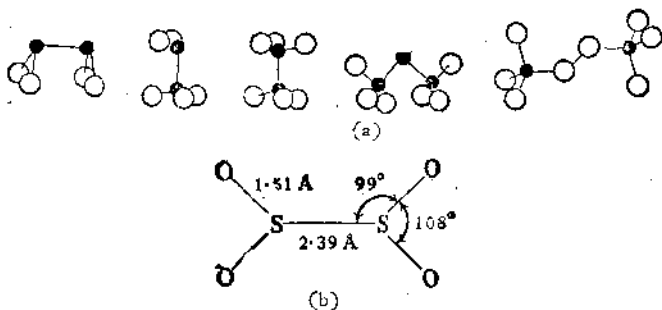


图 6.2.19 多硫酸根和过硫酸根的结构

## 6.2.6 VIIA 族元素的立体化学

卤素原子的电子组态为  $(ns)^2(np)^5$ , 它们一般都可以和其它

原子形成一个 $\sigma$ 键,生成同核和异核双原子分子。除F以外,Cl, Br, I原子中,d轨道均可以参加成键作用,生成配位数为4,5,6,7组成较复杂的化合物。在这些化合物中,卤素原子的立体化学情况列于表6.2.11中。

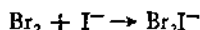
表 6.2.11 卤素化合物的立体化学

杂化轨道	$\sigma$ 键数	孤对电子对数	$\pi$ 键数	几何形状	氧化态	实例
$sp^3$	2	2	0	弯曲形	III	$ICl_2^+$
$sp^3$	2	2	1	弯曲形	III	$ClO_2^-$
$sp^3$	3	1	2	三角锥形	V	$ClO_2^-$
$sp^3$	4	0	3	四面体形	VII	$ClO_2^-$
$sp^3d$	2	3	0	直线形	I	$I_2^+, ICl_2^+$
$sp^3d$	3	2	0	T形	III	$ClF_3$
$sp^3d$	4	1	0	变形四面体形	V	$IF_4^+$
$sp^3d$	4	1	1	变形四面体形	V	$IO_2F_2^-$
$sp^3d^2$	4	2	0	平面正方形	III	$ICl_4^-$
$sp^3d^2$	5	1	0	四方锥形	V	$BrF_5$
$sp^3d^2$	5	0	1	四方锥形	V	$ClO_2F_2$
$sp^3d^2$	6	0	1	八面体形	VII	$IOF_5$
$sp^3d^3$	7	0	0	五角双锥形	VII	$IF_7$

卤素原子之间可形成一系列分子和离子。例如,早已知道 $I_2$ 在水中的溶解度很小(20℃时 $2.9 \times 10^{-3}g I_2/100g H_2O$ ),但若在水中加入KI,则溶解度就会加大,这是由于 $I_2$ 和 $I^-$ 结合成 $I_3^-$ 而溶解在水溶液中。



相似的反应可出现在溴水之中。



由于碘和溴原子容易被极化,在多卤离子中,原子间在不同的条件下具有不同的结合力和不同的键长。例如,在 $I_2$ 的晶体中,分子内 $I-I$ , 2.715 Å, 分子间 $I \cdots I$ , 3.50 Å; 在 $NH_4I_3$ 晶体中, $I_3^-$ 离子的键长为 $[I \xrightarrow{2.79 \text{ \AA}} I \xrightarrow{3.11 \text{ \AA}} I]^-$ ; 在 $Ph_4AsI_3$ 晶体中, $I_3^-$ 成为两个等长的键 $[I \xrightarrow{2.92 \text{ \AA}} I \xrightarrow{2.92 \text{ \AA}} I]^-$ 。若干多卤离子的结构

表 6.2.12(a) 若干卤素间化合物及其键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$X_2$	$XY$	$XY_2$	$XY_3$	$XY_4$
$F_2$ (154.8)	$IF$ (277.8)	$IF_2$ (~272)	$IF_3$ (267.8)	$IF_4$ (230.9)
$Cl_2$ (239.7)	$BrF$ (249.4)	$BrF_2$ (201.3)	$BrF_3$ (187.0)	
$Br_2$ (190.0)	$ClF$ (248.9)	$ClF_2$ (172.4)	$ClF_3$ (~142)	
$I_2$ (149.0)	$ICl$ (207.9)			
	$BrCl$ (215.9)			
	$IBr$ (175.3)			

表 6.2.12(b) 在晶体中存在的若干多卤离子

$X_3^-$	$X_4^-$		$X_5^-$	$X_6^{2-}$	$X_7^+$
$I_3^-$	$I_4^-$	$IBrCl_3^-$	$I_7^-$	$I_8^{2-}$	$I_4Cl^+$
$I_2Br^-$	$I_4Cl^-$	$ICl_4^-$	$I_6Br^-$	$I_9^-$	$I_3Br^+$
$I_2Cl^-$	$I_4Br^-$	$ICl_3F^-$	$IF_7^-$		$ICl_2^+$
$IBr_2^-$	$I_2Br_2^-$	$IF_4^-$	$Br_3Cl^-$		$IBrCl^+$
$ICl_2^-$	$I_2Br_2Cl^-$	$BrIF_4^-$			$BrF_2^+$
$IBrCl^-$	$I_2BrCl_2^-$	$ClIF_4^-$			$ClF_2^+$
$IBrF^-$	$I_2Br_2$				$Cl_2F^+$
$Br_2^-$					$IF^+$
$Br_2Cl^-$					$BrF^+$
$BrCl_2^-$					$ClF^+$
$Cl_2^-$					

表 6.2.12(c) 多卤正离子的构型<sup>1)</sup>

$XY_2^+$	$\angle Y-X-Y$		$X-Y(\text{\AA})$		化合物
$ClF_2^+$	95.9°		1.58		$(ClF_2)(SbF_6)$
$BrF_2^+$	93.5°		1.69		$(BrF_2)(SbF_6)$
$ICl_2^+$	92.5°		2.31		$(ICl_2)(SbCl_6)$
	轴	“赤道”	轴	“赤道”	
$ClF_2^+$	169.6°	109.7°	1.63	1.57	$(ClF_2)(Sb_2F_{11})$
$BrF_2^+$	173°	96°	1.855	1.77	$(BrF_2)(Sb_2F_{11})$
$IF_2^+$	160°	92°	1.84	1.77	$(IF_2)(Sb_2F_{11})$

1) 表中数据摘自: J. Shamir, "Polyhalogen Cations" in "Structure and Bonding", Vol. 37, Springer-Verlag (1979). 表中  $XY_2^+$  型离子的结构可看作三方双锥构型, 孤对电子对占赤道位置, 所以分子有“轴”和“赤道”两种键长和键角数据。



示于图 7.5.1 中。

卤素原子之间可形成多种化合物。表 6.2.12(a) 分类列出这些化合物及其键能数值。已在晶体中找到的若干种多卤离子列于表 6.2.12(b) 中。有关若干多卤正离子的构型数据，列于表 6.2.12(c) 中。

### 6.2.7 稀有气体化合物的立体化学

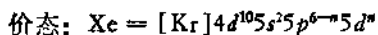
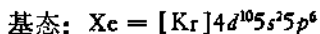
从 1962 年制得第一个稀有气体化合物以来，陆续制得一系列稀有气体化合物。有关这些化合物的立体化学情况列于表 6.2.13 中。

在图 6.2.20 中示出一些稀有气体化合物的结构，如  $\text{XeF}_2$ ， $\text{XeF}_3^+$ ， $\text{XeF}_4$ ， $\text{XeOF}_3^+$ ， $\text{XeOF}_4$ ， $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ， $\text{Xe}_2\text{F}_3$ ， $\text{XeO}_3$  等。

表 6.2.13 稀有气体化合物的立体化学

杂化轨道	$\sigma$ 键数	孤对电子对数	$\pi$ 键数	几何形状	氧化态	实 例
$sp^3$	3	1	3	三角锥形	VI	$\text{XeO}_3$
$sp^3$	4	0	4	四面体形	VIII	$\text{XeO}_4$
$sp^3d$	2	3	0	直线形	II	$\text{KrF}_2, \text{XeF}_2$
$sp^3d$	3	2	0	T 形	IV	$\text{XeF}_3^+$
$sp^3d$	4	1	1	变形四面体形	VI	$\text{XeOF}_3^+$
$sp^3d$	4	1	2	变形四面体形	VI	$\text{XeO}_2\text{F}_2$
$sp^3d^2$	4	2	0	平面正方形	IV	$\text{XeF}_4$
$sp^3d^2$	5	1	0	四方锥形	VI	$\text{XeF}_5^+$
$sp^3d^2$	5	1	1	四方锥形	VI	$\text{XeOF}_4$
$sp^3d^2$	6	0	2	八面体型	VIII	$\text{XeO}_6^{4-}$
$sp^3d^3$	6	1	0	变形八面体形	VI	$\text{XeF}_8$

在这些稀有气体化合物中所形成的键均为共价键，成键情况可由氙原子的电子组态进行讨论。



对于  $\text{XeF}_2$ ， $n = 1$ ，形成  $sp^3d$  杂化轨道，其中三个轨道由孤对电子对占据，其余两个形成两个  $\text{Xe}-\text{F}$  键，按价电子对互斥理

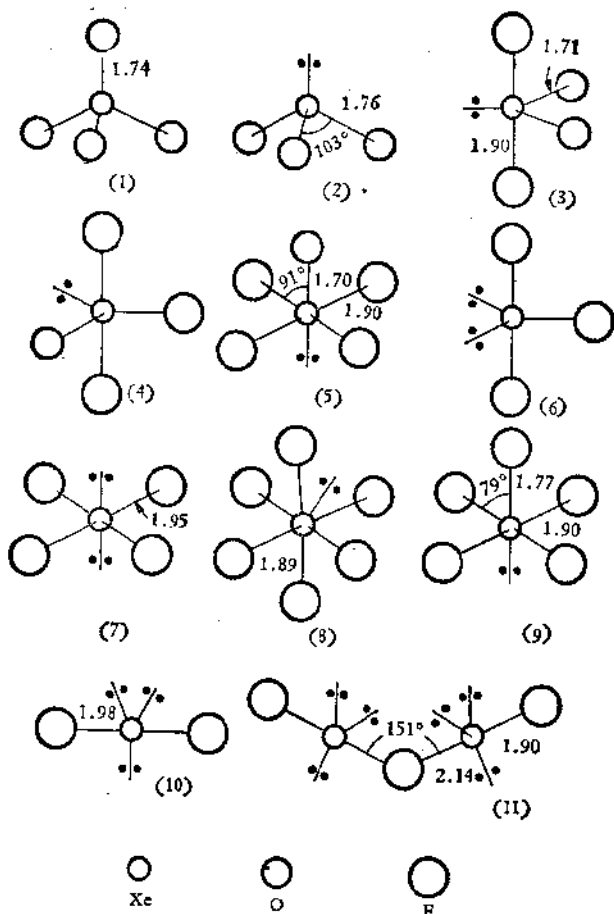


图 6.2.20 若干 Xe 化合物的结构

- (1)  $\text{XeO}$ , (2)  $\text{XeO}_2$ , (3)  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ , (4)  $\text{XeOF}_4^+$ , (5)  $\text{XeOF}_4$ , (6)  $\text{XeF}_2$   
 (7)  $\text{XeF}_4$ , (8)  $\text{XeF}_4$ , (9)  $\text{XeF}_4^+$ , (10)  $\text{XeF}_2$ , (11)  $\text{Xe}_2\text{F}^+$

论,分子应为直线构型,与实验测定结果一致。对于  $\text{XeF}_4$ ,  $n = 2$ , 形成  $sp^3d^2$  杂化轨道,其中两个轨道由孤对电子对占据,其余四个形成四个  $\text{Xe}-\text{F}$  键,按价电子对互斥理论,分子应为平面正方形,与实验测定结果一致。对于  $\text{XeF}_6$ ,  $n = 3$ , 形成  $sp^3d^3$  杂化轨道,

其中一个轨道由孤对电子对占据,其余形成六个 Xe—F 键。根据气态电子衍射数据,这六个键按变形的八面体分布,孤对电子占据八面体的一个面的中心位置,但是在固态中, XeF<sub>6</sub> 却以 XF<sub>5</sub><sup>+</sup>和 F<sup>-</sup> 的形式存在。

稀有气体化合物中的化学键,都是较弱的键,表 6.2.14 列出几个典型的键能数据。

表 6.2.14 稀有气体化合物的键能

化 合 物	键	键能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )
XeF <sub>2</sub> , XeF <sub>4</sub> , XeF <sub>6</sub>	Xe—F	130±4
XeO <sub>3</sub>	Xe—O	84
KrF <sub>2</sub>	Kr—F	50

### 参 考 书 目

- [ 1 ] C. F. Bell, A. K. Lott, "Modern Approach to Inorganic Chemistry", 3rd ed., Butterworths (1972).
- [ 2 ] E. Cartmell, G. W. A. Fowles, "Valency and Molecular Structure", 4th ed., Butterworths (1977).
- [ 3 ] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972).
- [ 4 ] J. Donohue, "The Structure of the Elements", Wiley (1974).
- [ 5 ] J. E. Fergusson, "Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry", Prentice-Hall (1974).
- [ 6 ] R. B. Heslop, K. Jones, "Inorganic Chemistry", Elsevier (1976).
- [ 7 ] J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd ed., Harper and Row (1978).
- [ 8 ] K. M. Mackay, E. Ann Mackay, "Introduction to Modern Inorganic Chemistry", 2nd ed., International Textbook Co. (1976).
- [ 9 ] S. Stendel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter (1977).
- [ 10 ] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed., Wiley, Vol. 1 (1963); Vol. 2(1964).

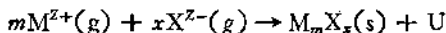
## 31.7 离子化合物的结构化学

### 7.1 离子键和点阵能

电负性较小的金属元素与电负性较大的非金属元素生成的化合物，一般是离子化合物。在离子化合物中，金属元素将价电子转移给非金属元素，形成具有较稳定的电子组态的正负离子，正负离子之间通过静电力作用结合在一起，这种化学键称为离子键。

#### 7.1.1 点阵能的计算和测定

离子键的强弱可用点阵能的大小来表示。点阵能是指在  $0^\circ\text{K}$  时， $1\text{mol}$  离子化合物中的正负离子，由相互远离的气态，结合成离子晶体时所释放出的能量。若用化学反应式表示，点阵能相当于下一反应的内能改变量



点阵能越大，表示离子键越强，晶体越稳定。

如果在晶体中键的作用力性质完全是离子键力，点阵能可以根据离子晶体中离子的电荷、离子的排列等结构数据加以计算。

按照 Coulomb 定律，两个荷电为  $Z_+e$  和  $Z_-e$  的球形离子，距离为  $r$ ，Coulomb 作用能  $E_C$  为

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

当这两个离子近距离接触时，电子云间将产生排斥作用，相应的排斥能  $E_R$  为

$$E_R = \frac{B}{r^m}$$

式中  $B$  和  $m$  均为常数。

在晶体中，正、负离子按照一定的规律排列，每个离子的周围都有许多正、负离子和它相互作用。今以 NaCl 型晶体为例，了解晶体中离子间作用能的情况。

由 NaCl 的晶体结构可知，当  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  最近的距离为  $r$  时，每一个  $\text{Na}^+$  周围有

- 6 个距离为  $r$  的  $\text{Cl}^-$
- 12 个距离为  $\sqrt{2} r$  的  $\text{Na}^+$
- 8 个距离为  $\sqrt{3} r$  的  $\text{Cl}^-$
- 6 个距离为  $\sqrt{4} r$  的  $\text{Na}^+$
- .....

所以对这个  $\text{Na}^+$  离子的 Coulomb 作用能  $E_{\text{Na}^+}$  为

$$\begin{aligned} E_{\text{Na}^+} &= 6 \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} - 12 \frac{Z_+^2 e^2}{\sqrt{2} r} + 8 \frac{Z_+ Z_- e^2}{\sqrt{3} r} \\ &\quad - 6 \frac{Z_+^2 e^2}{\sqrt{4} r} - \dots \\ &= \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} \frac{Z_+}{Z_-} + \frac{8}{\sqrt{3}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{6}{\sqrt{4}} \frac{Z_+}{Z_-} + \dots \right] \end{aligned}$$

因为 NaCl 结构中  $\frac{Z_+}{Z_-} = 1$

$$\begin{aligned} E_{\text{Na}^+} &= \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \left[ 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right] \\ &= \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \cdot A \end{aligned}$$

$A$  代表  $\left[ \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right]$ ，这一级数的加和值是一常数，称为 Madelung 常数。

同理，分析一个  $\text{Cl}^-$ ，其 Coulomb 作用能

$$E_{\text{Cl}^-} = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} \cdot A$$

由 1mol 的  $\text{Na}^+$  和 1mol 的  $\text{Cl}^-$  组成的晶体中,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的数目均为  $N$  ( $N$  为 Avogadro 数), 考虑每一离子均计算了两次, 应除以 2, 所以

$$E_C = \frac{1}{2} (E_{\text{Na}^+} + E_{\text{Cl}^-})$$

$$= \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} A \cdot N$$

而排斥能为  $\frac{B}{r^m} A \cdot N$

所以, 对于 1mol  $\text{NaCl}$  晶体, 总的势能函数为

$$u = E_C + E_R = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} A \cdot N + \frac{B}{r^m} A \cdot N$$

\* 显然随  $r$  而异, 在晶体中势能达到最低值时相邻  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  间的距离  $r_e$  即为平衡距离, 这时

$$\left( \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=r_e} = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r_e^2} A \cdot N - \frac{mB}{r_e^{m+1}} A \cdot N = 0$$

由此可得

$$B = - \frac{Z_+ Z_- e^2 r_e^{m-1}}{m}$$

代入前式, 得  $\text{NaCl}$  型离子晶体点阵能  $U$  的公式

$$U = u = \frac{NAZ_+ Z_- e^2}{r_e} \left( 1 - \frac{1}{m} \right)$$

式中  $m$  可从晶体的压缩性因子求得\*, 对碱金属卤化物  $m \approx 9$  左右。

\* Pauling 认为  $m$  应随离子的电子组态而变化, 他给出  $m$  的数值如下:

离子电子组态	He	Ne	A, $\text{Cu}^+$	Kr, $\text{Ag}^+$	Xe, $\text{Au}^+$
$m$	5	7	9	10	12

排斥作用能亦可近似表达为

$$E_R = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r_e} A \cdot N \left( \frac{\rho}{r_e} \right)$$

式中  $\rho$  为一常数。对于碱金属卤化物，其值约为  $0.31 \text{ \AA}$ ，用此值计算点阵能，误差不大于  $\pm 2\%$ 。

所以由  $1 \text{ mol}$  的气态  $\text{Na}^+$  和  $1 \text{ mol}$  的气态  $\text{Cl}^-$  生成  $1 \text{ mol}$  的  $\text{NaCl}$  晶体时，放出的总能量即为点阵能  $U$ 。

$$\begin{aligned} U &= E_C + E_R \\ &= \frac{Z_+ Z_- e^2 \cdot A \cdot N}{r_e} \left( 1 - \frac{\rho}{r_e} \right) \end{aligned}$$

根据  $\text{NaCl}$  晶体的结构数据  $Z_+ = Z_- = 1$ ， $N = 6.0220 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$ ， $A = 1.7476$ ， $r_e = 2.8197 \times 10^{-8} (\text{cm})$ ， $e = 4.8032 \times 10^{-10} (\text{esu})$ ， $\rho = 0.31 \times 10^{-8} (\text{cm})$ ，可得

$$\begin{aligned} U &= \frac{(4.8032 \times 10^{-10})^2 \times 1.7476 \times 6.0220 \times 10^{23}}{2.8197 \times 10^{-8}} \\ &\quad \cdot \left( 1 - \frac{0.31}{2.8197} \right) \\ &= 7.664 \times 10^{12} (\text{erg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 766.4 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

对于  $m\text{M}^{2+}(\text{g}) + x\text{X}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{M}_m\text{X}_x(\text{s}) + U$   
计算点阵能的通式为

$$\begin{aligned} U &= A' \frac{Z_+ Z_- (m+x) e^2 N}{r_e} \left( 1 - \frac{\rho}{r_e} \right) \\ &= A \frac{Z_+ Z_- e^2 N}{r_e} \left( 1 - \frac{\rho}{r_e} \right) \\ &= A'' \frac{e^2 N}{r_e} \left( 1 - \frac{\rho}{r_e} \right) \end{aligned}$$

式中  $A$ ， $A'$ ， $A''$  均称为 Madelung 常数。在不同的晶体结构中，Madelung 常数的数值不同，可以根据晶体结构型式进行计算。由于计算点阵能的表达式不同，常数本身的定义不同，使用时应先核

对定义, 表 7.1.1 列出几种晶体结构型式的 Madelung 常数值。

精确计算点阵能时, 还需要考虑其它一些相互作用: (1) 分子

表 7.1.1 Madelung 常数值<sup>[12]</sup>

结构型式	Madelung 常数值		
	$A'$	$A = \left(\frac{m+x}{2}\right) A'$	$A'' = \frac{Z_+Z_-(m+x)}{2} A'$
NaCl	1.7476	1.7476	1.7476
CsCl	1.7527	1.7627	1.7627
立方 ZnS	1.6381	1.6381	6.5522
六方 ZnS	1.6413	1.6413	6.5653
CaF <sub>2</sub>	1.6796	2.5194	5.0388
TiO <sub>2</sub> (金红石)	1.6353	2.4080	19.264
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6688	4.172	25.031

表 7.1.2 若干二元化合物的点阵能 ( $U$ )<sup>[13]</sup> (kJ · mol<sup>-1</sup>)

(a) 点阵能的分配					
晶 体	Coulomb 能	排斥能	色散能	零点能	点阵能
LiF	1200	-180	16	-16	1020
NaCl	860	-100	16	-8	768
AgCl	875	-146	121	-4	846
MgO	4634	-699	6	-18	3923

(b) 点阵能					
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	1020	846	798	740	—
Na <sup>+</sup>	959	768	740	693	—
K <sup>+</sup>	814	709	680	641	—
Rb <sup>+</sup>	778	687	659	623	—
Cs <sup>+</sup>	748	653	633	602	—
Mg <sup>2+</sup>	2939	—	2399	2290	3923
Ca <sup>2+</sup>	2609	2227	2131	2039	3479
Al <sup>3+</sup>	—	—	—	—	15111

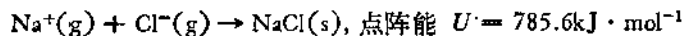
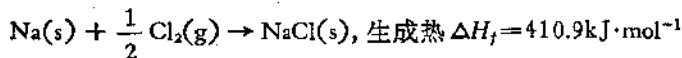
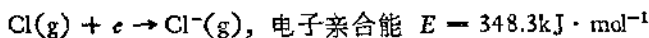
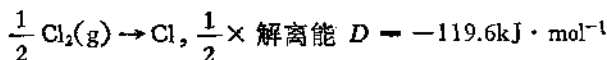
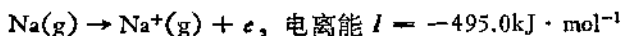
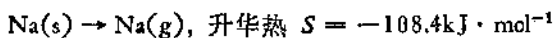
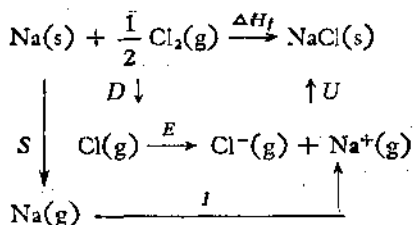
1) 表中数据主要引自: S. Steudel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter 1977. 引用时按本书统一定义, 将点阵能表达为正值。



间的 van der Waals 作用能, 它与距离的  $\frac{1}{r^6}$  成正比; (2) 零点能, 即晶体处于 0K 时的振动能。这些能量相对来说都较小。表 7.1.2 列出若干二元化合物的点阵能及各种作用能数值。

由表中数据可见, 离子电荷对点阵能影响很大, 因为 Coulomb 作用能与  $Z_+$  和  $Z_-$  的乘积成正比。在对比 NaCl 和 AgCl 的点阵能的分配时, AgCl 的 van der Waals 作用能特别大, 说明极化力强的  $\text{Ag}^+$  对可极化性大的  $\text{Cl}^-$  的极化作用, 当这种作用能大到一定程度, 键的性质发生改变, 原子间作用力不能用简单的静电模型表达, 键的性质带有共价键因素, 即需要考虑键型发生变异的因素。

点阵能的数值可以根据热力学第一定律通过实验间接测定。例如 NaCl 晶体的点阵能, 可通过下面所示的 Born-Haber 循环计算\*:



\* 在此计算中, 按点阵能定义, 体系释放能量定为正值。

$$\begin{aligned}
 U &= \Delta H_f - S - I - D - E \\
 &= 410.9 + 103.4 + 495.0 + 119.6 - 348.3 \\
 &= 785.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

根据 Born-Haber 循环计算点阵能, 不同作者所用电子亲合能等数值不完全相同, 所得点阵能数值也略有差异, 但总的说来和理论计算值符合得很好, 说明离子晶体中作用力的本质是静电力。

### 7.1.2 点阵能的应用

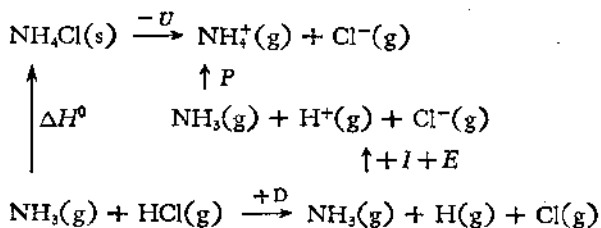
点阵能的数据既然可以由 Born-Haber 循环推得, 有了点阵能的数据, 就可用于估算其它不易测定的数据。今举点阵能在几个方面的应用。

#### 1. 估算电子亲合能

根据 Born-Haber 循环, 当通过实验求得  $S, I, D, \Delta H_f$  以及点阵能的数值, 就可以计算电子亲合能  $E$  的数值。例如, 欲求氧原子的电子亲合能, 即  $\text{O}(\text{g}) + 2e \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$  反应的  $E$  值, 可根据  $\text{MgO}$  的结构, 计算出点阵能, 再通过实验测定  $S, I, D, \Delta H_f$  等数据, 就可求出  $E$  值。

#### 2. 估算质子亲合能

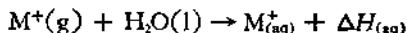
若要计算  $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{g})$  的能量  $P$ , 可按下一循环求得:



通过实验求得  $\text{NH}_3$  分子的质子亲合能 ( $P$ ) 值为  $895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 3. 计算离子的溶剂化能

离子的溶剂化能或水化能是指  $1 \text{ mol}$  气态离子与无限量的溶剂结合时所释放的能量, 即



例如,欲求  $Na^+$  的水化热,可根据下一循环,测定  $NaCl$  的溶解热和点阵能,再知道  $Cl^-$  的水化热就可求得。表 7.1.3 列出若干气态离子的水化能。

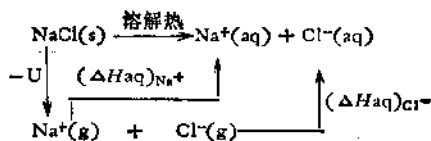


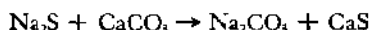
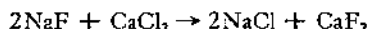
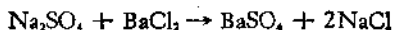
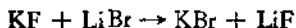
表 7.1.3 气态离子水化能<sup>1)</sup> ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )

$H^+$	1110	$B^{3+}$	2520	$Al^{3+}$	4700	$F^-$	485
$Li^+$	530	$Mg^{2+}$	1960	$Ga^{3+}$	4740	$Cl^-$	350
$Na^+$	420	$Ca^{2+}$	1615	$Tl^{3+}$	4240	$Br^-$	320
$K^+$	340	$Sr^{2+}$	1475	$Sc^{3+}$	4000	$I^-$	280
$Rb^+$	315	$Ba^{2+}$	1340	$La^{3+}$	3340	$OH^-$	510
$Cs^+$	280	$Zn^{2+}$	2089	$Fe^{3+}$	4460	$CN^-$	345
$Ag^+$	490	$Cd^{2+}$	1840			$NO_2^-$	310
$Tl^+$	345	$Hg^{2+}$	1850			$ClO_7^-$	225

1) 本表数据引自: R. B. Heslop and K. Jones, "Inorganic Chemistry", Elsevier (1976).

#### 4. 点阵能和化学反应性能

由于点阵能正比于正、负离子电价的乘积,而和正、负离子的距离成反比。因此,对于离子化合物进行复分解的反应趋势常常是,半径较小的正离子趋向于和半径较小的负离子相结合,同时半径较大的正离子和半径较大的负离子相结合;价数高的正离子趋向于和价数高的负离子相结合,而价数低正离子和价数低的负离子相结合;半径小的离子趋向于和价数高的异号离子结合。这样可以降低能量,生成较稳定的离子化合物,例如



### 5. 非球形离子半径的估算

含有非球形离子的化合物, Madelung 常数不易得到。A. Ф. Капустинский 提出半经验公式计算点阵能

$$U(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.202 \times 10^{-7} \frac{Z_+ Z_- (x + m)}{r_+ + r_-} \cdot \left( 1 - \frac{3.45 \times 10^{-11}}{r_+ + r_-} \right)$$

式中  $(x + m)$  是化学式中的离子数, 如 NaCl 的  $x + m = 2$ , CaCl<sub>2</sub> 的  $x + m = 3$ , KClO<sub>4</sub> 的  $x + m = 2$ 。 $r_+$  和  $r_-$  分别为六配位的正、负离子的 Pauling 离子半径值, 单位为  $\text{m}$ (米)。

当用热化学方法测定了化合物的点阵能后, 利用这个公式可以计算非球形离子的离子半径, 称为离子的热化学半径。例如 KClO<sub>4</sub> 的  $U = 591 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若令  $r_+ + r_- = r_c$ , 则

$$591 = \frac{1.202 \times 10^{-7} \times 2 \times 1 \times 1}{r_c} \left( 1 - \frac{3.45 \times 10^{-11}}{r_c} \right)$$

解此方程, 得

$$r_c = 3.69 \times 10^{-10} \text{m} = 3.69 \text{ \AA}$$

已知  $r_+$  即 K<sup>+</sup> 的离子半径为 1.33  $\text{\AA}$ , 所以  $r_-$  即 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子半径为 2.36  $\text{\AA}$ 。

用此方法求得若干离子的热化学半径, 列于表 7.1.4 中。

表 7.1.4 若干离子的热化学半径 ( $\text{\AA}$ )<sup>1)</sup>

AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.48	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.00	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.55
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.28	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.36	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.89
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1.91	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.40	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1.80
BeF <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.45	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.63	OH <sup>-</sup>	1.40
BiO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	2.68	HCOO <sup>-</sup>	1.58	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2.38
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.91	HS <sup>-</sup>	1.95	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.30
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1.59	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.82	SbO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	2.60
CN <sup>-</sup>	1.82	IO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.49	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.43
CNO <sup>-</sup>	1.59	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.40	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	2.40
CNS <sup>-</sup>	1.95	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.54	TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.54
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.85	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.30		

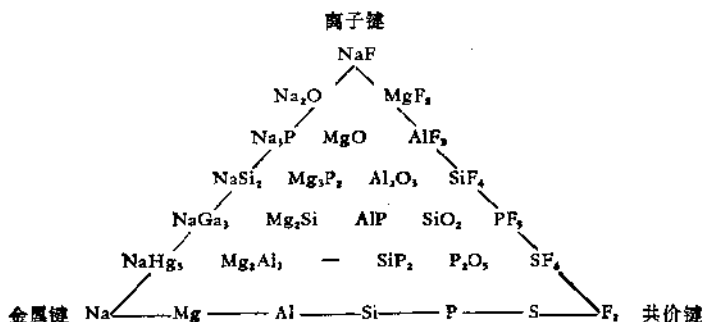
1) 本表数据引自: J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., Harper and Row (1978).

### 7.1.3 键型变异现象

许多简单离子化合物的晶体结构，可以成功地用离子键模型加以处理，晶体点阵能的理论计算值和实验测定值很相符合，说明离子键模型对这些晶体是适用的。这种利用晶体的离子键模型处理晶体的能量和结构型式问题，获得许多重要的成果，如离子晶体的点阵能、离子大小与配位数的关系、配位情况与能量的关系等，所以离子键理论有其合理的内容，至今仍需予以重视。但是在实际晶体中，单纯的离子键很少，甚至那些很熟悉的离子化合物，共价键作用力也非常重要，而且往往几种键型兼而有之。许多问题单纯用离子键是无法回答的，需要利用现代化学键的概念，利用原子轨道和分子轨道的成键作用、电子的离域效应、离子的极化等加以解释。

离子键、共价键和金属键是三种极限键型，在实际晶体中，原子间结合力的性质少数是纯粹属于这三种键型之一，而多数晶体中则偏离这三种典型的键型。下表 7.1.5 示出按周期规律排列的若干化合物的键型示意图，表中除三角形三个顶点上所标明的化合物外，其余的化合物多少包含有其它键型的因素，并逐渐过渡，这现象称为键型变异现象。

表 7.1.5 若干化合物的键型



键型变异是和离子的极化、电子的离域以及轨道的重叠成键

等因素密切相关的,只要某种条件具备,就会产生和这种条件相应的成键作用。

卤化银的结构可作为由离子键向共价键过渡的例证。有关几种卤化银的结构和性质,列于表 7.1.6 中。表中  $r_{Ag^+}$  (表观) 值是指  $d_{Ag-X}$  与  $X^-$  的离子半径之差 ( $r_{X^-}$  数据见表 7.2.2)。由表可见,  $r_{Ag^+}$  (表观) 的数值愈来愈小, 偏离  $Ag^+$  的半径 ( $1.15 \text{ \AA}$ ) 愈来愈多。对于  $AgI$  晶体,  $Ag-I$  距离为  $2.81 \text{ \AA}$  与表 2.5.3 中所列的  $Ag$  和  $I$  的共价半径之和 ( $1.53 + 1.33 = 2.86 \text{ \AA}$ ) 相近。

表 7.1.6 卤化银的结构和性质

AgX	结构型式	$d_{Ag-X}$	$r_{X^-}$	$r_{Ag^+}$ (表观)	OK 时的点阵能 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		
					实验值	计算值	$\Delta$
$AgF$	NaCl 型	$2.46 \text{ \AA}$	$1.33 \text{ \AA}$	$1.13 \text{ \AA}$	954	921	34
$AgCl$	NaCl 型	2.77	1.81	0.96	904	833	71
$AgBr$	NaCl 型	2.89	1.96	0.93	895	816	79
$AgI$	ZnS 型	2.81	2.20	0.61	883	778	105

由于  $Ag^+$  具有较高的极化力, 当  $X^-$  由小增大, 原子核对外层价电子的吸引力减弱时, 可极化力由  $F^-$  到  $I^-$  依次增加, 促使  $AgX$  的键型逐步由离子键向共价键过渡, 到  $AgI$  已经是按一定方向成键, 成为以共价键为主的结构。而点阵能的计算值与实验值的偏差也愈来愈大。

一种原子将采用哪一种键型, 常常和化合物本身的结构有关, 不同的结构为原子提供成键的条件不同, 键型会发生改变。金刚石和石墨均由碳原子组成, 在金刚石结构中,  $C-C$  之间按典型的共价单键成键, 而在石墨晶体中, 由于有条件形成离域  $\pi$  键, 增大电子的离域范围, 其导电性能和颜色光泽均和金属相似。  $AgI$  有多种晶型 (见 9.4.1 节), 常温下 ZnS 型的  $\gamma$ - $AgI$ , 共价键占优势, 而高温下具有体心立方结构的  $\alpha$ - $AgI$ , 离子键占优势。不同的结构提供成键的条件也不同, 形成不同的化学键, 使晶体具有不同的性质。

在有  $d$  轨道参加成键的条件下,有时出现多种多样的键型,甚至有的很难确切说明是什么键。一种元素的原子在不同的化合物中,可以出现多种键型,甚至在一种化合物中,一种原子也有多种键型。例如含银化合物,银原子的成键方式和价态就有多种。除上述讨论的卤化银以外,在  $\text{Ag}[\text{Ag}_6\text{O}_8]\text{NO}_3$  中(见图 9.5.1),  $[\text{Ag}_6\text{O}_8]$  中的银原子以  $dsp^2$  杂化轨道和周围四个氧原子组成平面四方形的共价键,而其余的  $\text{Ag}^+$  则以八配位的离子键形式出现。在  $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3$  晶体中,  $\text{Ag}_2\text{C}_2$  分子中的银原子,除与碳原子的  $sp$  杂化轨道形成  $\sigma$  键外,银原子的  $p$  轨道 ( $5p_y$  和  $5p_z$ ) 可与碳原子的  $p$  轨道 ( $2p_y$  和  $2p_z$ ) 形成离域  $\pi$  键  $\pi_4^2$ , 此外,银原子的  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  轨道还可以分别与 C—C 键的  $\pi^*$  空轨道形成  $d_{xy} \rightarrow \pi^*$  配键,通过这些键的结合,使 Ag—C 键长缩短至  $1.82 \text{ \AA}$ 。在  $\text{Ag}_2\text{ClNO}_3$  晶体中,链型  $[\text{AgCl}]_n$  以及  $\text{Ag}_2\text{SCN}$ ,  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  等化合物中, Ag 为二配位,呈直线形,可看作  $d_{z^2}$  轨道与  $s$  轨道组成杂化轨道  $\phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} + s)$  和  $\phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} - s)$ ,  $\phi_+$  再与  $p_x$  轨道杂化,形成成键能力较强的杂化轨道,再与其它原子形成共价键。在  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AgClO}_4$  晶体中,银原子与苯环上的 C=C 键形成  $\sigma-\pi$  配键。每个元素都有它自己的成键规律,有着丰富的内容,研究各个元素的结构化学,是无机化学的重要发展方向之一。

从上述情况可以说明,在化合物中,各个原子之间只要满足成键的条件,就会以多种形式最大可能地形成多种形式的化学键,各个原子参加成键的方式多种多样,形成化学键的型式也是多种多样,通过这些成键作用,可以改变分子中电荷的分布,促进原子轨道互相有效的重叠,促进异号电荷间的吸引力加强,使分子和晶体的势能降低,稳定性增加。

由于键型变异现象的存在,本章讨论的晶体结构,有许多实质上并不是离子化合物。

## 7.2 离子半径

在离子晶体中,相邻的正、负离子间存在着静电吸引力和离子的外层电子云相互作用的排斥力,当这两种作用力达成平衡时,离子间保持一定的接触距离。排斥力是短距离性质的作用力,当正、负离子接近时,排斥力随距离的缩短而迅速增加,所以离子可近似地看作具有一定半径的弹性球,两个互相接触的球形离子的半径之和等于核间的平衡距离。由原子结构可以了解电子在原子核外是连续分布的,并无明确的界限,离子半径的数值也是和离子所处的特定条件有关的。

### 7.2.1 离子半径的测定

利用 X 射线衍射法可以很精确地测定正、负离子间的平衡距离,例如 NaCl 型晶体的立方晶胞参数  $a$  的一半  $\left(\frac{1}{2}a\right)$ ,即等于正、负离子的平衡距离或正、负离子的半径之和,而从这个平衡距离定出离子半径的基本问题是每个离子各贡献多少,即怎样划分正负离子的接触距离成为两个离子半径。

Linde 在 1920 年,通过对比下表中具有 NaCl 型结构的化合

晶体	$\frac{1}{2}a(\text{\AA})$	晶体	$\frac{1}{2}a(\text{\AA})$
MgO	2.10	MnO	2.24
MgS	2.60	MnS	2.59
MgSe	2.73	MnSe	2.73

物的晶胞参数后认为 MgS 和 MnS, MgSe 和 MnSe 的晶胞参数几乎相等,意味着在晶体中负离子和负离子已相接触,他利用简单的几何关系,推出  $S^{2-}$  和  $Se^{2-}$  的离子半径为

$$S^{2-} \text{ 的半径} = 2.60/\sqrt{2} = 1.84 \text{\AA}$$

$$Se^{2-} \text{ 的半径} = 2.73/\sqrt{2} = 1.93 \text{\AA}$$



从而给出第一批离子半径数据。

Wasastjerna 在 1923 年按照离子的摩尔折射度正比于它的体积的方法,划分离子的大小,获得八个正离子和八个负离子的半径,包括  $F^-(1.33 \text{ \AA})$  和  $O^{2-}(1.32 \text{ \AA})$ 。

Goldschmidt 在 1927 年,采用 Wasastjerna 的  $F^-$  和  $O^{2-}$  的离子半径数据,根据实验测定的离子晶体中离子间的接触距离的数据,引出 80 多种离子的半径。

1927 年 Pauling 从五个晶体 ( $NaF$ ,  $KCl$ ,  $RbBr$ ,  $CsI$  和  $Li_2O$ ) 的核间距离的数据,用半经验的方法推出大量的离子半径。因为离子的大小由它最外层电子的分布所决定,而最外层电子的分布与有效核电荷成反比,而有效核电荷等于核电荷 ( $Z$ ) 减去屏蔽常数 ( $\sigma$ ),所以离子半径  $r$  可由下式表示

$$r = \frac{C_n}{Z - \sigma}$$

式中  $C_n$  为由量子数决定的常数,对于等电子的离子或原子,  $C_n$  取相同的数值,屏蔽常数  $\sigma$  可由量子力学估算,类氖离子  $\sigma = 4.52$ , 这样

$$r_{Na^+} = \frac{C_n}{11 - 4.52} \quad (1)$$

$$r_{F^-} = \frac{C_n}{9 - 4.52} \quad (2)$$

而实验测定

$$r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31 \text{ \AA} \quad (3)$$

解这三个方程,即得  $r_{Na^+} = 0.95 \text{ \AA}$ ,  $r_{F^-} = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $C_n = 6.156$ 。用这种方法推引 1-1 价离子晶体所得的半径称为单电价半径,它适用于一价离子的场合。对于一价以上的离子,则需加以适当的校正,从而获得各种价态的离子半径。其中最常用的  $O^{2-}$  的半径为  $1.40 \text{ \AA}$ 。由于 Pauling 推引的离子半径数据较全,曾经被广泛应用。表 7.2.1 列出 Pauling 离子半径值。

表 7.2.1 Pauling 离子半径 ( $\text{\AA}$ )<sup>[11]</sup>

Ag <sup>+</sup> 1.26	Co <sup>3+</sup> 0.63	Hg <sup>2+</sup> 1.10	Nb <sup>5+</sup> 0.70	Si <sup>4+</sup> 0.41
Al <sup>3+</sup> 0.50	Cr <sup>2+</sup> 0.84	I <sup>-</sup> 2.16	Ni <sup>2+</sup> 0.72	Sr <sup>2+</sup> 1.13
As <sup>3-</sup> 2.22	Cr <sup>3+</sup> 0.69	In <sup>+</sup> 1.32	Ni <sup>3+</sup> 0.62	Sa <sup>2+</sup> 1.12
As <sup>5+</sup> 0.47	Cr <sup>6+</sup> 0.52	In <sup>3+</sup> 0.81	O <sup>2-</sup> 1.40	Sn <sup>4+</sup> 0.71
Au <sup>+</sup> 1.37	Cs <sup>+</sup> 1.69	K <sup>+</sup> 1.33	P <sup>3-</sup> 2.12	Te <sup>2-</sup> 2.21
B <sup>3+</sup> 0.20	Cu <sup>+</sup> 0.96	La <sup>3+</sup> 1.15	P <sup>5+</sup> 0.34	Ti <sup>2+</sup> 0.90
Ba <sup>2+</sup> 1.35	Cu <sup>2+</sup> 0.70	Li <sup>+</sup> 0.60	Pb <sup>2+</sup> 1.20	Ti <sup>3+</sup> 0.76
Be <sup>2+</sup> 0.31	Eu <sup>2+</sup> 1.12	Lu <sup>3+</sup> 0.93	Pb <sup>4+</sup> 0.84	Ti <sup>4+</sup> 0.58
Bi <sup>3+</sup> 0.74	Eu <sup>3+</sup> 1.03	Mg <sup>2+</sup> 0.65	Pd <sup>2+</sup> 0.86	Tl <sup>+</sup> 1.40
Br <sup>-</sup> 1.95	F <sup>-</sup> 1.36	Mn <sup>2+</sup> 0.80	Ra <sup>2+</sup> 1.40	Tl <sup>3+</sup> 0.95
C <sup>4-</sup> 2.60	Fe <sup>2+</sup> 0.76	Mn <sup>3+</sup> 0.66	Rb <sup>+</sup> 1.48	U <sup>4+</sup> 0.97
C <sup>4+</sup> 0.15	Fe <sup>3+</sup> 0.64	Mn <sup>4+</sup> 0.54	S <sup>2-</sup> 1.84	V <sup>2+</sup> 0.88
Ca <sup>2+</sup> 0.99	Ga <sup>+</sup> 1.13	Mn <sup>7+</sup> 0.46	S <sup>6+</sup> 0.29	V <sup>3+</sup> 0.74
Cd <sup>2+</sup> 0.97	Ga <sup>3+</sup> 0.62	Mo <sup>6+</sup> 0.62	Sb <sup>3-</sup> 2.45	V <sup>4+</sup> 0.60
Ce <sup>3+</sup> 1.11	Ge <sup>2+</sup> 0.93	N <sup>3-</sup> 1.71	Sb <sup>5+</sup> 0.62	V <sup>5+</sup> 0.59
Ce <sup>4+</sup> 1.01	Ge <sup>4+</sup> 0.53	N <sup>5+</sup> 0.11	Sc <sup>3+</sup> 0.81	Y <sup>3+</sup> 0.93
Cl <sup>-</sup> 1.81	H <sup>-</sup> 2.08	Na <sup>+</sup> 0.95	Se <sup>2-</sup> 1.98	Zn <sup>2+</sup> 0.74
Co <sup>2+</sup> 0.74	Hf <sup>4+</sup> 0.81	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 1.48	Se <sup>6+</sup> 0.42	Zr <sup>4+</sup> 0.80

1) 表中 H<sup>-</sup> 的数据偏大 (2.08  $\text{\AA}$ ), 一般常用 1.4  $\text{\AA}$ 。

如果简单地把离子看作弹性球, 沿着正、负离子的连线上, 在正、负离子交界处电子密度应降为最低或接近于零。随着 X 射线衍射技术的发展和改进, 电子密度的分布已能准确测定, 因此可以根据电子密度的分布直接测定离子的半径。下表列出一些从电子密度分布图测定的离子半径值。

晶 体	LiF	NaCl	KCl	CaF <sub>2</sub>	MgO
$r_+$ ( $\text{\AA}$ )	0.92	1.18	1.45	1.26	1.02
$r_-$ ( $\text{\AA}$ )	1.09	1.64	1.70	1.10	1.09

但是根据这个方法所测定的离子半径重复性差, 即便对于碱金属卤化物也不能得到所希望的准确度, 所以这种半径实际上不能普遍应用。

## 7.2.2 有效离子半径

近年来, Shannon 等归纳整理实验测定的上千个氧化物和氟化物中正、负离子间距离的数据, 并假定, 正、负离子半径之和即等于离子间的距离; 考虑到配位数、电子自旋状况、配位多面体的几何构型等对正、负离子半径的影响, 在一定条件下, 离子半径和结构型式无关; 对某种固定的负离子, 结构类型相同的一系列化合物, 其晶胞体积正比于正离子的体积(但不一定是直线关系)。他们以 Pauling 提出的配位数为 6 的  $O^{2-}$  半径为  $1.40 \text{ \AA}$ ,  $F^-$  半径为  $1.33 \text{ \AA}$  作为出发点, 用 Goldschmidt 方法划分离子间距离为离子半径, 经过多次修正, 提出了一套较完整的离子半径数据, 称为有效离子半径。所谓“有效”, 是指这些数据是由实验测定的数据推得, 而离子半径之和与实验测定的离子间的距离相比, 符合得最好。

表 7.2.2 列出各种离子在不同价态、不同配位数和几何形状条件下的有效离子半径。在配位数栏中, 还对某些特定的配位几何形状和离子的电子自旋情况用括号加以注明。(Sq) 代表平面正方形配位, (Py) 代表锥形配位, (HS) 代表高自旋状态, (LS) 代表低自旋状态。

从离子半径的数据中可以看出, 一个离子的有效半径与它的配位数有关, 配位数愈多, 半径愈大, 例如  $Ba^{2+}$  的离子半径随配位数的增加情况如下表:

$Ba^{2+}$ 的配位数	6	7	8	9	10	11	12
$Ba^{2+}$ 的离子半径 ( $\text{\AA}$ )	1.35	1.38	1.42	1.47	1.52	1.57	1.61

若需要简单地用一个数据表达某一离子的半径时, 通常采用配位数为 6 作为标准。

表中数据包括了许多高价离子的半径, 例如  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $S^{4+}$  等。这些数据是从含有相应的络合离子的晶体结构中推引出来的, 是由实验数据归纳得到的。其实在这些高价离子中, 中心离

子和配位原子间的化学键已经不是单纯的离子键，而是具有一定共价键的性质。但由于它是由实验数据推得，所以不论其键型如何，仍然可以适用。

实际晶体中原子间的作用力是由多方面的因素决定的，单纯地依靠离子键力结合在一起的是少数，大多数由于键型变异的结果，实际的键型是复杂的。针对这种复杂的键型，由实验归纳所得的有效离子半径的数据，仍具有一定的加和性和通用性。

某些离子的离子半径出现负值(如  $H^+$ ,  $D^+$  质子)，这是由于质子没有核外电子，它能和其它负离子吸引得很紧，使得它们互相结合在一起时，相互间的距离反而比负离子的正常半径还要小。

在某些价电子组态包含 3d 轨道的过渡金属离子中，离子和不同的配位体结合时，可能会出现高自旋状态和低自旋状态的差别。这种差别也影响了离子半径的大小。在相同的价态和配位数的情况下，高自旋的半径比低自旋的半径大。

### 7.2.3 离子半径变化的趋势

从表 7.2.1 和表 7.2.2 的数据，可以为离子半径归纳出一些共同的变化趋势。

1. 在周期表中 IA, IIA 和 IIIA—VIIA 各族元素中，同一族元素的离子半径随着原子序数的增加而增加。

离子	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
Z	3	11	19	37	55
$r(\text{Å})$	0.76	1.02	1.38	1.52	1.67

因为同一族原子的价电子层结构相同，而最外层电子的主量子数随原子序数的增加而增加。

2. 在周期表的每一周期中，核外电子数相同的正离子系列中，离子半径随着正电荷数的增加而下降，例如当配位数为 6 时，下列离子半径数值为：

离 子	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>
半 径 (Å)	1.02	0.720	0.535	1.37	1.02	0.885	0.775

这是因为在每一周期内，等电子离子随着原子序数的增加而核外电子数并没有增加，这时核对外层电子增加了吸引力；而且随着离子价数的增加，高价离子间静电吸引力增强而使离子间距离缩短。

3. 就同一元素各种价态的离子，电子数越多，离子的半径越大。例如，



从整个周期表来看，负离子的半径一般要比正离子的半径大，负离子的半径约在 1.3—2.3 Å 之间，而正离子的半径则小于 1.9 Å。

4. 核外电子数相同的负离子对，随着负电价的增加而半径略有增加。

离 子	F <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Se <sup>2-</sup>
半 径 (Å)	1.33	1.40	1.81	1.84	1.96	1.98

增加的数量很少，是因为较高价的负离子以及和它配位的正离子吸引力增加，抵消了负电价增加引起离子半径的增加。

5. 镧系元素三价离子的半径从 La<sup>3+</sup> 的 1.032 Å 随着原子序数的增加逐渐下降到 Lu<sup>3+</sup> 的 0.861 Å，这一现象称为镧系收缩现象。这种现象是由于随着原子序数的增加，核电荷增加，核外电子也增加，这些电子填入较内部的 4f 轨道，而最外层价电子保持不变，4f 电子云不是全部都分布在价电子层的内部，所以不能全部屏蔽掉所增加的核电荷，使核电荷对最外层电子吸引力增强所引起。镧系收缩效应使镧系以后的元素，其离子半径相应地也有所减小，使得铈和铪、铈和钽、铈和钨等同族的第五和第六周期元素具有几乎相等的离子半径，这对了解这些元素的性质有很大意义。例如铈和铪、铈和钽、铈和钨在矿物中总是以固溶体共生在一起，成为难以分离的共生元素。

表 7.2.2 有效离子半径<sup>1)</sup>

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Ac <sup>3+</sup>	6	1.12	Ba <sup>2+</sup>	9	1.47		8	1.143
Ag <sup>+</sup>	2	0.67		10	1.52		9	1.196
	4	1.00		11	1.57	Ce <sup>3+</sup>	10	1.25
	4(Sq)	1.02		12	1.61		12	1.34
	5	1.09	Be <sup>2+</sup>	3	0.16	Ce <sup>4+</sup>	6	0.87
	6	1.15		4	0.27		8	0.97
	7	1.22		6	0.45		10	1.07
	8	1.28	Bi <sup>3+</sup>	5	0.96		12	1.14
Ag <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.79		6	1.03	Cf <sup>3+</sup>	6	0.95
	6	0.94		8	1.17	Cf <sup>4+</sup>	6	0.821
Ag <sup>3+</sup>	4(Sq)	0.67	Bi <sup>4+</sup>	6	0.76		8	0.92
	6	0.75	Bk <sup>3+</sup>	6	0.96	Cl <sup>-</sup>	6	1.81
Al <sup>3+</sup>	4	0.39	Bk <sup>4+</sup>	6	0.83	Cl <sup>3+</sup>	3(Py)	0.12
	5	0.48		8	0.93	Cl <sup>4+</sup>	4	0.08
	6	0.535	Br <sup>-</sup>	6	1.96		6	0.27
Am <sup>2+</sup>	7	1.21	Br <sup>3+</sup>	4(Sq)	0.59	Cm <sup>3+</sup>	6	0.97
	8	1.26	Br <sup>4+</sup>	3(Py)	0.31	Cm <sup>4+</sup>	6	0.85
	9	1.31	Br <sup>5+</sup>	4	0.25		8	0.95
Am <sup>3+</sup>	5	0.975	Br <sup>6+</sup>	6	0.39	Co <sup>3+</sup>	4(HS)	0.58
	8	1.09	C <sup>4+</sup>	3	-0.08		5	0.67
Am <sup>4+</sup>	6	0.85		4	0.15		6(LS)	0.65
	8	0.95		6	0.16		6(HS)	0.745
As <sup>3+</sup>	6	0.58	Ca <sup>2+</sup>	6	1.00		8	0.90
As <sup>5+</sup>	4	0.335		7	1.06	Co <sup>4+</sup>	6(LS)	0.545
	6	0.46		8	1.12		6(HS)	0.61
Ar <sup>7+</sup>	6	0.62		9	1.18	Co <sup>5+</sup>	4	0.40
Au <sup>+</sup>	6	1.37		10	1.23		6(HS)	0.53
Au <sup>3+</sup>	4(Sq)	0.68		12	1.34	Cr <sup>2+</sup>	6(LS)	0.73
	6	0.85	Cd <sup>2+</sup>	4	0.78		6(HS)	0.80
Au <sup>5+</sup>	6	0.57		5	0.87	Cr <sup>3+</sup>	6	0.615
B <sup>3+</sup>	3	0.01		6	0.95	Cr <sup>4+</sup>	4	0.41
	4	0.11		7	1.03		6	0.55
	6	0.27		8	1.10	Cr <sup>5+</sup>	4	0.345
Ba <sup>2+</sup>	6	1.35		12	1.31		6	0.49
	7	1.38	Ce <sup>3+</sup>	6	1.01		8	0.57
	8	1.42		7	1.07	Cr <sup>6+</sup>	4	0.26

表 7.2.2 (续)

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	
Cs <sup>+</sup>	6	0.44	F <sup>-</sup>	2	1.285	Hg <sup>2+</sup>	2	0.69	
	6	1.67		3	1.30		4	0.96	
	8	1.74		4	1.31		6	1.02	
	9	1.78		6	1.33	8	1.14		
	10	1.81		F <sup>2+</sup>	6	0.08	Ho <sup>3+</sup>	6	0.901
	11	1.85			4(HS)	0.63		8	1.015
Cu <sup>+</sup>	12	1.88	Fe <sup>2+</sup>	4(Sq, HS)	0.64	9	1.072		
	2	0.46		6(LS)	0.61	10	1.12		
	4	0.60		6(HS)	0.780	I <sup>-</sup>	6	2.20	
6	0.77	8(HS)	0.92	I <sup>+</sup>	3(Py)		0.44		
Cu <sup>2+</sup>	4	0.57	Fe <sup>3+</sup>	4(HS)	0.49	6	0.95		
	4(Sq)	0.57		5	0.58	I <sup>2+</sup>	4	0.42	
	5	0.65		6(LS)	0.55	6	0.53		
Cu <sup>3+</sup>	6	0.73	Fe <sup>4+</sup>	6(HS)	0.645	In <sup>3+</sup>	4	0.62	
	6(LS)	0.54		8(HS)	0.78		6	0.800	
D <sup>+</sup>	2	-0.10	6	0.585	8	0.92			
Dy <sup>2+</sup>	6	1.07	Fe <sup>5+</sup>	4	0.25	Ir <sup>3+</sup>	6	0.68	
	7	1.13	Fr <sup>+</sup>	6	1.80	Ir <sup>4+</sup>	6	0.625	
	8	1.19	Ga <sup>3+</sup>	4	0.47	Ir <sup>5+</sup>	6	0.57	
Dy <sup>3+</sup>	6	0.912	Gd <sup>3+</sup>	5	0.55	K <sup>+</sup>	4	1.37	
	7	0.97		6	0.620		6	1.38	
	8	1.027		6	0.938	7	1.46		
Er <sup>2+</sup>	9	1.083	7	1.00	8	1.51			
	6	0.890	8	1.053	9	1.55			
	7	0.945	9	1.107	10	1.59			
Eu <sup>2+</sup>	8	1.004	Ge <sup>2+</sup>	6	0.73	12	1.64		
	9	1.062	Ge <sup>4+</sup>	4	0.390	La <sup>3+</sup>	6	1.032	
	6	1.17	6	0.530	7		1.10		
Eu <sup>3+</sup>	7	1.20	H <sup>+</sup>	1	-0.38	8	1.160		
	8	1.25	Hf <sup>4+</sup>	2	-0.18	9	1.216		
	9	1.30		4	0.58	10	1.27		
	10	1.35	6	0.71	12	1.36			
Eu <sup>4+</sup>	6	0.947	7	0.76	Li <sup>+</sup>	4	0.590		
	7	1.01	8	0.83		6	0.76		
	8	1.066	Hg <sup>+</sup>	3	0.97	8	0.92		
	9	1.120		6	1.19	Lu <sup>3+</sup>	6	0.861	

表 7.2.2 (续)

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Mg <sup>2+</sup>	8	0.977	Nb <sup>3+</sup>	7	1.12	OH <sup>-</sup>	8	1.42
	9	1.032		8	1.18		2	1.32
	4	0.57		9	1.24		3	1.34
	5	0.66		12	1.39		4	1.35
	6	0.720		6	0.72		6	1.37
Mn <sup>2+</sup>	8	0.89	Nb <sup>4+</sup>	6	0.68	Os <sup>4+</sup>	6	0.630
	4(HS)	0.66	8	0.79	Os <sup>5+</sup>	6	0.575	
	5(HS)	0.75	Nb <sup>5+</sup>	4	0.48	Os <sup>6+</sup>	5	0.49
	6(LS)	0.67	6	0.64	6	0.545		
	6(HS)	0.830	7	0.69	Os <sup>7+</sup>	6	0.525	
Mn <sup>3+</sup>	7(HS)	0.90	8	0.74	Os <sup>8+</sup>	4	0.39	
	8	0.96	Nd <sup>2+</sup>	8	1.29	P <sup>3+</sup>	6	0.44
	5	0.58	9	1.35	P <sup>4+</sup>	4	0.17	
	6(LS)	0.58	Nd <sup>3+</sup>	6	0.983	5	0.29	
	6(HS)	0.645	8	1.109	6	0.38		
Mn <sup>4+</sup>	4	0.39	9	1.163	Pa <sup>3+</sup>	6	1.04	
	6	0.530	12	1.27	Pa <sup>4+</sup>	6	0.90	
	Mn <sup>3+</sup>	4	0.33	Ni <sup>2+</sup>	4	0.55	8	1.01
	Mn <sup>4+</sup>	4	0.255	4(sq)	0.49	Pa <sup>5+</sup>	6	0.78
	Mn <sup>7+</sup>	4	0.25	5	0.63	8	0.91	
Mo <sup>3+</sup>	6	0.46	6	0.690	9	0.95		
	6	0.69	Ni <sup>3+</sup>	6(LS)	0.56	Pb <sup>2+</sup>	4(Py)	0.98
	6	0.650	6(HS)	0.60	6	1.19		
	Mo <sup>4+</sup>	4	0.46	Ni <sup>4+</sup>	6(LS)	0.48	7	1.23
	6	0.61	6	1.1	8	1.29		
Mo <sup>6+</sup>	4	0.41	Mo <sup>3+</sup>	6	1.10	9	1.35	
	5	0.50	Np <sup>3+</sup>	6	1.01	10	1.40	
	6	0.59	Np <sup>4+</sup>	6	0.87	11	1.45	
	7	0.73	8	0.98	12	1.49		
	4	1.46	Np <sup>5+</sup>	6	0.75	Pb <sup>4+</sup>	4	0.65
N <sup>3-</sup>	6	0.16	Np <sup>6+</sup>	6	0.72	5	0.73	
N <sup>3+</sup>	3	-0.104	Np <sup>7+</sup>	6	0.71	6	0.775	
Na <sup>+</sup>	6	0.13	O <sup>2-</sup>	2	1.35	8	0.94	
	4	0.99	3	1.36	Pd <sup>+</sup>	2	0.59	
	5	1.00	4	1.38	Pc <sup>3+</sup>	4(Sq)	0.64	
	6	1.02	6	1.40	6	0.86		



表 7.2.2 (续)

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Pd <sup>2+</sup>	6	0.76		6	0.53		7	0.75
Pd <sup>4+</sup>	6	0.615	Rh <sup>3+</sup>	6	0.665		8	0.81
Pm <sup>3+</sup>	6	0.97	Rh <sup>4+</sup>	6	0.60	Sr <sup>2+</sup>	6	1.18
	8	1.093	Rh <sup>2+</sup>	6	0.55		7	1.21
	9	1.144	Ru <sup>3+</sup>	6	0.68		8	1.26
Po <sup>4+</sup>	6	0.94	Ru <sup>4+</sup>	6	0.620		9	1.31
	8	1.08	Ru <sup>5+</sup>	6	0.565		10	1.36
Po <sup>2+</sup>	6	0.67	Ru <sup>7+</sup>	4	0.38		12	1.44
Pr <sup>3+</sup>	6	0.99	Ru <sup>3+</sup>	4	0.36	Ta <sup>3+</sup>	6	0.72
	8	1.126	S <sup>2-</sup>	6	1.84	Ta <sup>4+</sup>	6	0.68
	9	1.179	S <sup>4+</sup>	6	0.37	Ta <sup>5+</sup>	6	0.64
Pr <sup>4+</sup>	6	0.85	S <sup>6+</sup>	4	0.12		7	0.69
	8	0.96		6	0.29		8	0.74
Pr <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.60	Sb <sup>3+</sup>	4(Py)	0.76	Tb <sup>3+</sup>	6	0.923
	6	0.80		5	0.80		7	0.98
Pr <sup>4+</sup>	6	0.625		6	0.76		8	1.040
Pr <sup>2+</sup>	6	0.57	Sb <sup>5+</sup>	6	0.60		9	1.095
Pu <sup>3+</sup>	6	1.00	Sc <sup>3+</sup>	6	0.745	Tb <sup>4+</sup>	6	0.76
Pu <sup>4+</sup>	6	0.86		8	0.870		8	0.88
	8	0.96	Se <sup>2-</sup>	6	1.98	Tc <sup>4+</sup>	6	0.645
Pu <sup>2+</sup>	6	0.74	Se <sup>4+</sup>	6	0.50	Tc <sup>5+</sup>	6	0.60
Pu <sup>4+</sup>	6	0.71	Se <sup>6+</sup>	4	0.28	Tc <sup>7+</sup>	4	0.37
Ra <sup>2+</sup>	8	1.48		6	0.42		6	0.56
	12	1.70	Si <sup>4+</sup>	4	0.26	Te <sup>2-</sup>	6	2.21
Rb <sup>+</sup>	6	1.52		6	0.400	Te <sup>4+</sup>	3	0.52
	7	1.56	Sm <sup>2+</sup>	7	1.22		4	0.66
	8	1.61		8	1.27		6	0.97
	9	1.63		9	1.32	Te <sup>4+</sup>	4	0.43
	10	1.66	Sm <sup>3+</sup>	6	0.958		6	0.56
	11	1.69		7	1.02	Th <sup>4+</sup>	6	0.94
	12	1.72		8	1.079		8	1.05
	14	1.83		9	1.132		9	1.09
Re <sup>4+</sup>	6	0.63		12	1.24		10	1.13
Re <sup>2+</sup>	6	0.58	Sn <sup>4+</sup>	4	0.55		11	1.18
Re <sup>4+</sup>	6	0.55		5	0.62		12	1.21
Re <sup>2+</sup>	4	0.38		6	0.690	Ti <sup>2+</sup>	6	0.86

表 7.2.2 (续)

离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)	离子	配位数	半径(Å)
Ti <sup>2+</sup>	6	0.670	U <sup>2+</sup>	6	0.76	Y <sup>3+</sup>	6	0.900
Ti <sup>4+</sup>	4	0.42		7	0.84		7	0.96
	5	0.51	U <sup>6+</sup>	2	0.45		8	1.019
	6	0.605		4	0.52		9	1.075
	8	0.74		6	0.73	Yb <sup>2+</sup>	6	1.02
Tl <sup>+</sup>	6	1.50		7	0.81		7	1.08
	8	1.59		8	0.86		8	1.14
	12	1.70	V <sup>2+</sup>	6	0.79	Yb <sup>3+</sup>	6	0.868
Tl <sup>3+</sup>	4	0.75	V <sup>3+</sup>	6	0.640		7	0.925
	6	0.885	V <sup>4+</sup>	5	0.53		8	0.985
	8	0.98		6	0.58		9	1.042
Tm <sup>2+</sup>	6	1.03		8	0.72	Zn <sup>2+</sup>	4	0.60
	7	1.09	V <sup>5+</sup>	4	0.355		5	0.68
Tm <sup>3+</sup>	6	0.880		5	0.46		6	0.740
	8	0.994		6	0.54		8	0.90
	9	1.052	W <sup>4+</sup>	6	0.66	Zr <sup>4+</sup>	4	0.59
U <sup>3+</sup>	6	1.025	W <sup>5+</sup>	6	0.62		5	0.66
U <sup>4+</sup>	6	0.89	W <sup>6+</sup>	4	0.42		6	0.72
	7	0.95		5	0.51		7	0.78
	8	1.00		6	0.60		8	0.84
	9	1.05	Xe <sup>4+</sup>	4	0.40		9	0.89
	12	1.17		6	0.48			

1) 本表数据引自: R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).

## 7.3 离子配位多面体及其连接方式

### 7.3.1 正、负离子半径比和离子的配位多面体

具有惰性气体电子组态的离子,呈球形,它和荷电相反的离子的作用是各向同性的。若从简单的静电作用考虑,由球形的  $M^+$  和  $X^-$  离子组成的结构中,最稳定的排列是按对称的方式进行,并使正、负离子相互接触。因此,单从静电作用出发,正、负离子的相对大小是决定离子晶体结构的重要因素,对离子的配位数和配位

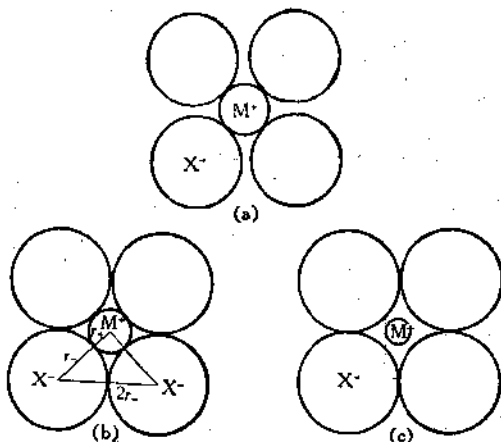


图 7.3.1 八面体配位中正、负离子的接触情况

型式起重要作用。今以配位数为 6 的八面体配位为例，加以说明。

在八面体配位中，离子间的接触情况有三种，图 7.3.1(a) 表示正、负离子相互接触，而负离子  $X^-$  和负离子  $X^-$  之间不接触；图 7.3.1(b) 表示正离子-负离子和负离子-负离子之间都相互接触；图 7.3.1(c) 表示负离子  $X^-$  和负离子  $X^-$  接触，而正离子  $M^+$  和负离子  $X^-$  之间不接触。

当正、负离子都相互接触时[如图 7.3.1 (b)]，这时

$$r_- = \frac{r_+ + r_-}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

所以当  $\frac{r_+}{r_-} < 0.414$  时，正、负离子不相接触，而负离子自己相互接触，这时静电排斥力大，而吸引力小，晶体不很稳定。当  $\frac{r_+}{r_-} > 0.414$  时，正、负离子相接触，而负离子自己不接触，因而静电吸引力大，排斥力小，晶体比较稳定。但是另一方面，正离子周围负离子数越多，即配位数越高，静电吸引的势能也越低。为了使晶体稳

定,最优条件是正、负离子相互接触,配位数尽可能的高。所以配位数为6的条件是  $\frac{r^+}{r^-} \geq 0.414$ 。但当  $\frac{r^+}{r^-}$  大到 0.732 时,正离子周围就有可能安排八个负离子,使正、负离子相互接触。按照这种计算和推理,可得表 7.3.1 所示的配位多面体的半径比的极限值(见表 7.3.1)

表 7.3.1 配位多面体的极限半径比

配 位 数	配 位 形 式	$\frac{r^+}{r^-}$ 的最小值
2	直线形	0
3	平面三角形	0.155
4	四面体形	0.225
4	四方平面形	0.414
6	八面体形	
8	四方反棱柱形	0.645
8	立方体形	0.732
12	立方八面体形	1.000

对典型的离子晶体,根据离子半径数据,就可以推测它的结构。例如,半径比大于 0.732 者,从几何的观点,结构应当采取立方体的配位。半径比在 0.732—0.414 之间的,结构应采取八面体配位,半径比在 0.414—0.225 之间的,结构应采取四面体配位。

满足电中性即正、负电荷相等是所有离子晶体必须遵循的原则。对 MX 型化合物,正离子的配位数和负离子一样,但对于  $\text{MX}_2$ ,  $\text{MX}_3$  等正、负离子的配位数就不相同。在  $\text{MX}_2$  晶体中,  $\text{M}^{2+}$  的数目比  $\text{X}^-$  的数目少一倍,当正、负离子只有一种配位时,  $\text{M}^{2+}$  的配位数就必须比  $\text{X}^-$  的配位数多一倍。

正、负离子半径比只是影响晶体结构的一个因素,在复杂多样的离子晶体中,还有其它因素影响晶体的结构。

(1) M—X 间共价键的成分增大,中心原子按一定的几何形状成键,并使某些 M—X 键缩短。

(2) 某些过渡金属M常形成 M—M 键,使配位多面体扭歪。例如,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$  形成扭歪的金红石型结构。

(3)  $\text{M}^{n+}$  周围  $\text{X}^-$  的配位场效应,使离子配位多面体变形。

所以离子晶体究竟采取什么样的结构形式,配位多面体是否有所变形,需要通过实验测定,而不能简单地从单一因素去推论。

### 7.3.2 配位多面体的性质

一个晶体的结构可以抽象成由配位多面体连接起来的结构。这样,一方面可以把复杂的结构简化,能直观地、简明地看出结构的基本特点和相互关系,另一方面在多面体连接的基础上进行对比分类,比较自然,比较客观,而且不管原子间结合力的性质是离子键还是共价键,都可以用配位多面体来描述。

原子周围的配位多面体可以是正多面体,也可以是半规则的多面体或不规则的多面体。由多面体连接的三维骨架中,还可产生新的多面体,它们可以是另一些离子的配位多面体,也可以是多面体空穴。图 7.3.2 示出五种正多面体和若干半规则的多面体。所有凸多面体的面数 ( $F$ )、顶点数 ( $V$ ) 和棱数 ( $E$ ) 均符合下一关系:

$$F + V = E + 2$$

正多面体是由正多边形的面组成。正多面体只有五种,在结

表 7.3.2 正多面体的性质

	四面体	八面体	立方体	正十二面体	正二十面体
面的边数	3	3	4	5	3
汇集顶点的棱数	3	4	3	3	5
面数	4	8	6	12	20
棱数	6	12	12	30	30
顶点数	4	6	8	20	12
双面角	$70^\circ 32'$	$109^\circ 28'$	$90^\circ$	$116^\circ 34'$	$138^\circ 12'$
点群	$T_d$	$O_h$	$O_h$	$I_h$	$I_h$

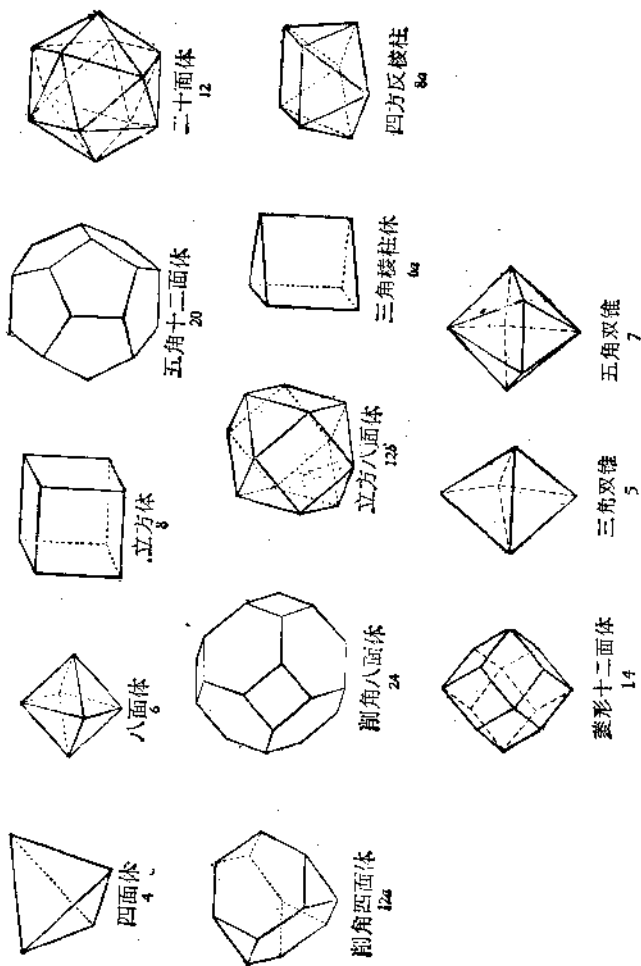


图 7.3.2 多面体的形状  
(每个多面体下注明数字表示顶点数)

构化学中均常遇到,它们的性质列于表 7.3.2 中。

在结构化学中最重要和最常见的配位多面体是四面体和八面体。四面体是有机结构化学的象征。在无机结构化学中,八面体和四面体配位均占有重要地位,八面体更为重要,可说八面体是无机结构化学的象征。

除上述较规则的多面体以外,还有若干不规则的多面体,如  $ZrO_2$  中  $Zr^{4+}$  的配位数为 7,可看作单加冠的八面体配位。 $CaFe_2O_4$  晶体中,  $Ca^{2+}$  配位可看作双加冠三方棱柱配位体,配位数为 8。

### 7.3.3 配位多面体的连接

在无机化合物中,最重要的配位多面体是八面体和四面体。原则上这些多面体可共顶点或共棱或共面连接,但是共棱和共面会使处在多面体中心的离子相互间的距离缩短,当两个多面体连接时,配位多面体中心离子 M—M 间的距离如表 7.3.3 所示。可见共面连接会大大缩短 M—M 间的距离,使同号离子间的排斥能增加,降低晶体结构的稳定性,所以对典型的离子化合物共面连接的方式很少。

表 7.3.3 规则的 MX<sub>4</sub> 四面体或规则的 MX<sub>6</sub> 八面体连接时 M—M 的距离<sup>1)</sup>

	和 X—X 距离相比			和 M—X 距离相比		
	共顶点	共棱	共面	共顶点	共棱	共面
四面体	1.22	0.71	0.41	2.00	1.16	0.67
八面体	1.41	1.30	0.82	2.00	1.41	1.16

1) 共顶点和共棱指的是最大值。

多面体的连接方式和化学组成有密切关系。配位多面体的连接方式不同,化学组成也不同,反之,同样的组成,结构不同,多面体的连接方式可以有所不同。为了用图形表示连接的方式,先将四面体和八面体的几种投影图形示于图 7.3.3 中。图中 (a) 为四面体的投影, (b) 为八面体的投影, (c) 为几种八面体共棱连接的

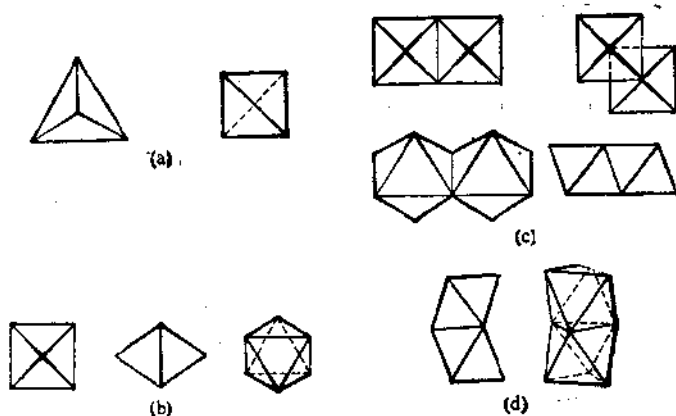


图 7.3.3 四面体和八面体投影和连接的图形

(a) 四面体投影 (b) 八面体投影  
(c) 八面体共棱连接 (d) 八面体共面连接

表 7.3.4 四面体的连接方式

连接方式	每个四面体去顶点或棱的数目	化学式	结构型式	实例 <sup>(1)</sup>
两个四面体共顶点	1	$A_2X_4$	有限分子或离子	$Cl_2O_7, S_2O_7^{2-}$
	2	$(AX_2)_2$	有限环形离子 有限环形分子 链型分子	$P_2O_7^{4-}, Si_2O_7^{6-}$ $S_2O_7, Se_2O_{12}$ $(SiO_2)_n$
	3	$(A_2X_2)_n$	有限分子或离子 双链 层型 三维骨架型	$P_4O_{10}$ $Al[AlSiO_5]$ $Li_2[Si_2O_7]$ $La_2[Be_2O_7]$
	4	$(AX_2)_2$	层型 三维骨架型	$HgI_2, Ca[Si_2Al_2O_8]$ $SiO_2, GeS_2$
三个四面体共顶点	3	$(AX_2)_2$	层型	$AlOCl, GaOCl$
四个四面体共顶点	4	$(AX)_n$	三维骨架型	$ZnS$



表 7.3.4 (续)

连接方式	每个四面体共顶点或共棱的数目	化学式	结构型式	实 例 <sup>1)</sup>
四面体 共棱	1	$A_4X_6$	有限分子或离子	$Al_2Cl_6, Fe_2Cl_4$
	2	$(AX_2)_n$	链型	$BeCl_2, SiS_2$
	3	$(A_2X_3)_n$	双链	$Cs[Cu_2Cl_3]$
	4	$(AX)_n$	层型	$PbO$
	6	$(A_2X)_n$	三维骨架	$Li_2O, CaF_2$
共顶点又 共棱		$(A_2X_3)_n$	双层	$La_2O_3, Ce_2O_3, U_2N_3Sb$
		$(AX)_n$	三维骨架	$\beta-B_2O_3$

1) 方括号内的组成与化学式栏相当。

投影, (d) 为八面体共面连接的投影。

兹将四面体和八面体的连接方式及其与化学组成的关系, 简单介绍于下。而有关各化合物的详细结构, 将在后面详细讨论。

### 1. 四面体的连接

关于四面体的连接方式, 可归纳于表 7.3.4 中。

### 2. 八面体的连接

关于八面体的连接可归纳于表 7.3.5 中。

表 7.3.5 八面体的连接方式

连接方式	每个八面体共顶点、共棱或共面的数目	化学式	结构型式	实 例
共顶点	1	$A_2X_{12}$	有限离子	$Nb_2F_{11}^-$
	2	$A_2X_{10}$	有限离子	$Mo_2F_{10}, W_2O_4F_{14}$
	2	$AX_6$	链型	$VF_6, CrF_6; BiF_6, CrF_6^{2-}$
	4	$AX_6$	层型	$BaMnF_6, SnF_6, K_2NiF_6$
	6	$AX_6$	三维骨架	$ReO_3, Sc(OH)_3, FeF_3$
共棱	1	$A_2X_{10}$	有限分子或离子	$Nb_2Cl_{10}, Mo_2Cl_8$
	2	$AX_6$	链型	$TcCl_6, NbF_6$
	3	$AX_6$	层型	$YCl_3, BiI_3$

表 7.3.5 (续)

连接方式	每个八面体共顶点、共边或共面的数目	化学式	结构型式	实 例
	4	AX <sub>2</sub> AX <sub>2</sub> A <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	双链 层型 层型	NH <sub>2</sub> CdCl <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	6	AX <sub>2</sub> AX	层型 双层 三维骨架 三维骨架	CdI <sub>2</sub> , CdCl <sub>2</sub> MOCl Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl NaCl
共面	1 2	A <sub>2</sub> X <sub>2</sub> AX <sub>2</sub>	有限分子或离子 链型	W <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>3-</sup> , Ti <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>3-</sup> , ZrI <sub>3</sub> , Ba[NiO <sub>3</sub> ], Cs[NiCl <sub>3</sub> ]
共顶点和共棱		AX <sub>2</sub> AX <sub>2</sub>	层型 三维骨架 层型 三维骨架	r-AlO·OH TiO <sub>2</sub> (金红石), CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , α-MnO <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> Ca[Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
共顶点和共面 <sup>1)</sup>		ABX <sub>3</sub>	单个+两个 两个 三个 链型	BaTiO <sub>3</sub> , CsMnF <sub>3</sub> , 高温 BaMnO <sub>3</sub> , BaRuO <sub>3</sub> , CsCoF <sub>3</sub> , 高温 BaNiO <sub>3</sub> , CsCuCl <sub>3</sub>
共顶点、共棱又共面		A <sub>2</sub> X <sub>2</sub> AX <sub>2</sub>	三维骨架 三维骨架	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r-Cd(OH) <sub>2</sub>
共面和共棱		AX A <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	三维骨架 三维骨架	NiAs Nb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>

1) 结构型式指八面体共面连接情况, 单个指没有共面连接的八面体, 两个指两个八面体共面连接成双的, 三个指三个八面体共面连接成基团等。

八面体通过共顶点、共边和共面等方式相互连接, 在无机化学中出现了复杂的化学组成、多样的结构型式。例如由两个、三个或四个八面体连接成的有限基团, 就可以有多种形式, 图 7.3.4 示出一些有限基团的连接情况。

### 3. 四面体和八面体的连接

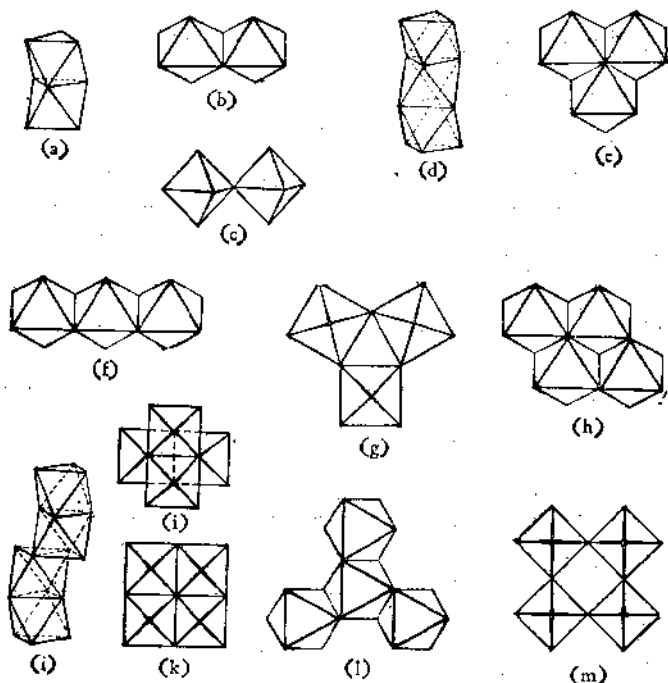


图 7.3.4 一些由八面体连接的有限基团

- |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| (a) $A_2X_6$    | (b) $A_2X_{10}$ | (c) $A_2X_{11}$ |
| (d) $A_3X_{12}$ | (e) $A_3X_{13}$ | (f) $A_3X_{14}$ |
| (g) $A_3X_{15}$ | (h) $A_4X_{14}$ | (i) $A_4X_{14}$ |
| (j) $A_4X_{16}$ | (k) $A_4X_{17}$ | (l) $A_4X_{18}$ |
| (m) $A_4X_{18}$ |                 |                 |

在许多离子晶体中，同时存在四面体和八面体配位结构。例如，当较大的负离子作最密堆积，形成四面体和八面体孔穴，可容纳大小不同的正离子。又如， $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  等含氧酸盐，存在分立的  $\text{SO}_4^{2-}$  等四面体配位基团，而  $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等常常为八面体配位。因此可以把晶体结构用四面体和八面体的连接方式来描述。在典型的离子化合物中，四面体不能共面，同样，四面体和八面体间也不能共面连接。最常见的是四面体和八面体共顶点或共棱连接。由于不同晶体结构中配位多面体连接方式的复杂性，

不能简单地分类描述。下面仅以四面体(以 t 表示)和八面体(以 o 表示)共顶点连接的一些结构情况列于表 7.3.6。

表 7.3.6 若干四面体  $AX_4(t)$  和八面体  $BX_6(o)$  共顶点连接的情况

连接方式	化学式	结构型式	实例 <sup>1)</sup>
t 和 o 的每个顶点都共用连接	$t-4o$ $o-6t$	$(AX_4)_t(BX_6)_3 = A_1B_3X_9$	三维骨架 $Ca_3[Al_2(SiO_4)_3]$
	$t-4o$ $o-\begin{cases} 4t \\ 2o \end{cases}$	$(AX_4)_t(BX_6)_3 = ABX_9$	三维骨架 $NbOPO_4$ $VO_5O_4$
	$t-\begin{cases} 2t \\ 2o \end{cases}$ $o-\begin{cases} 2t \\ 4o \end{cases}$	$(AX_4)_2(BX_6)_3 = ABX_9$	三维骨架 $Ca_2[Fe_2O_5]$
t 和 o 都有四个顶点共用连接	$t-4o$ $o-4t$	$(AX_4)_t(BX_6)_4 = ABX_{12}$	三维骨架 $Na[PWO_4]$
	$t-\begin{cases} 2t \\ 2o \end{cases}$ $o-4t$	$(AX_4)_2BX_6 = A_2BX_8$	层型 $P_2MoO_8$
t 共用两个顶点, o 共用四个顶点	$t-2o$ $o-\begin{cases} 2t \\ 2o \end{cases}$	$(AX_4)_t(BX_6)_4 = ABX_7$	链型 $Re_2O_7$ $Na_2[Mo_2O_7]$
	$t-2o$ $o-4t$	$(AX_4)_2(BX_6)_4 = A_2BX_{10}$	链型 $K_2[Mo_2O_{10}]$ $H_2[As_2O_{10}]$

1) 方括号内的组成与四面体和八面体连接成的化学式相当。

另一个有趣的问题是在同一个晶体中,有时同一种元素有着两种几何上不同的位置,出现两种不同的配位。表 7.3.7 列出若干种晶体,其中一种元素同时具有四面体和八面体配位。

#### 4. 离子配位多面体连接的一些经验规则<sup>[21]</sup>

早在 1928 年 Pauling 根据当时已测定的结构数据和点阵能公式反映的原理,提出关于离子化合物结构的一些规则(简称 Pauling 规则),它对了解、描述和说明复杂的离子化合物的结构有一定帮

表 7.3.7 晶体中某些元素同时具有四面体和八面体配位结构

晶 体	同时具有四面体和八面体配位的元素
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3, \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ga, Al
常式尖晶石型 $X''X_2'''O_4$	Mn, Co
反式尖晶石型 $Y(XY)_2O_4$ , 如 $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ .	Fe
$\text{Al}(\text{NiAl})\text{O}_4$	Al
$\text{Co}(\text{SnCo})\text{O}_4$	Co
$\text{Zn}(\text{SnZn})\text{O}_4$	Zn
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{16}$	Mo
$\text{H}_3\text{As}_2\text{O}_7$	As
$\text{Re}_2\text{O}_7$	Re
$\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2, \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zn
$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_4\text{SiAlO}_4$	Al
$\text{M}_2^{II}\text{Mo}_2\text{O}_7$	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd
$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{O}_{10}, \text{K}_2\text{HG}_2\text{O}_{10}$	Ge
$\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_2, \text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$	Fe, Al
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Nb
$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{KCr}_3\text{O}_8$	Cr(VI 和 III)

助。这些规则简单叙述如下：

第一，关于离子配位多面体规则：在正离子的周围形成一负离子配位多面体，正离子—负离子距离取决于半径之和，而配位数取决于半径比。这一规则的基础已在本节前面加以叙述。

第二，关于离子电价规则：在一个稳定的离子化合物结构中，每一负离子的电价等于或近乎等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键的强度的总和。

例如，在下列稳定的氧化物中， $\text{O}^{2-}$  的电价正好等于从邻近配位正离子提供的电价：

两个四面体的  $\text{Si}^{4+}$   $\left(2 = \frac{4}{4} + \frac{4}{4}\right)$ ，如  $\text{SiO}_2$  (石英)。

一个四面体的  $\text{Si}^{4+}$  和两个八面体的  $\text{Al}^{3+}$   $\left(2 = \frac{4}{4} + \frac{3}{6} + \frac{3}{6}\right)$ ，如  $\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{F}_2$  (黄玉)。

一个四面体的  $\text{Si}^{4+}$  和三个八面体的  $\text{Mg}^{2+}$  ( $2 = \frac{4}{4} + \frac{2}{6} + \frac{2}{6} + \frac{2}{6}$ ), 如  $\text{Mg}_3\text{SiO}_8$  (橄榄石)。

一个四面体的  $\text{Si}^{4+}$  和两个四面体的  $\text{Be}^{2+}$  ( $2 = \frac{4}{4} + \frac{2}{4} + \frac{2}{4}$ ), 如  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  (硅铍石)。

第三,关于配位多面体公用顶点、棱和面的规则: 在一个配位结构中,公用的棱,特别是公用的面的存在会降低这个结构的稳定性。就高电价和低配位数的正离子来说,这个效应特别显著。

在含有一种以上正离子的晶体中,电价大,配位数低的那些正离子间倾向于不公用配位多面体的几何元素。

这一规则的物理基础在于两个多面体的中心正离子间的 Coulomb 斥力会随它们之间公用的顶点数的增加而激增。

这些规则适用的晶体中的化学键,基本上应是离子键,而不是基本上为共价键。这些规则虽然推导方法不算严谨,但是作为核对复杂晶体结构的正确程度,以及提出各种合理结构,帮助晶体结构的测定工作都是很有用的。

## 7.4 若干二元化合物的结构

在无机化合物中二元化合物是广泛存在的一类化合物,其结构型式复杂多样。下面选择一些简单而重要的结构型式加以讨论。

### 7.4.1 MX 型化合物的结构

#### 1. NaCl 型的晶体结构

在 NaCl 的晶体中,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  交替排列,具有正八面体配位。晶体属于面心立方点阵  $O_h$  点群。NaCl 晶体结构可看成  $\text{Cl}^-$  作立方最密堆积,在这堆积的每个八面体空隙中填入  $\text{Na}^+$ 。晶体

结构示于图 7.4.1 中。

属于 NaCl 型结构的化合物有离子键型的碱金属卤化物和氢化物,碱土金属的氧化物和硫化物;有过渡键型的金属氧化物、硫化物以及间隙型的碳化物和氮化物等,如下表所示。

MX	M
MH	Li, Na, K, Rb, Cs
MF	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag
MCl	Li, Na, K, Rb, Cs, Ag
MBr	Li, Na, K, Rb, Ag
MI	Li, Na, K, Rb
MO	Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Fe, Co, Ni, Pa, Pu, Pd, Cd, Eu, Am
MS	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Ce, Sm, Eu, Th, U, Pu
MSc	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Pb, Sn, Th, U
MTe	Ca, Sr, Ba, Pb, Sn, U, Pu
MC	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Th
MN	Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Np, Pu, Th, U
其他	InP, InAs, SnP, SnAs, ThAs, ThSb, UP, UAs, USB, UBi

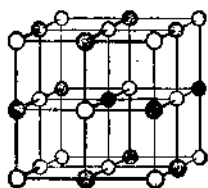


图 7.4.1 NaCl 的结构

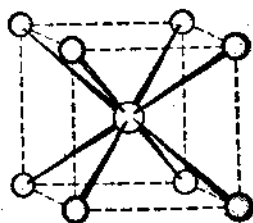


图 7.4.2 CsCl 的结构

## 2. CsCl 型的晶体结构

在 CsCl 的晶体结构中,  $\text{Cl}^-$  (或  $\text{Cs}^+$ ) 作简单立方堆积,  $\text{Cs}^+$  (或  $\text{Cl}^-$ ) 填入立方体空隙中,正、负离子的配位数均为 8, 其结构示于图 7.4.2。CsCl 型的结构属于简单立方点阵,  $O_h$  点群。属于 CsCl 型的离子化合物有 CsCl, CsBr, CsI, RbCl, ThTe, ThCl, TlCl, TlBr, TlI,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$  等。

### 3. ZnS 型的晶体结构

在 ZnS 的晶体结构中，锌原子和硫原子均为四配位。Zn—S 间化学键的性质偏向共价键型，具有确定的方向性，它不是紧密堆积的结构。

ZnS 的晶体结构有两种型式：立方 ZnS 型和六方 ZnS 型，这两种型式的化学键的性质相同，锌原子和硫原子的配位情况也相同，但是在堆积上有一定的差异。立方 ZnS 结构中，半径大的 S 原子作立方最密堆积，半径小的锌原子填充在一半四面体的空隙中，成为面心立方点阵，属于  $T_d$  点群；六方 ZnS 结构中，半径大的硫原子作六方最密堆积，半径小的锌原子填充在一半四面体空隙中，成为六方点阵，属于点群  $C_{6v}$ 。它们的结构如图 7.4.3 所示。下表列出若干属于 ZnS 型结构的化合物。

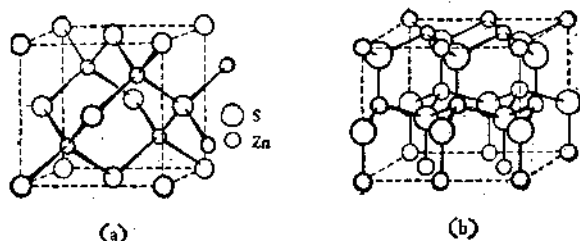


图 7.4.3 ZnS 的结构  
(a) 立方 ZnS (b) 六方 ZnS

立方 ZnS 型			六方 ZnS 型		
BeS	GaP	CuBr	NH <sub>4</sub> F	CuBr	MnS(粉红)
BeSe	GaAs	CuI	BeO	CuI	MnSe
BeTe	GaSb	AgI	MgTe	AgI	MnTe
BN	InP	ZnS	AlN	ZnO	NbN
BP	InAs	ZnSe	GaN	ZnS	TaN
BA <sub>2</sub> S	InSb	ZnTe	InN	ZnSe	
AlP	SiC	CdS	SiC	ZnTe	
AlAs	CuF	MnS(红)	CuH	CdS	
AlSb	CuCl	MnSe	CuCl	CdSe	



SiC 结构中硅原子和碳原子均按四面体向方式连接, 与 ZnS 结构中锌原子和硫原子的连接方式相似, 已发现它出现为数极多的多晶型现象。

#### 4. NiAs 型的结构

许多过渡金属和非金属(如 As, Sb, Bi, S, Se, Te, Sn 等)化合形成的晶体有许多为 NiAs 型的结构。在 NiAs 晶体结构中, 砷原子作六方最密堆积, 镍原子处在由六个砷原子形成的八面体配位中, 而砷原子则处在由六个镍原子按三方棱柱体排列的配位中。在  $[\text{NiAs}_6]$  八面体中, Ni—As 距离为  $2.43 \text{ \AA}$ , 这些八面体共用相对的两个面, 共面连接成柱形, 这样, 每个镍原子均和两个距离较近的 Ni 原子邻接, Ni—Ni 距离为  $2.52 \text{ \AA}$ , 和金属镍中原子间的最近距离相似, 看来在 NiAs 晶体中, 金属原子间有一定的成键作用。NiAs 这种结构类型的化合物, 它的某些性质具有金属间化合物的特征, 例如不透明, 有金属光泽, 有一定的导电性; 在化学组成上也可在一定范围内改变。图 7.4.4 示出 NiAs 的结构。若干属于 NiAs 型结构的化合物列于下表中。

ScTe	VTe	CrS	FeS	RhBi
TiS	NbS	CrSe	FeSe	RhSn
TiSe	$\delta'$ -NbN	CrTe	FeTe	RhTe
TiTe	NbSe	CrSb	FeSb	IrTe
ZrTe	NbTe	MnTe	CoS	NiAs
VP	TaS	MnAs	CoSe	NiS
VS	TaSe	MnSb	CoTe	NiSe
VSe	TaTe	MnBi	CoSb	NiTe

#### 5. PtS 型的结构

铂、钯等贵金属较稳定, 很不容易和硫、氧等元素化合, 但仍可设法制得一系列氧化物和硫化物, 如 PtS, PdO, PtO 等。在 PtS 晶体中, 铂原子采用  $dsp^2$  杂化轨道和四个硫原子按平面正方形配位结合。而每个硫原子则形成四个四面体向的键。但 Pt 和 S 的键角都不是严格的  $90^\circ$  和  $109.5^\circ$ , 而稍有变形。平面正方形配位

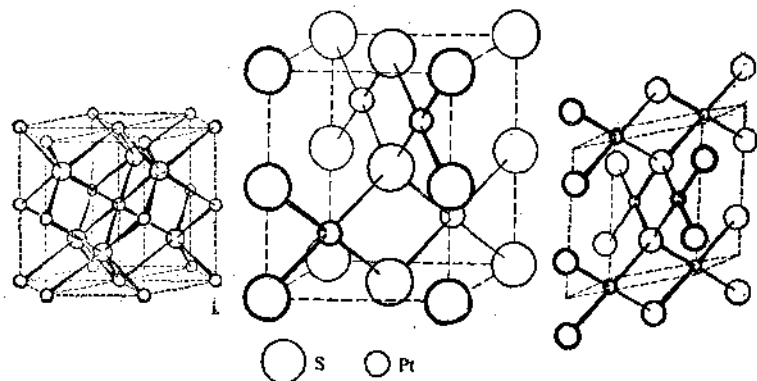


图 7.4.4 NiAs 的结构

图 7.4.5 PtS 的结构

图 7.4.6 CuO 的结构

的  $[\text{PtS}_4]$  进一步共边连接成链, 链与链按垂直方向连接成四方晶系的骨架, 如图 7.4.5 所示。属于这种结构型式的化合物有  $\text{PdO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{PtS}$  等。

$\text{CuO}$  的结构虽然保持金属原子 M 的平面正方形配位的键型, 但配位体的连接受到扭曲, 成为单斜晶系的结构, 如图 7.4.6 所示。

## 7.4.2 $\text{MX}_2$ 型化合物的结构

### 1. $\text{CaF}_2$ 型的晶体结构

$\text{CaF}_2$  的晶体结构, 可看成  $\text{F}^-$  离子作简单立方堆积,  $\text{F}^-$ — $\text{F}^-$  距离为  $2.70 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  填于立方体空隙中, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  数比  $\text{F}^-$  少一倍, 所以有一半的立方体空隙是空的, 只有一半的立方体空隙填  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  与空位交替地每隔一个空位填一个  $\text{Ca}^{2+}$ , 相当于  $\text{Ca}^{2+}$  作立方最密堆积排列, 但  $\text{Ca}^{2+}$ — $\text{Ca}^{2+}$  距离为  $3.8 \text{ \AA}$ , 比  $\text{Ca}^{2+}$  半径 ( $1.0 \text{ \AA}$ ) 之和大得多。  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8,  $\text{F}^-$  的配位数为 4。  $\text{CaF}_2$  型结构属于面心立方点阵,  $O_h$  点群。  $\text{CaF}_2$  的晶体结构示于图 7.4.7 中。

对于有些  $\text{M}_2\text{X}$  型化合物, 正离子  $\text{M}^+$  和负离子  $\text{X}^{2-}$  在结构中的位置与  $\text{CaF}_2$  中正、负离子的位置正好相反, 如  $\text{Li}_2\text{O}$  晶体中,  $\text{O}^{2-}$  作立方最密堆积,  $\text{Li}^+$  填在这堆积的四面体空隙中。 这类的结构

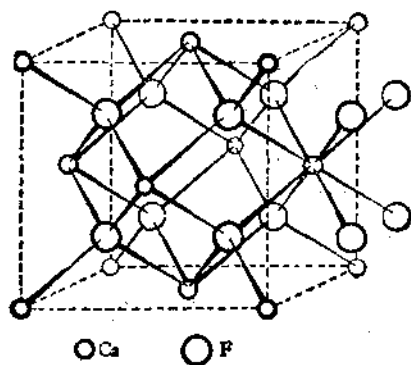


图 7.4.7  $\text{CaF}_2$  的晶体结构

称为反  $\text{CaF}_2$  型的结构。

若干属于  $\text{CaF}_2$  型和反  $\text{CaF}_2$  型结构的化合物列出于下表。

$\text{BaCl}_2$	$\text{RaF}_2$	$\text{Li}_2\text{Se}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{PaO}_2$	$\alpha\text{-PoO}_2$
$\text{BaF}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{Li}_2\text{Te}$	$\text{K}_2\text{S}$	$\text{HfO}_2$	$\text{UO}_2$	
$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Se}$	$\text{CeO}_2$	$\text{NpO}_2$	
$\text{CdF}_2$	$\beta\text{-PbF}_2$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{K}_2\text{Te}$	$\text{PrO}_2$	$\text{PuO}_2$	
$\text{EuF}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Se}$	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{TbO}_2$	$\text{AmO}_2$	
$\text{HgF}_2$	$\text{Li}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{Te}$	$\text{Rb}_2\text{S}$	$\text{ThO}_2$	$\text{CmO}_2$	

## 2. 金红石型的结构

金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 的结构属于四方晶系  $D_{2h}$  点群, 是常见的重要的结构型式之一。在结构中  $\text{Ti}^{4+}$  处于配位数为 6 的八面体中, 而  $\text{O}^{2-}$  周围有三个近于正三角形配位的  $\text{Ti}^{4+}$ 。从结构的配位多面体连接来看, 每个  $[\text{TiO}_6]$  八面体和相邻两个八面体共边连接成长链, 链和链沿垂直方向共用顶点连成三维骨架。如图 7.4.8 所示。若干属于金红石型结构的化合物, 列于下表。

氟化物		氧化物			
$\text{CoF}_2$	$\text{NiF}_2$	$\text{CrO}_2$	$\text{MoO}_2$	$\text{RuO}_2$	$\text{TiO}_2$ (金红石) $\text{WO}_2$
$\text{FeF}_2$	$\text{PdF}_2$	$\text{GeO}_2$	$\text{NbO}_2$	$\text{SnO}_2$	
$\text{MgF}_2$	$\text{ZnF}_2$	$\text{IrO}_2$	$\text{OsO}_2$	$\text{TaO}_2$	
$\text{MnF}_2$		$\beta\text{-MnO}_2$	$\text{PbO}_2$	$\text{TeO}_2$	

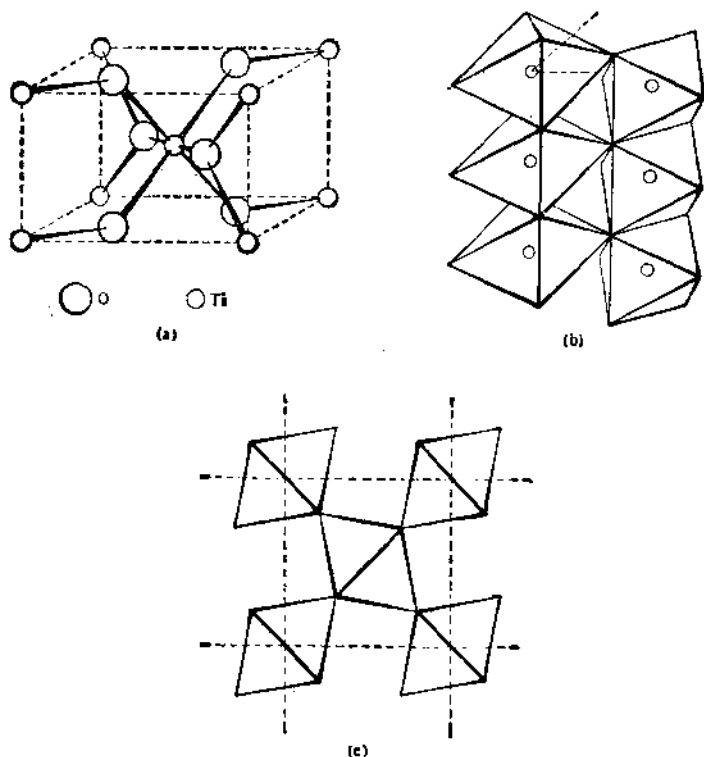


图 7.4.8 金红石的结构  
 (a) 晶胞中原子的分布 (b)  $[\text{TiO}_6]$  八面体的连接情况  
 (c)  $[\text{TiO}_6]$  八面体沿  $c$  轴投影情况

### 3. $\text{CdI}_2$ 型和 $\text{CdCl}_2$ 型化合物的结构

许多过渡金属的卤化物均和  $\text{CdI}_2$  型和  $\text{CdCl}_2$  型的结构有关。这两种类型的结构均为层型结构，具有结构相同的层型分子，如图 7.4.9(a) 所示。层型分子的堆积方式不同，出现  $\text{CdI}_2$  和  $\text{CdCl}_2$  两种结构型式。若以  $A, B, C$  代表负离子  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$  在结构中密堆积层的相对位置，以  $a, b, c$  代表  $\text{Cd}^{2+}$  的相对位置。 $\text{CdI}_2$  晶体中层型分子沿垂直于层的方向堆积，各层的相对位置为  $AcBAcBAcB \cdots$  方式堆积，如图 7.4.9(b) 所示。 $\text{CdCl}_2$  晶体中层型分子沿垂直

于层的方向堆积, 各层的相对位置为  $AcBCbABaCAcBCbABaC \dots$  方式堆积, 如图 7.4.9(c) 所示。因此  $CdI_2$  中垂直于层方向重复的周期为一个层型分子的厚度, 而  $CdCl_2$  中垂直于层的方向重复的周期为三个层型分子的厚度, 相当于  $CdI_2$  的三倍。

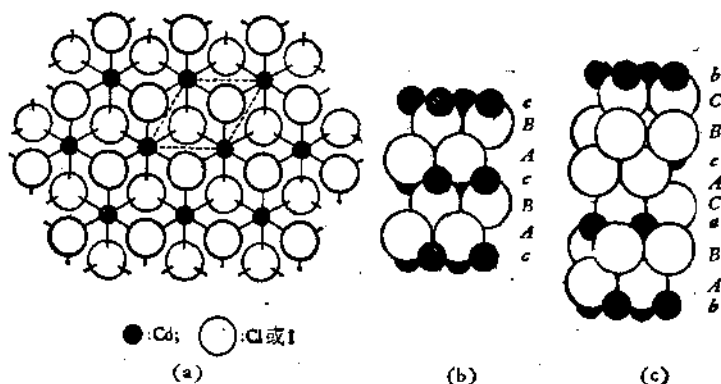


图 7.4.9  $CdI_2$  和  $CdCl_2$  的结构

(a)  $CdI_2$  和  $CdCl_2$  层形分子 (b)  $CdI_2$  的结构

(c)  $CdCl_2$  的结构

若干属于这两种结构类型的化合物列于下表。

	$CdI_2$ 型化合物		$CdCl_2$ 化合物
$TiCl_2$	$MnI_2$	$PdTe_2$	$MgCl_2$
$MgBr_2$	$FeI_2$	$PtS_2$	$MnCl_2$
$TiBr_2$	$CoI_2$	$PtSe_2$	$FeCl_2$
$VCl_2$	$ZnI_2$	$PtTe_2$	$CoCl_2$
$VBr_2$	$CdI_2$	$RhTe_2$ (高温)	$NiBr_2$
$MnBr_2$	$Gel_2$	$SiTe_2$	$ZnBr_2$
$FeBr_2$	$PbI_2$	$SnS_2$	$ZnI_2$
$CoBr_2$	$YbI_2$	$SnSe_2$	$NiI_2$
$MgI_2$	$ThI_2$	$\alpha-TaS_2$	$CdBr_2$
$CaI_2$	$TmI_2$	$*W_2C$	$CdCl_2$
$*Ag_2F$	$CoTe_2$	$TiSe_2$	$PbI_2(II)$
$*Ti_2O$	$HfS_2$	$TiTe_2$	$r-TaS_2$
$Tl_2S$	$HfSe_2$	$ZrS_2$	$*Cs_2O$
$TiI_2$	$IrTe_2$	$ZrSe_2$	$NbS_2$
$VI_2$	$NiTe_2$	$ZrTe_2$	$*Ca_2N$

表中记有“\*”的  $Ag_3F$ ,  $Cs_2O$ ,  $W_2C$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ca_2N$ ,  $Tl_2S$  等化合物可看作反  $CdI_2$  型和反  $CdCl_2$  型化合物, 这时可看作金属原子作最密堆积, 而占据八面体空隙位置的是非金属原子。

如果  $CdI_2$  从熔融状态结晶而得, 层的排列是  $AcBAcAcBAc \dots$ , 重复的周期是两个层型分子, 属于这类结构的还有  $\beta-TaS_2$  等。

#### 4. $MoS_2$ 型的结构

$MoS_2$  是层型结构的化合物, 层型分子的结构型式和  $CdCl_2$ ,  $CdI_2$  不同。在两层位置相同的 S 的密堆积层中, 形成许多三方棱柱孔隙, 钼原子处在由六个硫原子形成的三方棱柱配位体空隙中。这种三棱柱配位体数为钼原子数的一倍, 所以钼原子仅占据其中的一半, 由于层型分子堆积的不同, 有多种型式, 通常的六方  $MoS_2$  的结构为沿  $c$  轴按  $AbABaB \dots$  方式堆积, 重复的周期是两个层型分子, 它的结构示

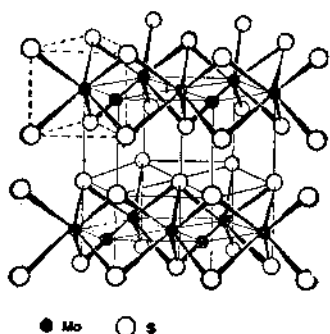


图 7.4.10 六方  $MoS_2$  的结构

于图 7.4.10 中。

和六方  $MoS_2$  的结构相似,  $NbS_2$  的结构可看作层型分子, 按  $AcABcB \dots$  的方式重复, 而  $Hf_2S$  的结构可看作反  $NbS_2$  型的结构。

三方晶系的  $MoS_2$  和  $NbS_2$  的结构可以看作层型分子按照  $AbABcBCaC$  的重复方式堆积而得, 这时重复的周期为三层分子。

由于层型分子间的结合力是微弱的 van der Waals 力, 分子间(即层间)容易滑动,  $MoS_2$  可以作为固体润滑剂, 用于机械传动装置之中。

属于六方  $MoS_2$  型结构的还有  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $MoTe_2$  等。

#### 5. $FeS_2$ 型的结构

FeS<sub>2</sub> 有两种结构型式：黄铁矿和白铁矿。

黄铁矿 (FeS<sub>2</sub>) 的结构可看作由铁原子和 S<sub>2</sub> 原子团按照 NaCl 型的结构排列而得，晶体属于立方晶系，T<sub>h</sub> 点群。铁原子处在由六个硫原子组成的八面体配位的中心，Fe—S 距离为 2.259 Å，而 S—S 距离为 2.171 Å，每个硫原子为四面体配位 (S + 3Fe)。S<sub>2</sub> 沿着三重轴排列，而晶体中三重轴的分布是分立的，互不相交的，它们分布在把立方晶胞分成八个小立方体的几个对角线的方向上。在三重轴上一Fe—S—S—排成一直线，铁原子以 d<sup>2</sup>s<sup>2</sup>p<sup>3</sup> 杂化轨道和硫原子按共价键结合。整个晶体可看作一个巨大的分子。关于黄铁矿的结构示于图 7.4.11(a) 中。在这结构中 [FeS<sub>6</sub>] 八面体是共面连接的，而且共面的边要比未共面的边长，这也进一步证明 Fe—S 间的键是共价键型。因为在离子晶体中很少共面，而且由于正离子的相互排斥作用，共面的边一般也较短些，而不是较长些。

白铁矿中，Fe—S—S 键的性质和配位情况与黄铁矿相似，Fe—S 距离有三个为 2.250 Å，另三个为 2.231 Å，S—S 距离为 2.210 Å。白铁矿的结构示于图 7.4.11(b)。

若干属于 FeS<sub>2</sub> 结构的化合物示于下表中。

黄 铁 矿 型				白 铁 矿 型	
MnS <sub>2</sub>	OsSe <sub>2</sub>	IrTe <sub>2+x</sub>	PtAs <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	RuSb <sub>2</sub>
MnTe <sub>2</sub>	OsTe <sub>2</sub>	NiS <sub>2</sub>	PtSb <sub>2</sub>	FeSe <sub>2</sub>	OsP <sub>2</sub>
FeS <sub>2</sub>	CoS <sub>2</sub>	NiSe <sub>2</sub>	PtBi <sub>2</sub>	FeTe <sub>2</sub>	OsSb <sub>2</sub>
RuS <sub>2</sub>	CoSe <sub>2</sub>	PdAs <sub>2</sub>	AuSb <sub>2</sub>	FeP <sub>2</sub>	CoSe <sub>2</sub>
RuSe <sub>2</sub>	RhS <sub>2</sub>	PdSb <sub>2</sub>	CdO <sub>2</sub>	FeAs <sub>2</sub>	CoTe <sub>2</sub>
RuTe <sub>2</sub>	RhSe <sub>2</sub>	PdBi <sub>2</sub>		FeSb <sub>2</sub>	β-NiAs <sub>2</sub> NiSb <sub>2</sub>
OsS <sub>2</sub>	RhTe <sub>2</sub>	PtP <sub>2</sub>		RuP <sub>2</sub>	CrSb <sub>2</sub>

#### 6. 四方 CaC<sub>2</sub> 型的结构

CaC<sub>2</sub> 有多种晶型，四方晶系的 CaC<sub>2</sub> 由 Ca<sup>2+</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>2-</sup> 组成，Ca<sup>2+</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的分布和 NaCl 相似，但由于 C<sub>2</sub><sup>2-</sup> 离子是哑铃形，而不是球形，使结构沿 c 轴方向拉长成四方晶系，Ca—C 距离为 2.59 Å 和 2.82 Å，C—C 距离为 1.20 Å。结构的图形示于图 7.4.12 中。

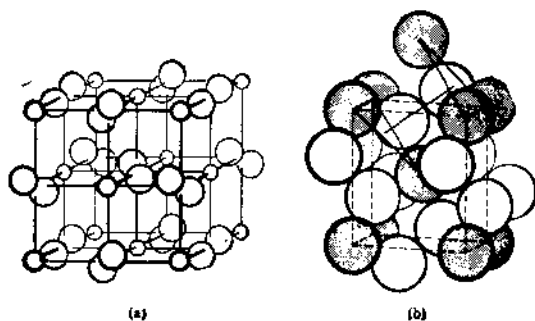


图 7.4.11 黄铁矿 (a) 和白铁矿 (b) 的结构  
 [(b) 中有阴影的球代表铁原子]

属于四方  $\text{CaC}_2$  型结构的有  $\text{MgC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{BaC}_2$ ,  $\text{YC}_2$  以及稀土元素的碳化物  $\text{LnC}_2$  (其中 Ln 代表 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu). 另外还有一系列过氧化物(由  $\text{O}_2^{2-}$  组成)和超氧化物(由  $\text{O}_2^-$  组成)也和  $\text{CaC}_2$  结构相似. 在  $\text{O}_2^{2-}$  中 O—O 距离约为  $1.49 \text{ \AA}$ , 在  $\text{O}_2^-$  中 O—O 距离约为  $1.28 \text{ \AA}$ . 结构属于四方  $\text{CaC}_2$  型的有  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ , 此外还有  $\text{MoSi}_2$ ,  $(\text{Na}, \text{Al})\text{Si}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  等.

#### 7. 若干其它 $\text{MX}_2$ 型化合物的结构

$\text{MX}_2$  型化合物的结构型式还很多, 这里分别就骨架型、层型、

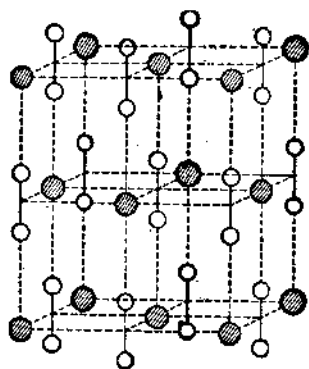


图 7.4.12  $\text{CaC}_2$  的结构

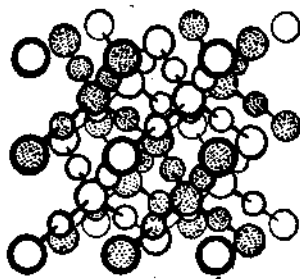


图 7.4.13  $\text{Cu}_2\text{O}$  的结构



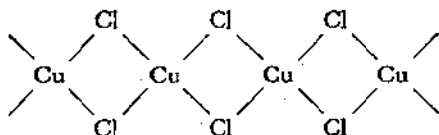
链型和分子型各举一些例子说明其结构。它们实质上都不是离子化合物，只因组成类型相同放在这里加以讨论。

### (1) $\text{Cu}_2\text{O}$ 的结构

赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 具有非常简单的立方晶体的结构。晶体中  $\text{Cu}^{(I)}$  采用  $sp$  杂化轨道和氧原子的  $sp^3$  杂化轨道成键，铜原子周围有两个氧原子配位，呈直线形，而氧原子周围按四面体向和四个铜原子成键，组成三维骨架。 $\text{Cu}_2\text{O}$  的结构由两套独立的这种三维骨架互相穿插所形成，如图 7.4.13 所示。图中一套骨架带阴影，与另一套分开。 $\text{Ag}_2\text{O}$  的结构和  $\text{Cu}_2\text{O}$  相同。

### (2) $\text{CuCl}_2$ 和 $\text{PdCl}_2$ 的结构

$\text{CuCl}_2$  晶体中， $\text{Cu}^{II}$  以  $dsp^2$  杂化轨道成键，每个铜原子周围有四个氯原子，形成平面正方形。平面正方形配位共边连接成无限长链。



再由这一长链堆积成晶体。

$\text{PdCl}_2$ ， $\text{CuBr}_2$  等的分子结构和  $\text{CuCl}_2$  相同。但堆积略有不同，图 7.4.14 示出  $\text{PdCl}_2$  的晶体结构。

### (3) $\text{HgI}_2$ 的结构

$\text{HgI}_2$  是层型分子，每个汞原子以  $sp^3(6s, 6p)$  杂化轨道和四个碘原子按四面体配位成键，连接成无限的层型分子，如图 7.4.15 所示。

$\text{HgCl}_2$  和  $\text{HgI}_2$  不同，呈现分立的  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$  分子，汞原子以  $sp$  杂化轨道和两个氯原子成键结合。

### (4) $\text{CO}_2$ 的结构

干冰是由  $\text{CO}_2$  凝结成的分子晶体，晶体中直线形  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  分子通过微弱的 van der Waals 引力结合而成，属于立方晶系，空间群为  $T_h^h - Pa\bar{3}$ ，其结构如图 7.4.16 所示。C 原子处在立方面

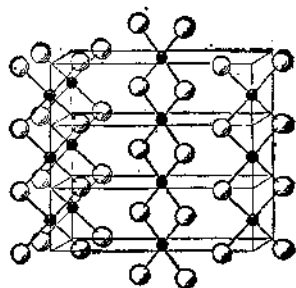


图7.4.14 PdCl<sub>2</sub> 的晶体结构

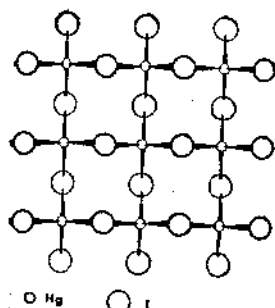


图7.4.15 HgI<sub>2</sub> 层型分子的结构

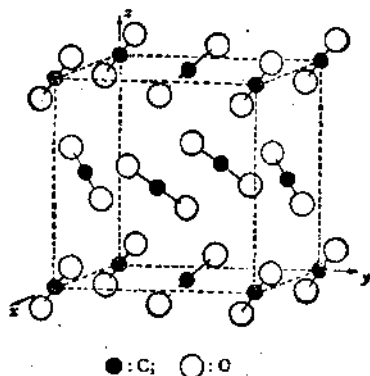


图7.4.16 CO<sub>2</sub> 的晶体结构

心位置,三重轴通过直线形分子, C—O 距离为 1.16 Å。

### 7.4.3 若干 MX<sub>3</sub> 型化合物的结构

#### 1. ReO<sub>3</sub> 型的结构

ReO<sub>3</sub> 结构型式是 MX<sub>3</sub> 型化合物中最简单的一种结构型式,晶体结构属于立方晶系,Re 处在氧原子的八面体配位之中,[ReO<sub>6</sub>] 八面体共顶角按简单立方点阵方式连接成三维骨架,如图 7.4.17 所示。

在该结构中,氧原子只占立方最密堆积中 3/4 的位置,即由八个 [ReO<sub>6</sub>] 共顶点连接的立方体中心位置上产生空缺,这种结

构中的空缺一方面很容易被其它较大离子占据,形成  $MM'X_3$  型化合物,这时  $M'$  和  $X_3$  共同形成立方最密堆积;另一方面结构容易变形;降低对称性,形成三方晶系的结构。现在已知真正属于立方晶系的化合物为数不多,如  $NbF_3$ , 高温  $\delta$ - $UO_3$ ,  $WO_3$  和  $Cu_3N$  (反  $ReO_3$  型) 等。而按八面体配位共顶点连接成扭曲的三维骨架的结构则有  $ScF_3$ ,  $MoF_3$ ,  $TaF_3$ ,  $NbO_2F$ ,  $TaO_2F$ ,  $TiOF_2$  以及  $Sc(OH)_3$ ,  $Io(OH)_3$  等。

## 2. $TiCl_3$ 的结构

$TiCl_3$  是工业上重要的催化剂之一,有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  等多种晶型。它们在结构上的共同点是 Ti 原子周围有六个 Cl 原子组成  $[TiCl_6]$  八面体配位。

$\beta$ - $TiCl_3$  以八面体共面连接成链型分子,分子按图 7.4.18(a) 所示的方式堆积成晶体。 $\beta$ - $TiCl_3$  属于六方晶系,  $a = 6.27 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.82 \text{ \AA}$ , 链型分子的链轴平行于  $c$  轴排列,分子的结构情况如图 7.4.18(b) 所示。

$\alpha$ - $TiCl_3$  和  $\gamma$ - $TiCl_3$  晶体具有相同的层型分子,在层型分子中,  $[TiCl_6]$  八面体共边连接,如图 7.4.19(a) 所示。层型分子内钛原

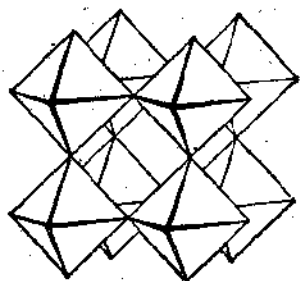


图 7.4.17  $ReO_3$  的结构

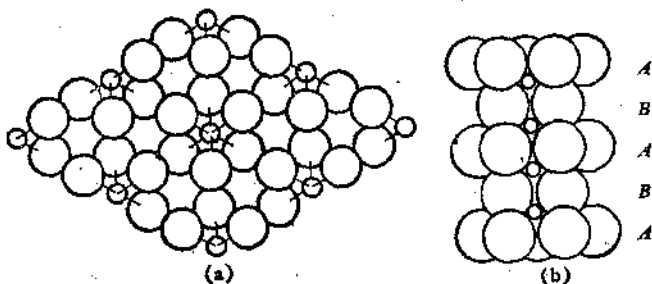


图 7.4.18  $\beta$ - $TiCl_3$  的结构

(a) 结构沿  $c$  轴的投影 (b) 链型分子的结构

子按六角形排列,中心空着一个八面体空隙,这样在每一层中, Ti 和 Cl 的原子数之比正好为 1:3.

将  $\text{TiCl}_3$  层型分子进行堆积时,由于相对位置不同,出现  $\alpha$  和  $\gamma$  两种型式.  $\alpha\text{-TiCl}_3$  中,氯原子按六方最密堆积方式,如图 7.4.19(b) 所示, $\gamma\text{-TiCl}_3$  则按立方最密堆积方式,如图 7.4.19(c) 所示.堆积时,钛原子和空隙交替地间隔着,重复的周期相当于三个层型分子.所以  $\alpha$ -和  $\gamma\text{-TiCl}_3$  的晶胞参数相当于  $\beta\text{-TiCl}_3$  的三倍.

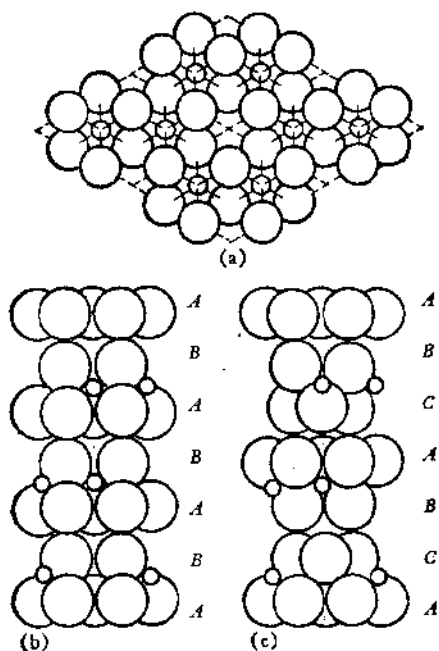


图 7.4.19  $\alpha\text{-TiCl}_3$  和  $\gamma\text{-TiCl}_3$  的结构

$\alpha\text{-TiCl}_3$  三方晶系  $a_H = 6.12 \text{ \AA}$ ,  $c_H = 17.50 \text{ \AA}$

$\gamma\text{-TiCl}_3$  三方晶系  $a_H = 6.14 \text{ \AA}$   $c_H = 17.40 \text{ \AA}$

$\delta\text{-TiCl}_3$  层型分子的结构与  $\alpha\text{-TiCl}_3$  和  $\gamma\text{-TiCl}_3$  相同,层型分子的堆积是无序的混合型式,相当于由  $\alpha$ -和  $\gamma\text{-TiCl}_3$  统计平均的结果.

结构型式和  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  相同的有  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{ScBr}_3$ ,  $\text{ScI}_3$ ,  $\text{YBr}_3$ ,  $\text{YI}_3$ ,  $\text{SmI}_3$ ,  $\text{GdBr}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{VI}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RhBr}_3$ ,  $\text{RhI}_3$ ,  $\text{LnBr}_3$ ,  $\text{LnI}_3$  (Ln 指 Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)。

结构型式和  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  相同的有  $\text{ZrI}_3$ ,  $\text{TiI}_3$ ,  $\text{ZrBr}_3$ ,  $\text{HfI}_3$  等。

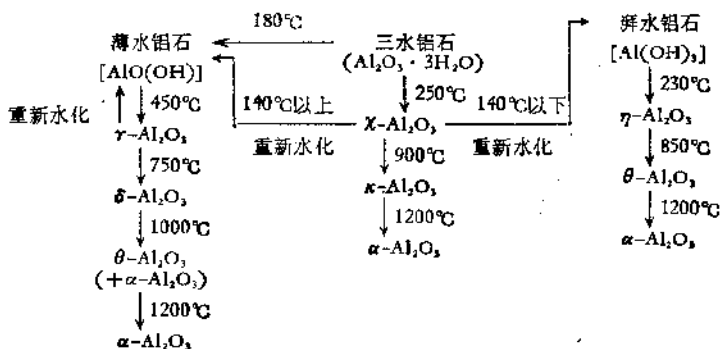
结构型式和  $\gamma$ - $\text{TiCl}_3$  相同的有  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{LnCl}_3$  (Ln 指 Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)。

#### 7.4.4 若干其它类型离子化合物的结构

##### 1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构

氧化铝在工农业生产上有着广泛的用途，它可以作陶瓷、磨料、药品、吸附剂、催化剂、催化剂载体、激光材料等。

氧化铝有多种晶形。用不同晶型的氢氧化铝，在不同的条件下脱水分解，灼烧，可得不同晶形的氧化铝。由于每个人的实验条件不同，所得结果也不尽相同，有些命名也比较混乱。它们之间大致可归纳如下：



各种氧化铝的结构通常都是基于  $\text{O}^{2-}$  作密堆积， $\text{Al}^{3+}$  处于该密堆积形成的八面体空隙和四面体空隙中。根据堆积方式的不同，大致可分三个系列。

(1)  $\alpha$  系列  $\text{O}^{2-}$  的密置层作  $ABAB\cdots$  堆积。属于这一系列的主要有  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}^{3+}$  全部为八面体配位。

(2)  $\beta$ 系列  $O^{2-}$  的密置层作  $ABACABAC\cdots$  或  $ABACCABA\cdots$  排列堆积。属于这一系列的主要有  $\beta$ -氧化铝、 $\chi$ - $Al_2O_3$  和  $\kappa$ - $Al_2O_3$ 。 $\beta$ -氧化铝不是  $Al_2O_3$  的一种晶型，而是  $Al_2O_3$  与碱金属、碱土金属氧化物组成的化合物，将在 9.4 节中讨论。 $\kappa$ - $Al_2O_3$  属于六方晶系， $a = 6.71 \text{ \AA}$ ， $c = 17.86 \text{ \AA}$ 。 $\chi$ - $Al_2O_3$  属于三方晶系，六方晶胞参数为  $a_H = 5.56 \text{ \AA}$ ， $c_H = 13.44 \text{ \AA}$ ，沿  $c$  轴  $O^{2-}$  密置层作无序堆积。

(3)  $\gamma$ 系列  $O^{2-}$  的密置层作  $ABCABC\cdots$  排列堆积。其特点为  $Al^{3+}$  填在  $O^{2-}$  堆积的四面体和八面体空隙中，由于分布不同，形成多种晶型。 $\gamma$ - $Al_2O_3$  属于立方晶系尖晶石型结构，将在 7.6 节中讨论。

$\eta$ - $Al_2O_3$  基本上和  $\gamma$ - $Al_2O_3$  相同，只是无序方式有一定差异。 $\delta$ - $Al_2O_3$  为四方晶系，是尖晶石型的超结构。 $\theta$ - $Al_2O_3$  与  $\beta$ - $Ga_2O_3$  结构相同。

$\alpha$ - $Al_2O_3$  俗称刚玉，属于三方晶系，三方晶胞参数为  $a = 5.12 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 55^\circ 17'$ ，按六方晶胞参数为  $a_H = 4.76 \text{ \AA}$ ， $c_H = 13.00 \text{ \AA}$ ，其结构可近似地看成  $O^{2-}$  作六方密堆积  $ABAB\cdots$ ，而  $Al^{3+}$  按组成比只能填满为数  $2/3$  的八面体空隙。用两个  $Al^{3+}$  占用三种位置，排列组合可有三种方式。将这三种方式排列的  $Al^{3+}$  离子层分别用  $c'$ ， $c''$ ， $c'''$  表示依次插入到  $AB$  或  $BA$  的氧密置层中，则结构在  $c_H$  轴上排列的方式可用下列符号表示：

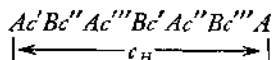


图 7.4.20 表示出结构在  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  面上的投影，原子在投影面上的相对高度用数字表示。在一定意义上说，这一结构是很复杂的，因为  $[AlO_6]$  八面体连接时既有共顶角、共棱、又有共面等方式。

## 2. $La_2O_3$ 的结构

$La_2O_3$  及一些稀土氧化物结构属于三方晶系， $D_{3d}$  点群。经中子衍射等实验测定原子位置，得到  $La^{3+}$  的配位情况， $La^{3+}$  为七配位， $La-O$  距离有三个为  $2.38 \text{ \AA}$ ，一个为  $2.45 \text{ \AA}$ ，三个为  $2.72 \text{ \AA}$ ，

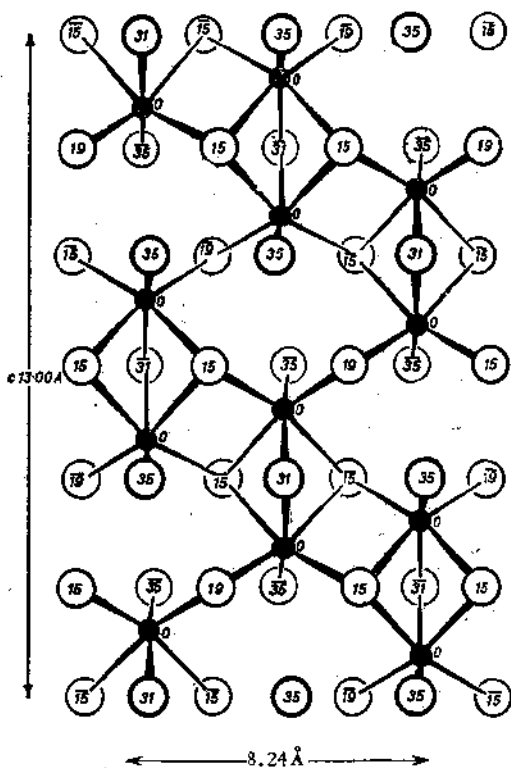


图 7.4.20  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构在  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  面上的投影  
大球代表  $\text{O}^{2-}$  小黑球代表  $\text{Al}^{3+}$

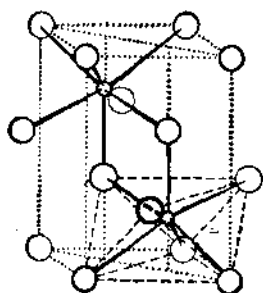
其结构示于图 7.4.21 中。由图可见,  $\text{La}^{3+}$  周围除有六个氧原子按八面体配位外, 尚在一个八面体外加上一个氧原子, 形成七配位的单加冠八面体结构。

$\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Am}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cm}_2\text{O}_3$  等结构属于这种型式。

### 3. $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 的结构

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  的结构可从  $\text{CaF}_2$  的结构出发来了解。在  $\text{CaF}_2$  晶体中,  $\text{F}^-$  作简单立方堆积,  $\text{Ca}^{2+}$  填在立方体空隙中。  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  结

构可看作  $Mn_2O_3 \cdot \square$ ,  $O^{2-}$  离子和空穴  $\square$  一起按简单立方堆积,  $Mn^{3+}$  填在立方体空隙中. 图 7.4.22 左边示出  $CaF_2$  的结构, 右边示出  $Mn_2O_3$  的结构. 在  $Mn_2O_3$  结构用虚线表示的圆圈为空穴, 由于空穴的存在,  $Mn^{3+}$  的  $O^{2-}$  配位数不是 8, 而是 6, 即在立方体的八个配位基础上减去两个  $O^{2-}$ .



○ ○  $La$   
图 7.4.21  $La_2O_3$  的结构

减少的方式有两种: 一种是通过立方体中心的对角线位置的顶角上缺少两个  $O^{2-}$ , 晶胞中有  $1/4$  的  $Mn^{3+}$  属于这种配位; 另一种是通过立方体的一个面的对角线位置的顶角上缺少两个  $O^{2-}$ , 有  $3/4$  的  $Mn^{3+}$  属于这种配位. 这两种配位都可看作变形的八面体. 在  $CaF_2$  的立方体配位中, 每个立方体共用 12 个边连接成骨架. 在  $Mn_2O_3$  中, 立方体缺少两个顶点成为变形八面体, 这些八面体共用六个边连接成三维晶体, 晶体的结构属于立方晶系.

若干镧系和铈系元素的三价氧化物的结构和  $Mn_2O_3$  相同, 这些金属为 Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; Pu, Am, Cm 以及 Sc, Y, Fe ( $\beta-Fe_2O_3$ ), In, Tl 等.

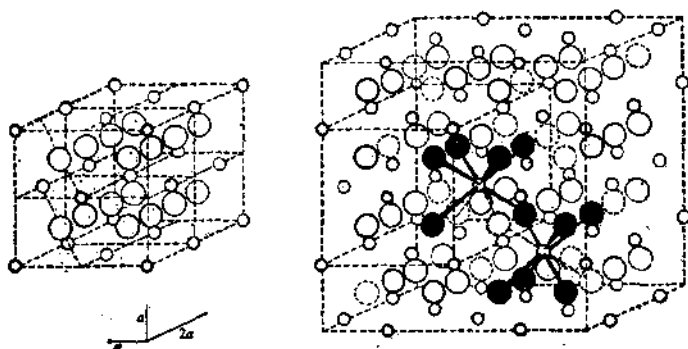


图 7.4.22  $\alpha-Mn_2O_3$  的结构



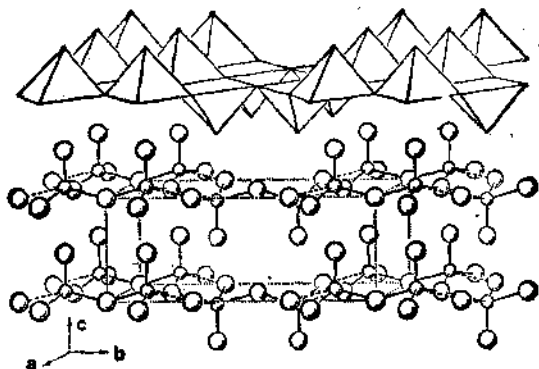


图 7.4.23  $V_2O_5$  的结构

#### 4. $V_2O_5$ 的结构

$V_2O_5$  是工业上重要的催化剂,属于正交晶系,在晶体中, V 由五个氧原子配位,呈不规则的四方锥形, V—O 距离有一个为  $1.59 \text{ \AA}$ , 一个为  $1.78 \text{ \AA}$ , 两个为  $1.88 \text{ \AA}$ , 一个为  $2.02 \text{ \AA}$ .  $[VO_3]$  四方锥共边连接成链, 在链中四方锥顶点上下交替排列. 这些链再共顶点连接成层, 如图 7.4.23 所示. 层和层之间依靠较弱的 V—O 键结合, 层间 V—O 距离最短为  $2.8 \text{ \AA}$ . 如果算上这个结合力很弱的配位 O 原子, 则 V 原子周围有六个氧原子, 呈变形的八面体.

## 7.5 有限络合离子的结构

在离子晶体中,结构的组成者是离子.离子有简单离子和络合离子两种,简单离子通常是指只由一个原子组成,它们基本上是一个球形的离子.由于质子本身很小,加上离子的热运动,当  $O^{2-}$  与质子结合形成  $OH^-$  离子时,形状改变很少,所以可把  $OH^-$ ,  $SH^-$ ,  $NH_4^+$  等仍看作球形的简单离子,而不算络合离子.络合离子是指由几个原子组成的带电的原子团,它们一般偏离球形,络合离子一般能从一个化合物作为一个整体转移到另一个化合物中.在溶

液中络合离子也能整体存在。

由于离子晶体的点阵结构与正、负离子的数目、相对大小、形状、荷电量以及极化性能等有关。在讨论多元化合物的晶体结构时，首先应了解络合离子的结构。已知络合负离子的数量要比正离子多，所以本节重点是讨论络合负离子的结构。

在络合离子中，中心原子与周围配位原子间的化学键性质和

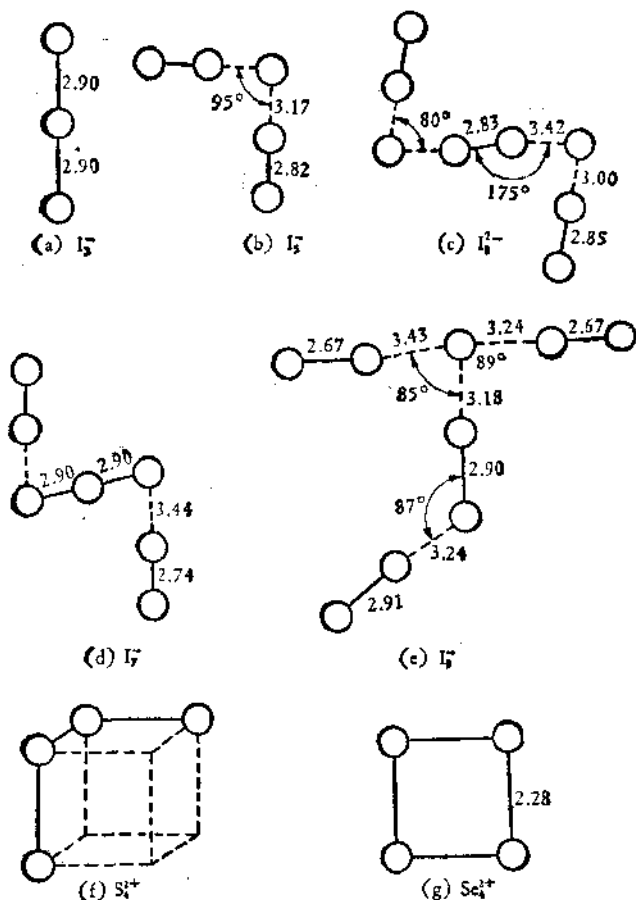


图 7.5.1 若干无核络合离子的形状

结构问题已在第二和第三章中讨论过,它们都带有共价键的成分。如果中心原子与配位体单纯地依靠静电引力结合在一起,则不能算络合离子,例如在尖晶石  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$  中,虽然存在  $[\text{MgO}_4]$  四面体,但是由于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  间并没有明显的共价键成分,也不能作为  $[\text{MgO}_4]$  基团整体地转移到另一化合物中,故不能算作络合离子。

### 7.5.1 无核和单核络合离子的结构

重要的无核和单核络合离子的结构列于表 7.5.1 和表 7.5.2 中,若干无核络合离子的形状示于图 7.5.1 中。

表 7.5.1 无核有限离子的结构<sup>[10]</sup>

通式	离子	形状	键长 (Å) 和键角
$X_2$	$\text{Cl}_2^-$	直线形	1.19
	$\text{O}_2^-$	直线形	1.28
	$\text{O}_2^{2-}$	直线形	1.49
	$\text{HF}_2^-$	直线形	2.27
	$\text{S}_2^-$	直线形	2.13
	$\text{O}_2^+$	直线形	1.123
$X_3$	$\text{N}_3^-$	直线形	1.18
	$\text{Br}_3^-$	直线形	2.54 (平均)
	$\text{I}_3^-$	直线形	2.92 (平均)
	$\text{S}_3^-$	弯曲形	2.15, 103°
$X_4$	$\text{S}_4^-$	螺旋形	2.03, 2.07, 70° 和 105°
	$\text{S}_4^+$	平面正方形	2.04
	$\text{Se}_4^+$	平面正方形	2.28
	$\text{Te}_4^+$	平面正方形	2.67
$X_5$	$\text{I}_5^-$	弯曲形	2.81 和 3.17, 95° 和 175°
$X_6$	$\text{S}_6^-$	螺旋形	2.02 和 2.11 (交替), 106° 和 110°
$X_8$	$\text{I}_8^-$	Z 形	2.83, 2.86, 3.00, 3.42, 80°, 175°, 177°
XY	$\text{CN}^-$	直线形	1.15
XYZ	$\text{HBr}^-$	直线形	I—I 2.78    I—Br 2.91
	$\text{ClBr}^-$	直线形	I—Cl 2.51    I—Br 2.91
	$\text{NCO}^-$	直线形	N—C 1.20    C—O 1.18
	$\text{SCN}^-$	直线形	S—C 1.69    C—N 1.15
	$\text{SeCN}^-$	直线形	Se—C 1.83    C—N 1.12

表 7.5.2 单核有限离子的结构<sup>[10]</sup>

通 式	离 子	形 状	键长(Å)和键角
BX <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	弯曲形	1.236, 115°
	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	直线形	1.10
	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	弯曲形	1.57, 111°
	ICl <sub>2</sub>	直线形	2.55(或 2.47 和 2.69)
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	直线形	1.76
	AmO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	直线形	1.93
BX <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	平面三角形	B—O 1.35
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	平面三角形	C—O 1.29
	CS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	平面三角形	C—S 1.71
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	平面三角形	N—O 1.24
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	三角锥形	S—O 1.43
	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	三角锥形	Se—O 1.76
	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	Cl—O 1.48 ∠O—Cl—O 106°
	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	Br—O 1.64 ∠O—Cl—O 106°
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	I—O 1.82 ∠O—I—O 99°
	SbS <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	三角锥形	Sb—S 2.45
BX <sub>4</sub>	BeF <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Be—F 1.61
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	四面体形	B—F 1.40
	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	四面体形	Al—Cl 2.13
	CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	平面正方形	Cu—Cl 2.22
	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	平面正方形	Au—Cl 2.30
	KCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	平面正方形	I—Cl 2.34
	BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	平面正方形	Br—F 1.89
	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	平面正方形	Au—Br 2.57
	CoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	平面正方形	Co—Cl 2.34
	PdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	平面正方形	Pd—Cl 2.30
	PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	平面正方形	Pt—Cl 2.32
	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	四面体形	Si—O 1.61
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	四面体形	P—O 1.535
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	S—O 1.49
	SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Se—O 1.65
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Cr—O 1.65
	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Mo—O 1.83
	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	四面体形	V—O 1.86
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	四面体形	As—O 1.75	
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Mn—O 1.59	

表 7.5.2 (续)

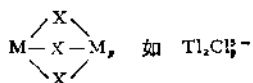
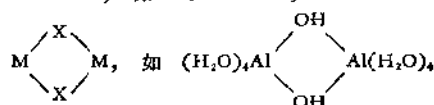
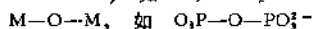
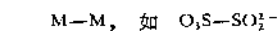
通 式	离 子	形 状	键 长 (Å) 和 键 角
BXY <sub>3</sub>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	四面体形	I—O 1.79
	RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	四面体形	Ru—O 1.79
	SbS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	四面体形	Sb—S 2.39
	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	变形四面体	W—O 1.78
	CrFO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	Cr—O 1.53, Cr—F 1.53
	BOF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	B—O 1.43, B—F 1.43
	CrOCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	Cr—O 1.53 Cr—Cl 2.16
	SO <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	三角锥形	S—O 1.44 S—N 1.75
BX <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	三角锥形	P—O 1.51, P—N 1.78
	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	三角锥形	S—O 1.48, S—S 1.97
	SbF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	四角锥形	Sb—F 2.00 和 2.04
	SbCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	四角锥形	Sb—Cl 2.36 和 2.62
BX <sub>4</sub>	TeF <sub>5</sub> <sup>-</sup>	四角锥形	Te—F 1.85 和 1.96
	XeF <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	四角锥形	Xe—F 1.81 和 1.88
	AlF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	四面体形	Al—F 1.81
	SiF <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Si—F 1.71
	GeF <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Ge—F 1.77
	SnCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sn—Cl 2.30
	GeCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Ge—Cl 2.35
	Ge(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Ge—O 1.96
	SnBr <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sn—Br 2.61
	SnI <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sn—I 2.73
	PbCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Pb—Cl 2.49
	TiF <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Ti—F 1.91
	TiCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Ti—Cl 2.35
	ZrCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Zr—Cl 2.45
	PF <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	P—F 1.73
	AsF <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	As—F 1.85
SbF <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sb—F 1.95	
SbCl <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sb—Cl 2.47	
Sb(OH) <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Sb—OH 1.97	
BiCl <sub>5</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Bi—Cl 2.52	
SeCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Se—Cl 2.41	
SeBr <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Se—Br 2.54	
TeCl <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Te—Cl 2.51	
TeBr <sub>4</sub> <sup>0</sup>	四面体形	Te—Br 2.62	

表 7.5.2 (续)

通式	离子	形状	键长(Å)和键角
	$\text{PoCl}_4^-$	八面体形	Po—Cl 2.38
	$\text{PoBr}_4^-$	八面体形	Po—Br 2.61
	$\text{IO}_4^-$	八面体形	I—O 1.85
	$\text{TeO}_4^-$	八面体形	Te—O 1.92
	$\text{ReCl}_4^-$	八面体形	Re—Cl 2.37
	$\text{ReBr}_4^-$	八面体形	Re—Br 2.50
	$\text{FeF}_4^-$	八面体形	Fe—F 2.03
	$\text{FeCl}_4^-$	八面体形	Fe—Cl 2.30
	$\text{RhCl}_4^-$	八面体形	Rh—Cl 2.50
	$\text{PdF}_4^-$	八面体形	Pd—F 1.89
	$\text{OsCl}_4^-$	八面体形	Os—Cl 2.36
	$\text{OsBr}_4^-$	八面体形	Os—Br 2.51
	$\text{IrCl}_4^-$	八面体形	Ir—Cl 2.47
	$\text{PtF}_4^-$	八面体形	Pt—F 1.91
	$\text{PtCl}_4^-$	八面体形	Pt—Cl 2.30
	$\text{Pt}(\text{OH})_4^-$	八面体形	Pt—OH 1.96
	$\text{PuCl}_4^-$	八面体形	Pu—Cl 2.62
$\text{BX}_n$	$\text{UF}_7$	五角双锥形	U—F 1.76 和 2.24
$\text{BX}_n\text{Y}_m$	$\text{UO}_2\text{F}_2^-$	五角双锥形	U—F 2.24, U—O 1.76
$\text{BX}_n$	$\text{TaF}_7$	反四方棱柱形	Ta—F 1.97
	$\text{CrO}_2^-$	十二面体形	Cr—O 1.85 和 1.94, O—O 1.41

## 7.5.2 多核有限络合离子的结构

简单离子可通过聚合或缩合形成多核络合离子,中心原子M之间的结合型式有直接连接的,或由 $\text{MX}_n$ 配位多面体共顶点、共棱或共面连接形成的:



中心原子M的数目有多有少,结构型式多种多样。表 7.5.3 列出若干多核络合离子的结构情况。

表 7.5.3 若干多核有限离子的结构<sup>[10]</sup>

通式	离子	形 状	键长 (Å) 和 键角
$B_2X_4$	$S_2O_4^{2-}$	双三角形(不在一平面上)	S—S 2.389, S—O 1.498
$B_2X_4$	$S_2O_5^{2-}$	不对称	S—S 2.17, S—O 1.45, 1.50
$B_3X_6$	$S_3O_6^{2-}$	三角双锥形	S—S 2.08, S—O 1.50, $\angle O-S-O$ 109.4°
$B_3X_7$	$P_3O_7^{4-}$	双四面体形	P—O 1.47 和 1.63, $\angle P-O-P$ 134°
	$Si_3O_7^{4-}$	双四面体形	Si—O 1.61 和 1.72 $\angle Si-O-Si$ 133°
	$Cr_3O_7^{4-}$	双四面体形	Cr—O 1.63(端)1.79(桥), $\angle Cr-O-Cr$ 126°
$B_2X_8$	$Tl_2Cl_4$	双八面体共面连接	Tl—Cl 2.54 和 2.66
$B_3X_6$	$B_3O_3^{3-}$	平面六元环	B—O 1.36
$B_3X_6$	$S_3O_3^{2-}$	链形	S—O 1.41, S—S 2.02 和 2.13
$B_3X_6$	$S_3O_4^{2-}$	链形	S—O 1.43, S—S 2.04 和 2.14
$B_4X_{12}$	$P_4O_{12}^{4-}$	环状	P—O 1.49 和 1.61 (环中)
$B_4X_{12}$	$Si_4O_{12}^{4-}$	环状	Si—O 1.61

### 7.5.3 同多酸和杂多酸的结构

$V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$  等常以八面体配位聚合成同多酸或杂多酸离子。这些络合负离子在一定条件下具有固定的分子量和结构。

在碱性溶液中,  $VO_4^{3-}$  为四面体形的离子;降低溶液的 pH 值,引起二聚和三聚;在酸性溶液中,能形成八面体配位的十聚的  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ 。对于钼酸盐, pH 高于 10 时,存在  $[MoO_4]^{2-}$ ;当 pH 低至 6—8 时,则生成  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ;当 pH 降低到 1.5—2.9 时,则形成  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ 。其它的聚合离子有  $[Nb_6O_{19}]^{3-}$ ,  $[Ta_6O_{19}]^{3-}$ ,  $[HW_6O_{21}]^{5-}$  等,这些离子中金属原子常为八面体配位。图 7.5.2 示出  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ ,  $[Nb_6O_{19}]^{3-}$ ,  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ ,  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  等离子的结构。

在有磷酸盐、砷酸盐、硅酸盐等杂离子存在时,尚可共聚成具有固定组成的杂多酸。例如  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ,  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ ,  $[M^{III}Mo_6O_{24}]^{9-}$  ( $M^{III} = Al, Cr, Fe, Co, Rh, Ga$  等),  $[M^{IV}Mo_9O_{32}]^{6-}$

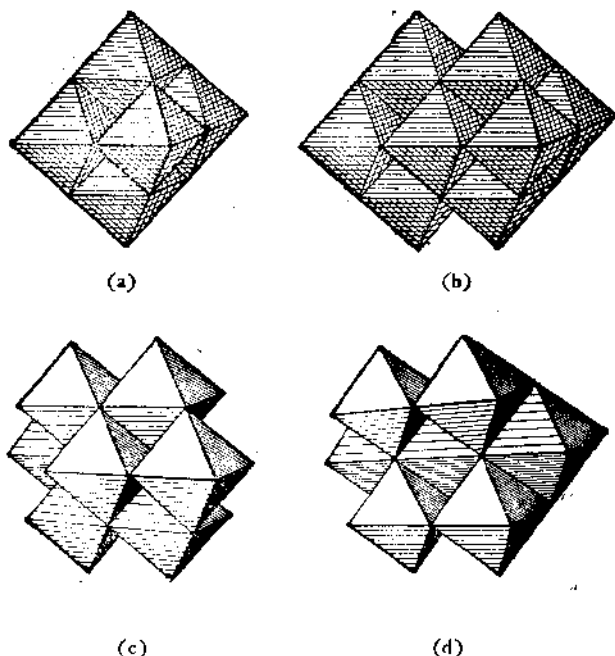


图 7.5.2 几种同多酸络合离子的结构

(a)  $[\text{Nb}_5\text{O}_{15}]^{5-}$  (b)  $[\text{V}_{10}\text{O}_{34}]^{4-}$  (c)  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$  (d)  $[\text{Mo}_9\text{O}_{26}]^{4-}$

( $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Mn}, \text{Ni}$  等). 这些杂离子不仅包括能形成含氧酸盐的 B, Al, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Se, Te, I 等元素, 而且可以是过渡金属, 如 Ti, Zr, Ce, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Os, Ir, Pt, 这些过渡金属通常和氧原子配位. 对于 Mo, W 的杂多酸, 杂原子与钼原子和钨原子的比例主要有:

- 1:12 如  $\text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}$
- 1:9 如  $\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{3+}$
- 1:6 如  $\text{Te}^{6+}, \text{I}^{7+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Se}^{4+}, \text{P}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{P}^{5+}$

在 Mo, W 的杂多酸中, 杂离子可以以四面体配位、八面体配位或二十面体配位(配位数为 12)存在于杂多酸的络合离子中.



1. 杂离子以四面体配位存在的, 主要有  $[MW_{12}O_{40}]^{n-}$ , 其中常见的M是P, 也可以是B, Al, Si, As, Fe 或 Cu, Co 等,  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  离子由 12 个  $WO_6$  八面体共边连接组成, 在这一结构中, 每三个  $WO_6$  八面体共边连接, 有一公共点, 如图 7.5.3(a)所示, 这些八面体进一步沿四面体的四个顶点的方向靠近, 通过顶点连接起来, 三个八面体连接的公共点上的氧原子即为  $PO_4$  四面体顶点上的氧原子. 图 7.5.3(b) 示出  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  络合离子的结构. 若将含有  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  络合离子的溶液长时间放置, 将会进一步转变为更复杂的络合离子, 现在已知其组成和结构的有  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ . 图 7.5.3(c) 示出这一络合离子的结构.

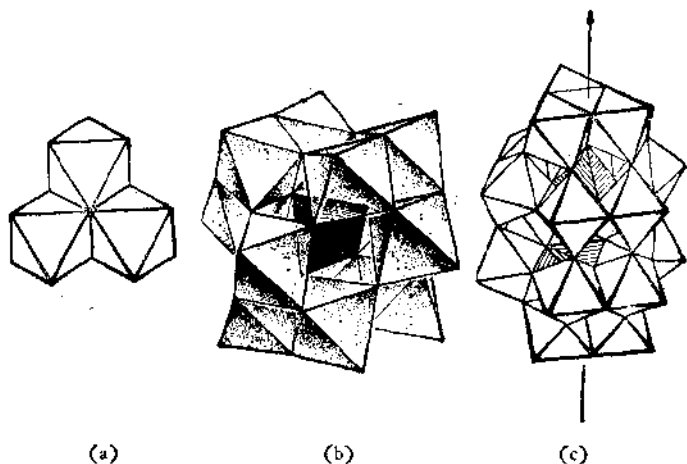


图 7.5.3 钨杂多酸的结构

(a) 三个八面体共边连成一公共点 (b)  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  (c)  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$

2. 杂离子以八面体配位形式存在的有  $TeMo_6O_{24}^{2-}$ ,  $CrMo_6O_{24}^{2-}$ ,  $MnMo_6O_{24}^{2-}$ ,  $MnNb_{12}O_{38}^{2-}$ ,  $Co_2Mo_{10}O_{38}^{4-}$  等, 图 7.5.4 示出这些络合离子的结构.

3. 杂离子以二十面配位形式存在的有  $CeMo_{12}O_{42}^{4-}$ , 这个络合离子由 12 个  $MoO_6$  八面体连接而成, 其结构可看作先由两个  $MoO_6$  八面体共面连接, 如图 7.5.5(a) 所示. 六个这种共面连接

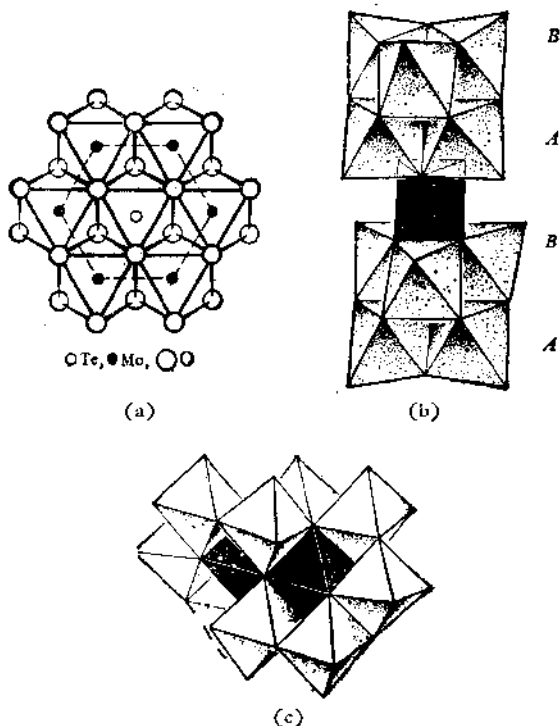


图 7.5.4 钨和钼杂多酸的结构

(a)  $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$  (b)  $[\text{MnNb}_7\text{O}_{14}]^{12-}$  (c)  $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}]^{4-}$

的八面体进一步共顶点连接成图 7.5.5(b) 所示的形状。在这个络合离子的中心为  $\text{Ce}^{4+}$  离子，它处在配位数为 12 的二十面配位体中(由图可以看出除了两个共面的八面体每个均提供一个面外，另外还有由这些八面体连接后出现的八个面，共计二十个面) $\text{Ce}-\text{O}$  距离约为  $2.50 \text{ \AA}$ ，与  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$  中  $\text{Ce}-\text{O}$  的距离相同。

$\text{AlCl}_3$  的水溶液呈酸性， $\text{Al}^{3+}$  以水合离子  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  形式存在。当在该水溶液中加入碱时，可得水解的羟基铝溶液。当  $\frac{\text{OH}}{\text{Al}}=1$  时，平均形成二聚离子  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{+}$ 。当  $\frac{\text{OH}}{\text{Al}}=2$  时形成

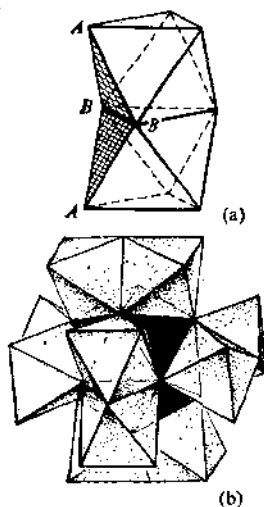


图 7.5.5  $[\text{H}_4\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$  的结构

(a) 两个  $\text{MoO}_4$  共面连接

(b)  $[\text{H}_4\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{2-}$

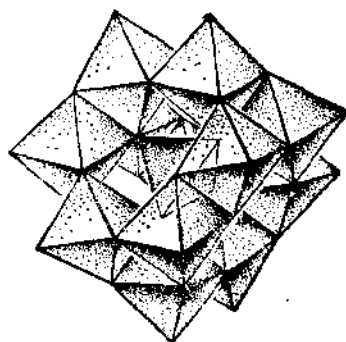


图 7.5.6  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$

的结构

表 7.5.4 若干同多酸和杂多酸络合离子的结构

离 子	离子配位和连接方式 <sup>1)</sup>
$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{3-}$	八面体共边连接
$\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{3-}$	八面体共边连接
$\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{3-}$	八面体共边连接
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	八面体共边连接
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	八面体共边连接
$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	一个 Al 四面体配位, 其余八面体配位
$\text{TeMo}_9\text{O}_{34}^{4-}$	Te 八面体配位
$\text{CrMo}_9\text{O}_{34}^{4-}$	Cr 八面体配位
$\text{MnMo}_9\text{O}_{34}^{4-}$	Mn 八面体配位
$\text{MnNb}_5\text{O}_{33}^{3-}$	Mn 八面体配位
$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	P 四面体配位, 其余八面体配位
$\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	P 四面体配位, 其余八面体配位
$\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}^{3-}$	Ce 二十面体配位(配位数 12), 八面体共面连接
$\text{Co}_7\text{Mo}_{10}\text{O}_{39}^{3-}$	Co 八面体配位
$\text{P}_2\text{W}_{11}\text{O}_{42}^{7-}$	P 四面体配位, 其余八面体配位

1) 四面体均共顶点连接。

六聚离子  $[Al_6(OH)_4(H_2O)_4]^{4+}$ 。当  $\frac{OH}{Al} = 2.5$  时，形成聚合度为 13 的离子  $[Al_{13}O_4(OH)_2(H_2O)_2]^{7+}$ ，在该离子中有 12 个 Al 呈  $[AlO_6]$  八面体配位，一个 Al 呈  $[AlO_4]$  四面体配位。12 个  $AlO_6$  八面体共边连接，其中每三个八面体共边连接（如图 7.5.3(a) 所示），有一公共点，该公共点即为中心的  $AlO_4$  四面体角顶上的氧原子。这些八面体再互相共边连接成六元环，其结构如图 7.5.6 所示。当  $\frac{OH}{Al} > 2.5$  时，聚合度会迅速随着碱性的增加而加大。

表 7.5.4 列出若干同多酸和杂多酸络合离子的结构情况。

## 7.6 若干多元化合物的结构

多元化合物由于组成比二元化合物复杂，结构型式比较多样，已经积累大量的结构数据。关于这些化合物的结构，除有些类型如酸、碱、水合物、硅酸盐、硼酸盐等将在后面专门讨论外，本节拟选择一些典型，从不同的角度对结构加以讨论。

### 7.6.1 结构可归为密堆积的多元化合物

多元化合物的结构常常可在二元化合物的堆积结构的基础上了解。例如图 7.6.1(a) 中示出  $\alpha-Al_2O_3$  的结构，图中氧原子作

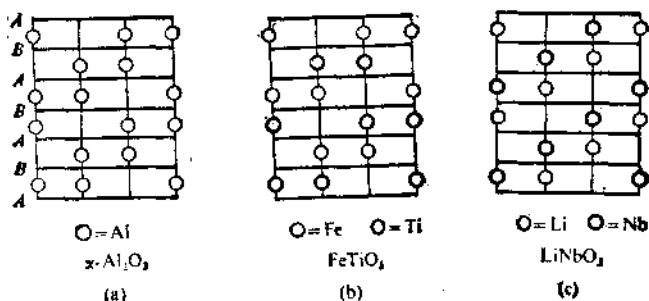


图 7.6.1 几种  $MM'O_3$  型化合物的结构

六方最密堆积 ( $ABAB\cdots$ ) 排列,  $Al^{3+}$  按一定规律填在八面体空隙中 (可参考图 7.4.20 来理解).  $FeTiO_3$  和  $LiNbO_3$  的结构与  $\alpha-Al_2O_3$  相似, 只要将  $Al^{3+}$  的位置, 按一定次序换成  $Fe^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  或  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ . 图 7.6.1(b) 和 (c) 即为  $FeTiO_3$  和  $LiNbO_3$  的结构示意图.

$M_xM'_yX_{3x}$  型多元化合物的结构, 可从  $MX_3$  的密置层的结构出发, 进行堆积, 在适当的位置上填入正离子  $M'$ , 即可表达出

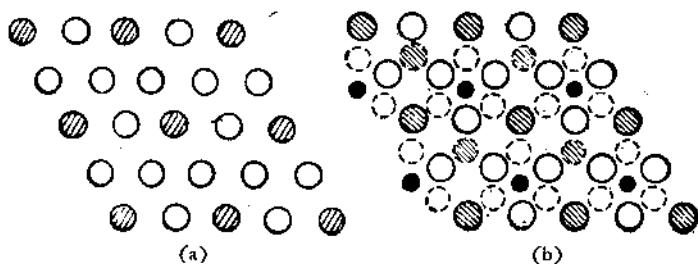


图 7.6.2 (a)  $MX_3$  密置层 (有阴影的为  $M$ , 其余为  $X$ )  
(b) 两个  $MX_3$  密置层堆积时形成  $X_6$  八面体空隙 (用  $\bullet$  表示)

表 7.6.1 若干  $M_xM'_yX_{3x}$  型化合物的结构<sup>1)</sup>

MX <sub>3</sub> 密置层的 堆积次序	被 M' 占据的 X <sub>6</sub> 八面体空隙的分数		
	全 部 (MM'X <sub>3</sub> )	2/3 (M <sub>2</sub> M'X <sub>3</sub> )	1/2 (M <sub>2</sub> M'X <sub>3</sub> )
AB...	$\left. \begin{array}{l} CsNiCl_3 \\ BaNiO_3 \\ CsCuCl_3 \end{array} \right\} (a)$	$[Cs_2Ti_2Cl_6] (g)$	$\left. \begin{array}{l} K_2GeF_6 \\ Cs_2PuCl_6 \end{array} \right\} (j)$
ABC...	$\left. \begin{array}{l} \text{立方 } BaTiO_3 \\ RbCaF_3 \end{array} \right\} (b)$ 低温 $K_2LiAlF_6 (e)$	$Cs_3As_2Cl_6 (h)$	$K_2PtCl_6 (k)$
ABAC...	高温 $BaMnO_3 (c)$	—	$K_2MnF_6 (l)$
ABCACB...	$\left. \begin{array}{l} \text{六方 } BaTiO_3 \\ CsMnF_6 \end{array} \right\} (d)$ 高温 $K_2LiAlF_6 (f)$	$K_3W_2Cl_6 (i)$	— (m)

1) 表内化合物后面括号 (a) — (m) 表示对应于图 7.6.3 中的编号,  $[Cs_2Ti_2Cl_6]$  表示和这种结构有关, 但分布比较均匀.

$M_xM'_yX_{3z}$  型多元化合物的结构。

若将M(用⊙表示)和X(用○表示)混合堆积成  $MX_3$  密置层, 为使M原子不相接触, 在卤化物和氧化物中,  $MX_3$  的密置层结构只有一种, 如图 7.6.2(a) 所示。将这种  $MX_3$  的密置层进行堆积, 并使M不相接触, 能在层间形成  $X_6$  的八面体空隙, 如图 7.6.2(b) 中所示, 实线球表示上面一层, 虚线球表示下面一层。可以计算出, 在这种密堆积结构中,  $X_6$  八面体空隙数目与M的数目相同。若这些位置被另一种金属原子  $M'$  所占据, 为了保持电中性, 有的全部被占据, 有的部分被占据, 则各种  $M_xM'_yX_{3z}$  型化合物的结构, 就可根据  $M'$  所占据的分数和位置来描述。表 7.6.1 示出  $M_xM'_yX_{3z}$  型化合物的结构情况, 而相应的结构示意图于图 7.6.3 中。

图 7.6.3 (甲) 表示  $MX_3$  层排列的相对位置 A, B, C, 以及处在层 AB, BC 和 CA 之间  $M'$  原子位置的示意图。在图中用

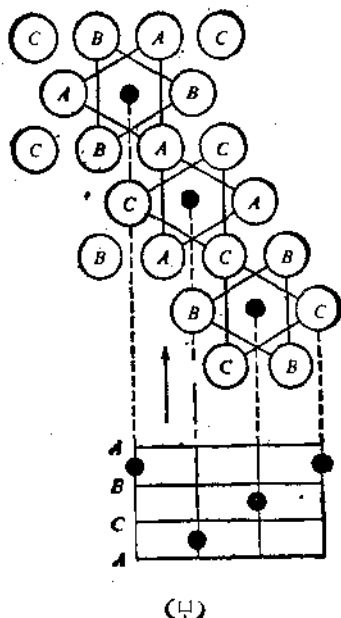
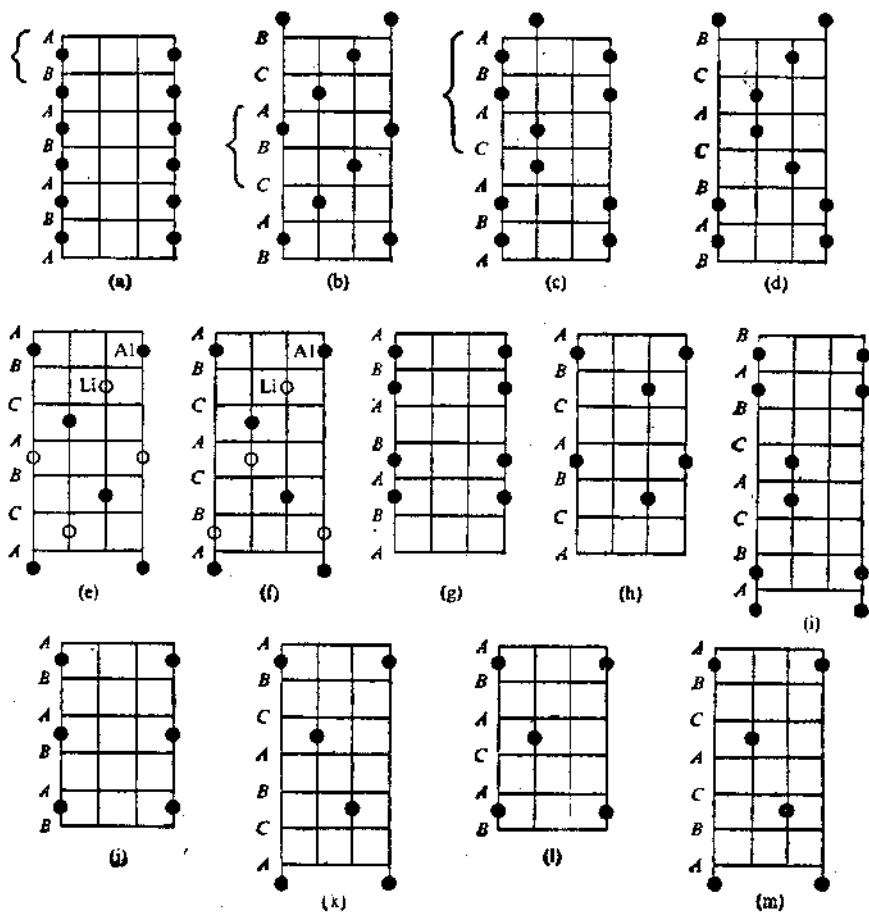


图 7.6.3  $M_xM'_yX_{3z}$



(乙)

型化合物的结构

●表示  $M'$  的位置。围绕  $M'$ (●) 的六个配位均为 X 原子, 所以叫做  $X_6$  空隙。各种  $M_rM'_rX_{3r}$  型化合物的结构示意图于图 7.6.3(a) — (m) 中。表中所列的结构有的在后面还将从另外角度加以描述, 如  $BaTiO_3$  和  $K_2PtCl_6$  等。

## 7.6.2 结构可归为二元型式的多元化合物

许多结构复杂的多元化合物, 可按其组成将络合离子团看作一个整体, 再了解它们相互间的排列关系, 或将多元化合物看作二元化合物的一些有序空缺的结构, 因而可在二元化合物的几种简单结构型式的基础上, 了解多元化合物的结构。

### 1. 由 NaCl 型和 CsCl 型衍生的一些多元化合物的结构

有些多元化合物的结构可近似地看作 NaCl 型或 CsCl 型。在高温下, 有些络合离子自由转动, 从而可看作球形离子。例如  $NH_4^+$  的自由转动大约在 230K 左右就开始, 因此, 在常温下,  $NH_4^+$  相当于一个半径为  $1.46 \text{ \AA}$  的球形离子。除  $NH_4F$  外,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$  分别在  $184.3^\circ\text{C}$ ,  $137.8^\circ\text{C}$ ,  $-17.6^\circ\text{C}$  以上均为 NaCl 型结构, 在此温度以下为 CsCl 型结构。

$KBF_4$  和  $NH_4BF_4$  的高温变体也因  $BF_4^-$  自由转动, 结构属于 NaCl 型。

在室温下,  $NaCN$  中的  $CN^-$  能自由转动, 结构属于 NaCl 型, 且可与 NaCl 形成一完整系列的混晶体。KSH 和 KCN 的高温结构型式也因离子转动, 具有 NaCl 型的结构。

有些络合离子的对称性较高, 正、负离子的堆积和 NaCl 型或 CsCl 型相同。例如  $[Co(NH_3)_6][TeCl_6]$  晶体以及  $NaSbF_6$ ,  $CsPF_6$  具有和 NaCl 相同的对称性, 结构可归于 NaCl 型。有些低对称的离子因无序或转动提高对称性, 可归于 NaCl 型和 CsCl 型的结构。  $KSbF_6$ ,  $AgNbF_6$  以及  $[Ni(H_2O)_6]SnCl_6$  等化合物, 其正、负离子的堆积和 CsCl 结构相似。

有些化合物的晶体结构中, 有序空缺或无序置换, 其结构可归为 NaCl 型或 CsCl 型来理解。



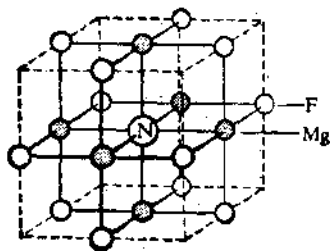


图 7.6.4  $Mg_3NF_3$  的结构

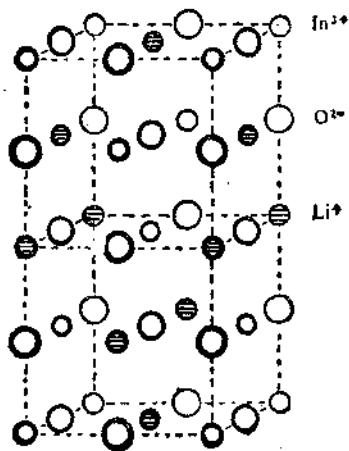


图 7.6.5  $LiInO_2$  结构的

$Mg_3NF_3$  的结构可看作  $NaCl$  型结构中,正离子位置上有  $1/4$  的空缺,它的结构示于图 7.6.4 中。

$LiFeO_2$ ,  $Na_2SnO_3$ ,  $Li_3TaO_4$  等的高温晶型中,正离子无序地互相置换,每一正离子位置分别相当于  $(Li_{1/2}, Fe_{1/2})$ , 或  $(Na_{2/3}, Sn_{1/3})$ , 或  $(Li_{3/4}, Ta_{1/4})$ , 整个结构依然保持  $NaCl$  型结构的对称性。

$LiInO_2$  等的有序结构,可从  $NaCl$  型结构出发来了解,图 7.6.5 示出  $LiInO_2$  的结构。

## 2. 由 $CaF_2$ 型衍生的一些多元化合物的结构

若干多元氟化物、氧化物和氟氧化物的结构,和  $CaF_2$  型的结构密切相关。它们的正、负离子数之比为  $2:1$ , 正离子可以有序排列也可以无序排列,负离子 ( $F^-$  和  $O^{2-}$ ) 也可有序或无序排列。

高温晶型的  $NaYF_4$  和  $K_2UF_6$  以及  $AcOF$ ,  $HoOF$  等晶体中,正离子(如  $Na$ ,  $Y$  或  $K$ ,  $U$ ) 由于无序排列,仍然保持  $CaF_2$  型结构中原子的分布。同样,负离子(如  $O$ ,  $F$ ) 由于无序排列,也依然保持  $CaF_2$  型结构中原子的分布。

$SrCrF_4$  和  $CaCrF_4$ ,  $CaCuF_4$ ,  $SrCuF_4$  等晶体中,正离子有序排

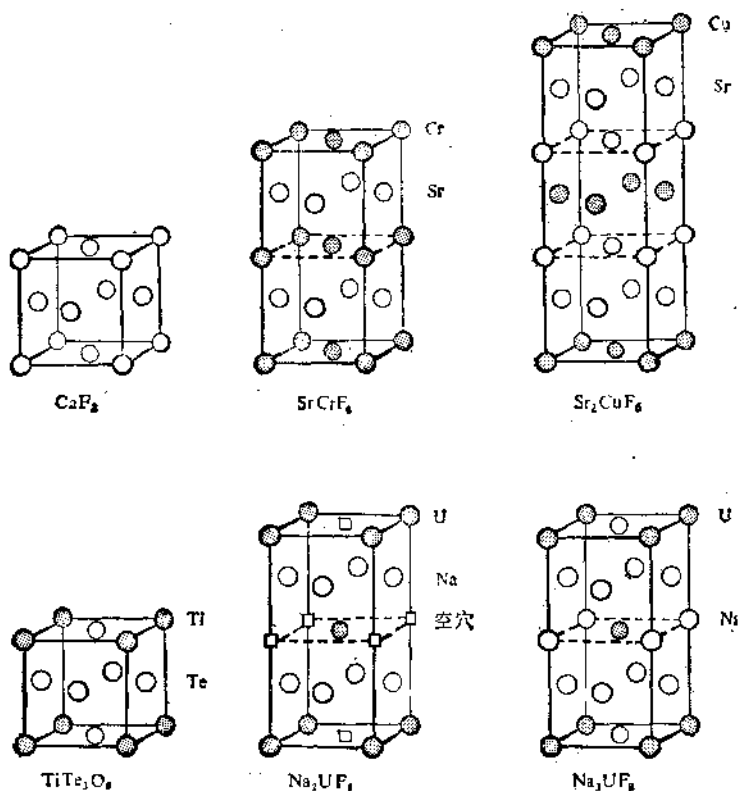


图 7.6.6 若干和  $\text{CaF}_2$  结构有关的晶体中正离子的排列

列,其晶胞参数相当于在一个方向上比立方  $\text{CaF}_2$  晶胞增大一倍。

图 7.6.6 示出  $\text{CaF}_2$  和  $\text{SrCrF}_4$  晶胞中正离子的排列方式,图中只表示出正离子的位置,而没有表示出负离子的位置。

$\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  晶体的晶胞,在一个方向比立方  $\text{CaF}_2$  晶胞增大二倍,如图 7.6.6 所示。

在一系列  $\text{MTe}_3\text{O}_8$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$ ) 晶体中,负离子的位置和  $\text{CaF}_2$  晶体中的  $\text{F}^-$  相当,但它们的晶胞参数在每个方向上均比  $\text{CaF}_2$  大一倍,而且氧原子发生位移,使  $\text{M}$  和  $\text{Te}$  均成为变

形的八面体配位, 例如  $\text{Te}-4\text{O}$ ,  $2.04\text{\AA}$ ,  $\text{Te}-2\text{O}$ ,  $2.67\text{\AA}$ 。其理想的、不变形的图形示于图 7.6.6 中, 图中示出的为  $\text{TiTe}_3\text{O}_8$  的结构。

$\text{Na}_2\text{UF}_8$  和  $\text{Na}_3\text{UF}_8$  由于正离子的有序排列, 使它成为四方体心结构, 晶胞参数沿  $c$  轴增大一倍。在  $\text{Na}_2\text{UF}_8$  晶体中, 由于正离子数和负离子数之比为 3:8, 不是 4:8, 出现有序空穴, 图中用  $\square$  表示空穴的位置。图 7.6.6 中分别示出  $\text{Na}_2\text{UF}_8$  和  $\text{Na}_3\text{UF}_8$  的结构。

$\text{K}_2\text{PtCl}_6$  的结构组成者是  $\text{K}^+$  和  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , 其结构可看作由  $\text{K}^+$  和正八面体的  $\text{PtCl}_6^{2-}$  分别替代  $\text{CaF}_2$  型结构中的  $\text{F}^-$  与  $\text{Ca}^{2+}$ , 如图 7.6.7 所示。  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  这种结构型式, 在  $\text{A}_2\text{BX}_6$  型化合物中,  $\text{A}$  为半径较大的单价正离子, 如  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  等,  $\text{B}$  为  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  等, 而  $\text{X}$  可为  $\text{Cl}$  和  $\text{F}$ 。这个结构型式也适用于  $\text{Ba}_2[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $(\text{BF}_4)_2[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  等型式的化合物。

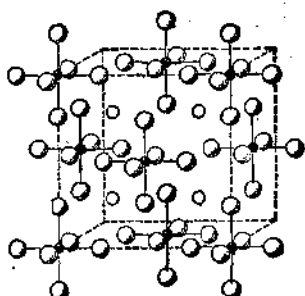


图 7.6.7  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  的结构

$\text{K}_2\text{PtCl}_6$  由  $\text{K}^+$  和  $\text{PtCl}_6^{2-}$  组成,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  系平面正方形的络合离子, 晶体属于四方晶系, 其结构如图 7.6.8 所示。

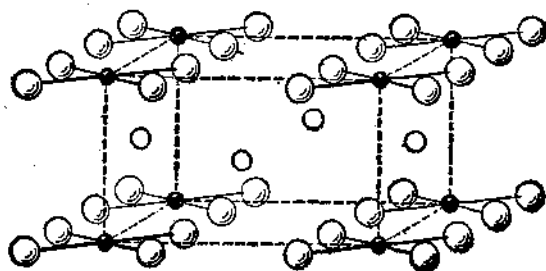


图 7.6.8  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  的结构

$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  在室温下为立方晶系晶体, 其结构如图 7.6.9 所示, 与  $\text{CaF}_2$  型的结构很相近。晶胞中包含  $4[(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6]$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$  代替  $\text{CaF}_2$  中的  $\text{Ca}^{2+}$  位置, 八个  $\text{NH}_4^+$  代替  $\text{F}^-$  位置, 还有三个  $\text{NH}_4^+$  处在晶胞的边的中心, 一个  $\text{NH}_4^+$  处在晶胞体心位置。 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  型的结构适用于很多  $\text{M}_3\text{M}'\text{X}_6$  型化合物。

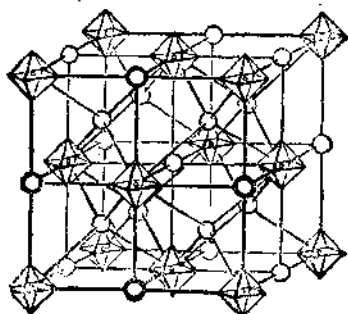


图 7.6.9  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  的结构

3. 由  $\text{ZnS}$  型衍生的一些多元化合物的结构

若干多元金属硫化物的结构可归为  $\text{ZnS}$  型的结构, 在这类化合物中, 金属原子  $\text{M}$  的数目与硫原子  $\text{S}$  的数目之比有三种情况:

- $\text{M}:\text{S}=1$ , 如黄铜矿  $\text{CuFeS}_2$ , 锡矿石  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
- $\text{M}:\text{S}<1$ , 如  $[\text{Al}_2\text{Cd}]_4\text{S}_8$
- $\text{M}:\text{S}>1$ , 如  $[\text{Cu}_3\text{Sb}]_3\text{S}_9$

黄铜矿  $\text{CuFeS}_2$  和锡矿石  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  的结构与立方  $\text{ZnS}$  的结构相似, 它们之间的关系对比示于图 7.6.10 中。由图可见,  $\text{M}$  与  $\text{S}$  均系四面体配位结构, 由于  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$  等原子有序排列, 使晶胞沿一个方向加长一倍。

$\text{AgMX}_2$ ,  $\text{CuMX}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 以及  $\text{ZnSnP}_2$ ,  $\text{CdGeAs}_2$  等的结构均和  $\text{CuFeS}_2$  相同。

$\text{ZnSnAs}_2$ ,  $\text{CdZnSe}_2$  和  $\text{GaInSb}_2$  等晶体, 常温时与有序的黄铜矿的结构相同, 但到高温时, 由于无序地排列, 使它和立方  $\text{ZnS}$  的结构相同。

$\text{CuFe}_3\text{S}_4$  和  $\alpha\text{-AgInS}_2$  的结构和六方  $\text{ZnS}$  型的结构相似, 其中  $\alpha\text{-AgInS}_2$  为无序结构, 银原子和铟原子统计地占据六方  $\text{ZnS}$  型结构中的锌原子的位置上。

$\beta\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$  和  $\text{In}_2\text{CdSe}_4$  等晶体中, 金属原子数比

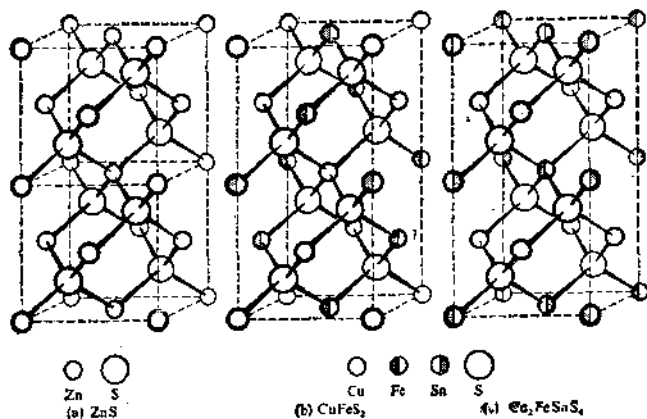


图 7.6.10 (a) ZnS, (b) CuFeS<sub>2</sub> 和 (c) Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> 的结构

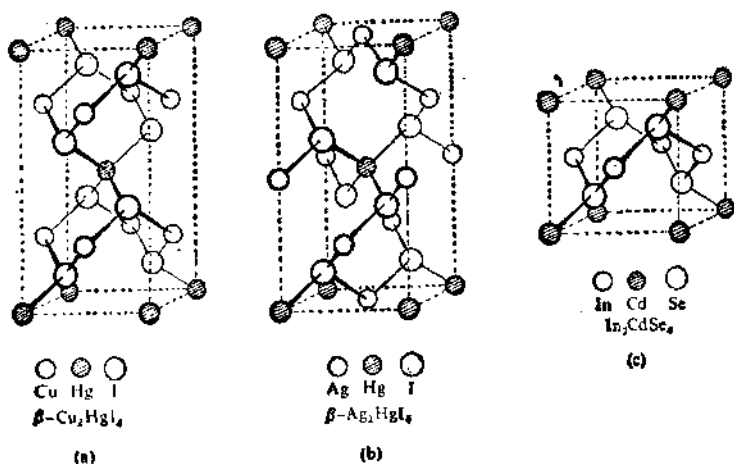
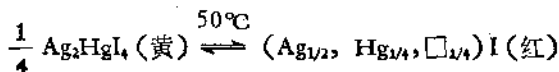


图 7.6.11 若干和立方 ZnS 型有关的有序空缺的结构

X 原子数要少, 出现有序空缺, 它们的结构示于图 7.6.11 中。

有序空缺的  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> 为四方晶系的结构, 在 50°C 时, 可转变为立方 ZnS 型结构, 两种晶体转化的情况如下:



低温晶体呈黄色,高温晶体呈红色,高温晶体的导电能力比低温晶体增加很多,这时电的传递者主要是  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Hg}^{2+}$ 。

$\text{M}_3\text{M}'\text{S}_3$  型的化合物,其中  $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Hg}$ ,  $\text{M}'=\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}$  的结构,也可归为立方  $\text{ZnS}$  型的结构,在这些硫化物的结构中,相当于  $\text{ZnS}$  结构中  $\text{Zn}$  的位置为  $\text{M}$  和  $\text{M}'$  所占据,而  $\text{S}$  的位置中有  $3/4$  为  $\text{S}$  占据,  $1/4$  为空缺( $\square$ )。

### 7.6.3 多元化合物的若干重要结构型式

在多元化合物中,有时一种重要的结构型式可代表几十种甚至上百种化合物的晶体结构。这些结构富有典型性,研究这些典型的结构,是了解一系列无机物结构的重要方法。本节选择一些典型,分别予以描述。

#### 1. 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 型和钛铁矿 ( $\text{FeTiO}_3$ ) 型的结构

钙钛矿的结构示于图 7.6.12 中,由图可见,在这种结构中,  $\text{O}^{2-}$  和较大的正离子  $\text{Ca}^{2+}$  一起,按立方最密堆积排列,而较小的正离子  $\text{Ti}$  安放在这种堆积的八面体空隙中,这种八面体由六个

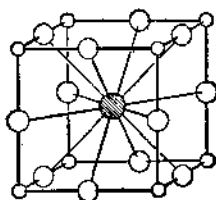


图 7.6.12 钙钛矿的结构  
(图中有阴影的球为  $\text{Ca}$ ,  
小球为  $\text{Ti}$ , 大球为  $\text{O}$ )

$\text{O}^{2-}$  形成;  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 12,  $\text{Ti}^{4+}$  的配位数为 6, 这种结构遵守电价规则,但不形成络合离子。

通式为  $\text{ABO}_3$  的钙钛矿型结构中,只有当参与该种结构的各种离子的半径  $r_A, r_B, r_O$  之间存在着一定的几何关系时,才可以组成。对于理想的  $\text{CaTiO}_3$  的结构,  $r_A, r_B, r_O$  之间的关系为

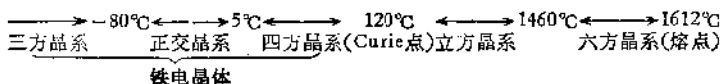
$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

事实上,这一理想的关系并不需要绝对满足,  $A$  可以比  $O$  稍微大些或稍微小些,  $B$  同样地也允许稍微大一些,即上述关系式可以有一容忍因子 ( $t$ ),

$$r_A + r_O = t \cdot \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad 0.8 < t < 1$$

所以单从几何关系上看,只要离子的大小满足上述条件,同时A和B的电价总和为6,使晶体保持电中性,就可能采取钙钛矿型的结构。

理想的立方晶系的钙钛矿的结构不算多,但在结构上稍有一点变形,并降低对称性的结构则大量存在。这些晶体由于对称性的改变,晶体的性质也发生变化。钛酸钡( $BaTiO_3$ )晶体是重要的铁电材料,它有五种晶型,其中低温的三种具有铁电性。关于 $BaTiO_3$ 各种晶型稳定存在的温度范围如下:



在 $BaTiO_3$ 晶体中,若Ba被Sr置换,Ti被Zr和Sn置换,Curie点降低。但若有部分Ba被Pb置换,形成 $(Ba,Pb)TiO_3$ ,则Curie点可升高。

钛铁矿( $FeTiO_3$ )的结构和钙钛矿不同。这是由于 $Fe^{2+}$ 的半径较小,不能象钙钛矿那样用铁原子和氧原子一起进行密堆积。所以在 $ABO_3$ 型化合物中,当 $r_A \leq 0.85 \text{ \AA}$ 左右时, $O^{2-}$ 单独进行密堆积,而A,B占据这种堆积中的八面体空隙。在 $FeTiO_3$ 中,Fe和Ti交替并有规律地占据 $O^{2-}$ 的六方最密堆积的八面体空隙中,如图7.6.13所示,这种结构与 $\alpha-Al_2O_3$ 和 $\alpha-Fe_2O_3$ 相似,只不过以Fe和Ti置换 $\alpha-Al_2O_3$ 中的Al。由于这种原因,在较高温度下, $FeTiO_3$ 和 $Fe_2O_3$ 之间存在着完整的同晶型现象。

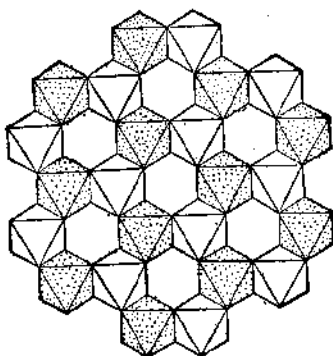


图7.6.13  $FeTiO_3$ 的结构(图中两种八面体各为 $[FeO_6]$ 和 $[TiO_6]$ )

由上述可见, $CaTiO_3$ 型结构和 $FeTiO_3$ 型结构中均无 $TiO_4$ 型络合离子存在,这类化合物也不属于含氧酸盐这一类。

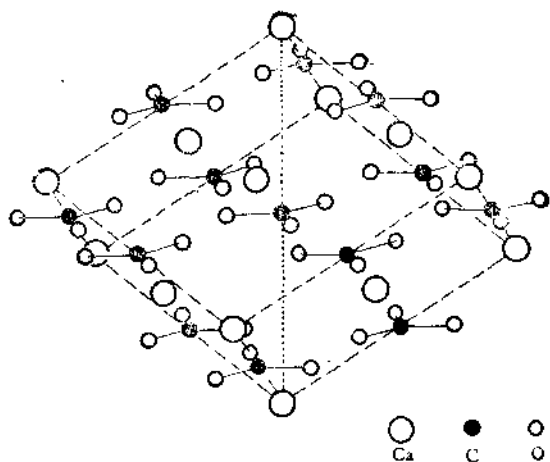


图 7.6.14 方解石的结构

## 2. 方解石和文石的结构

碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 通常存在两种晶型: 方解石和文石。对于  $\text{CaCO}_3$  这类化合物, 由于 C 的半径很小, 不可能被  $\text{O}^{2-}$  按八面体形式配位, 自然不可能组成钙钛矿型的结构。  $\text{CaCO}_3$  中存在  $\text{CO}_3^{2-}$ , 由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  排列形成方解石和文石。

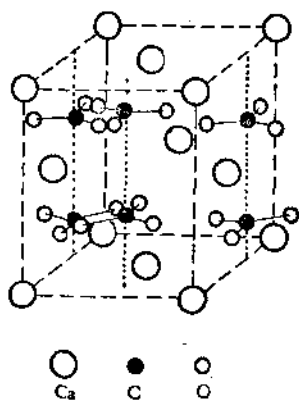


图 7.6.15 文石的结构

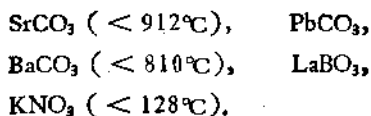
方解石的结构可由变形的  $\text{NaCl}$  型的结构来了解, 将  $\text{NaCl}$  的面心立方晶胞沿三重轴的方向压缩成三方晶系的菱面体晶胞, 在  $\text{Na}^+$  位置上放  $\text{Ca}^{2+}$ , 在  $\text{Cl}^-$  位置上放  $\text{CO}_3^{2-}$ , 并使  $\text{CO}_3^{2-}$  平面和三重轴垂直, 即得到方解石的结构, 如图 7.6.14 所示, 方解石的三方晶胞参数为  $a =$

$12.82 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.9^\circ$ 。结构中  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 6,  $\text{Ca}-\text{O}$  距离为  $2.37 \text{ \AA}$ 。

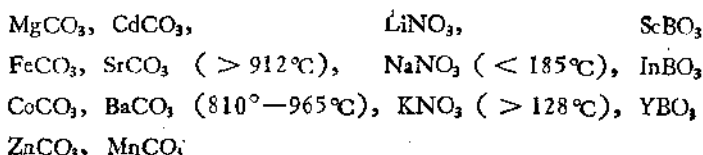


文石的结构可由 NiAs 型的结构来了解, 在砷原子位置上放  $\text{Ca}^{2+}$ , 在镍原子位置上放  $\text{CO}_3^{2-}$ , 可得正交晶系的结构, 正交晶胞参数为  $a = 4.94\text{\AA}$ ,  $b = 7.94\text{\AA}$ ,  $c = 5.72\text{\AA}$ .  $\text{CO}_3^{2-}$  平面垂直于  $c$  轴.  $\text{Ca}^{2+}$  和 9 个  $\text{O}^{2-}$  配位,  $\text{Ca}-\text{O}$  距离为  $2.5\text{\AA}$ .

由于文石型结构中  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数多, 适用于正离子半径较大的化合物, 而方解石型结构适用于正离子半径较小的化合物. 又由于  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BO}_3^-$  等为等电子离子. 所以结构属于文石型的化合物有



属于方解石型的化合物有



所以从方解石至文石的型变与正离子的大小有关, 而  $\text{Ca}^{2+}$  的大小恰在分界线附近, 从而  $\text{CaCO}_3$  可在不同条件下按两种结构型式存在, 这样, 就出现了  $\text{CaCO}_3$  的多晶型现象. 除方解石和文石之外,  $\text{CaCO}_3$  尚可以球霏石的晶型出现, 叫做  $\mu\text{-CaCO}_3$ .

### 3. 尖晶石的结构

尖晶石的组成是  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 它的结构型式在  $\text{AB}_2\text{X}_4$  型无机物中广泛地存在, A 可以是  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\dots$ ; B 可以是  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\dots$ ; X 可以是  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$  等. 已知有一百多种化合物属于尖晶石型的结构. 在尖晶石型结构中, A 和 B 在一定程度上不受离子大小关系所限.

尖晶石属立方晶系晶体, 在结构中,  $\text{O}^{2-}$  按立方最密堆积排列, 每个立方晶胞含有 32 个  $\text{O}^{2-}$ , 晶胞化学式为  $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ . 在  $\text{O}^{2-}$  密堆积所形成的八面体空隙和四面体空隙中, 正离子按一定规律

填入,保持电中性。若将晶胞按图 7.6.16 所示分为八个立方体单位,在每个单位中交替地放置  $AO_4$  四面体(标以 A)和  $BO_6$  八面体(标以 B),如图 7.6.16 中左边所示,这样交替排列的结构,即为尖晶石的结构。根据不同价态的正离子所占位置的方式不同,可以有多种型式。

(1) 常式尖晶石  $A^{2+}B_2^3+O_4$

$A^{2+}$  离子有序地占据堆积中的四面体空隙位置,平均每八个四面体空隙位置上有一个位置放  $A^{2+}$  离子。

$B^{3+}$  离子有序地占据堆积中八面体空隙位置,平均每两个八面体空隙位置上有一个位置放  $B^{3+}$  离子。 $MgAl_2O_4$  属于常式尖晶石结构。若标明配位情况,结构式可写为  $[Mg^{2+}]_t[Al^{3+}]_oO_4$ ,式中方括号外的 t 和 o 代表该离子处于四面体和八面体配位中。

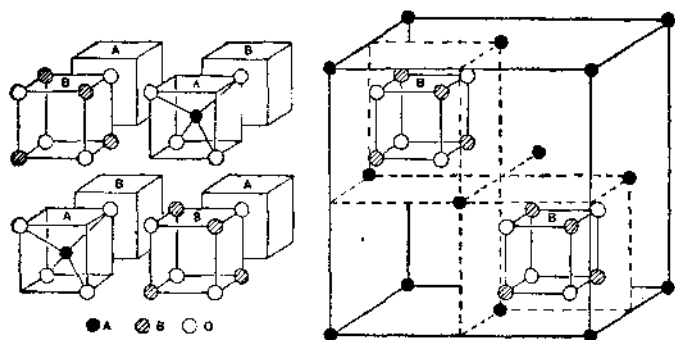


图 7.6.16  $AB_2O_4$  型尖晶石的结构

(2) 反式尖晶石  $[B^{3+}]_t[A^{2+}B^{3+}]_oO_4$

反式尖晶石的化学式  $AB_2O_4$  中,二价  $A^{2+}$  离子与三价  $B^{3+}$  离子的比例数虽和常式尖晶石一样,但是它的结构位置不同,结构式应写为  $[B^{3+}]_t[A^{2+}B^{3+}]_oO_4$ ,即有一半的  $B^{3+}$  离子占据堆积中四面体空隙的位置,而另一半  $B^{3+}$  离子和  $A^{2+}$  离子一起分布在八面体空隙的位置上,即在每个被占的八面体空隙中,平均  $A^{2+}$  和  $B^{3+}$  各一半。

$MgFe_2O_4$  为反式尖晶石结构,结构式可用  $[Fe^{3+}]_t[Mg^{2+}Fe^{3+}]_oO_4$

表示,即  $\text{Fe}^{3+}$  的一半占四面体配位,剩余一半  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  一起,无序地分布,占据一定的八面体配位。

磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也是反式尖晶石结构,其结构式可以写为  $[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ 。

(3) 由  $\text{A}^{4+}$ ,  $\text{B}^{2+}$  组成的尖晶石  $\text{A}^{4+}\text{B}_2^{2+}\text{O}_4$

按电价平衡条件,和四个  $\text{O}^{2-}$  结合的离子应有一个四价 A 离子和两个二价 B 离子,对已研究过的这类尖晶石,其结构均属于反式尖晶石型。例如  $\text{SnCo}_2\text{O}_4$  的结构式应写为  $[\text{Co}^{2+}]_2[\text{Sn}^{4+}\text{Co}^{2+}]_1\text{O}_4$ 。

(4) 由  $\text{A}^{6+}$ ,  $\text{B}^+$  离子组成的尖晶石  $\text{A}^{6+}\text{B}_2^+\text{O}_4$

按电价平衡条件,和四个  $\text{O}^{2-}$  结合的离子应有一个六价 A 离子和两个一价 B 离子。这类晶体包括  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 其中 Mo 和 W 均为 +6 价,占据四面体,而  $\text{Na}^+$  占据八面体配位。

(5) 变形的尖晶石型结构

$\text{Mn}_2\text{O}_4$  是四方晶系晶体,它的结构可看作立方晶系的常式尖晶石沿一个方向伸长变形而得,它的结构式可写作  $[\text{Mn}^{2+}]_1[\text{Mn}_2^{3+}]_1\text{O}_4$ 。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  均为立方晶系晶体,其结构可看作具有空缺的尖晶石型的结构,结构式可写为  $[\text{Fe}_{\frac{8}{9}}^{3+}, \square_{\frac{1}{9}}]_1[\text{Fe}_{\frac{16}{9}}^{3+}, \square_{\frac{2}{9}}]_1\text{O}_4$ , 式中  $\square$  表示空缺。根据这一结构式,在结构的四面体空隙与八面体空隙中均为  $\text{Fe}^{3+}$ , 但每一个原子的位置上,平均只相当于有  $\frac{8}{9}$  个原子,这样,总的组成仍为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 以保证  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的数目之比仍为 2:3。

结构属于尖晶石型的尚有一系列硫化物矿,其中有  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $(\text{Co}, \text{Cu})_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  等。此外尚有一系列合成的尖晶石型化合物,其中有  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$ ,  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  等。

为什么在尖晶石型结构中,有些是常式尖晶石结构,有些是反式尖晶石型结构呢?其原因主要是  $d$  电子的成键效应。

若只从点阵能考虑,组成为  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{2+}\text{O}_4$  的化合物,常式尖晶石型结构比反式尖晶石型具有较大的 Madelung 常数,因而点阵能较大。而对于  $\text{A}^{4+}\text{B}_2^{2+}\text{O}_4$  的化合物,则反式尖晶石型的结构较为稳

定。在 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 化合物中,出现反式尖晶石型的结构,是由于过渡金属离子的配位场稳定化能大小变化的规律所引起。配位体 $O^{2-}$ 的配位场强度较低,足可以使大多数第一长周期过渡金属离子具有高自旋组态。而高自旋的 $d^5(Mn^{2+}, Fe^{3+})$ 和 $d^{10}(Zn^{2+}, Ga^{3+})$ 离子不论在八面体场或四面体场中,均不会获得配位场稳定化能。这样的尖晶石,从点阵能考虑,常式较稳定,如 $ZnFe_2O_4$ 。另一方面, $Cr^{3+}, Mn^{3+}$ 在高自旋态也有着足够多的八面体的配位场稳定化能,所以它们以常式尖晶石型式出现,如 $[Cd^{2+}]_t[Cr_2^{3+}]_oO_4$ 。这样的常式排列,对 $d$ 电子成键有利。

二价金属离子 $d^6(Fe^{2+}), d^7(Co^{2+}), d^8(Ni^{2+})$ ,附加的八面体的配位场稳定化能超过了 Madlung 常数的作用。因为八面体位置的稳定化能通常比四面体大, $\Delta_o > \Delta_t$ ,应将 $A^{2+}$ 放在八面体的位置,使它得到较多的配位场稳定化能,这样就出现了反式尖晶石型的结构,例如 $[Fe^{3+}]_t[Co^{2+}Fe^{3+}]_oO_4$ , $[Ga^{2+}]_t[Ni^{2+}Ga^{3+}]_oO_4$ 等。

$Fe_3O_4$ 和 $Co_3O_4$ 的结构很能说明配位场稳定化能对结构型式的影响。对于 $Fe_3O_4$ 来说,因为 $Fe^{2+}$ 为 $d^6$ 电子组态,在高自旋场中,也有八面体配位场稳定化能,而 $Fe^{3+}$ 为 $d^5$ 组态,不论在四面体或八面体配位中,均不可能获得配位场稳定化能。所以 $Fe_3O_4$ 出现反式尖晶石型结构 $[Fe^{3+}]_t[Fe^{2+}Fe^{3+}]_oO_4$ 。反之, $Co^{3+}$ 为 $d^6$ 电子组态,是低自旋的,在八面体场中有很高的配位场稳定化能,足可以补偿 $Co^{2+}$ 处在四面体位置能量的损失(因为 $Co^{2+}$ 的离子半径较 $Co^{3+}$ 大),所以 $Co_3O_4$ 出现常式尖晶石型结构 $[Co^{2+}]_t[Co_2^{3+}]_oO_4$ 。

## 参 考 书 目

- [1] D. M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley (1974).
- [2] W. L. Bragg, G. F. Claringbull, "Crystal Structures of Minerals", Bell (1965).
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3rd ed., Wiley (Interscience) (1972).
- [4] H. J. Emeleu's, J. S. Anderson, "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold (1962).

- [ 5 ] C. W. Bunn, "Chemical Crystallography", 2nd ed., Clarendon Press (1961).
- [ 6 ] R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", Cambridge University Press (1976).
- [ 7 ] F. Hulliger, "Structural Chemistry of Layer-Type Phases", D. Reidel Publishing Co. (1976).
- [ 8 ] W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill (1976).
- [ 9 ] J. J. Lagowski, "Modern Inorganic Chemistry", Dekker (1973).
- [10] I. Naray-Szabo, "Inorganic Crystal Chemistry", Akademiai Kiado (1969).
- [11] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd ed., Cornell University Press (1960). 中译本: 卢嘉锡等译, 《化学键的本质》, 上海科学技术出版社(1966).
- [12] T. C. Waddington, "Lattice Energies and Their Significance in Inorganic Chemistry", in Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem, 1, 158—223 (1959).
- [13] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press (1975).
- [14] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed., Wiley, Vol. 1 (1963); Vol. 2(1964).
- [15] 唐有祺编, 《结晶化学》, 高等教育出版社(1957).

## 31.8 氢键与有关化合物的结构

### 8.1 氢键及其性质

氢键是一种由氢原子参加成键的特殊型式的化学键，其键能介于共价键和 van der Waals 力之间。氢键可用简单的化学式  $X-H\cdots Y$  表示，其中 X 和 Y 都是电负性较强的原子，当 H 原子以共价键和 X 结合时，由于 X 的电负性高，吸引价电子能力大，使 X 带部分负电荷  $\delta^-$ ，而氢原子带部分正电荷  $\delta^+$ ，带有部分正电荷的氢原子与具有孤对电子、电负性较强的 Y 原子接触时，它们之间存在静电吸引力及部分共价键力， $X-H\cdots Y$  间的这种作用力即为氢键力。氢键的这种作用力依赖于 X 和 Y 的电负性的数值，以及 X、Y 半径的大小。当 X、Y 电负性数值高而半径小时，负电荷密度大，这将加强 X—H 间的偶极矩，增加 H 和 Y 间的静电吸引力，氢键较强。所以强氢键出现在 F、O、N 等原子之间，即 X、Y 为 F、O、N 等原子时形成的氢键较强。氢键指整个  $X-H\cdots Y$  的结合，而氢键键长指 X 和 Y 间的距离。下面分几点说明氢键的性质和特征。

#### 8.1.1 氢键存在的证明

氢键的存在可以由下列实验现象证明：

##### 1. 物理性质

在液体和固体中，分子间的氢键力强烈地影响它们的物理性质，例如熔点 (m. p.)，沸点 (b. p.)，熔化热 ( $\Delta H_m$ )，升华热 ( $\Delta H_s$ )，气化热 ( $\Delta H_v$ )，粘度 ( $\eta$ )，偶极矩 ( $\mu$ ) 和介电常数 ( $\epsilon$ ) 等。

分子间存在氢键，会使固体的熔点、熔化热或升华热增高，会使液体的沸点和气化热上升。图 8.1.1 和图 8.1.2 分别示出主族元

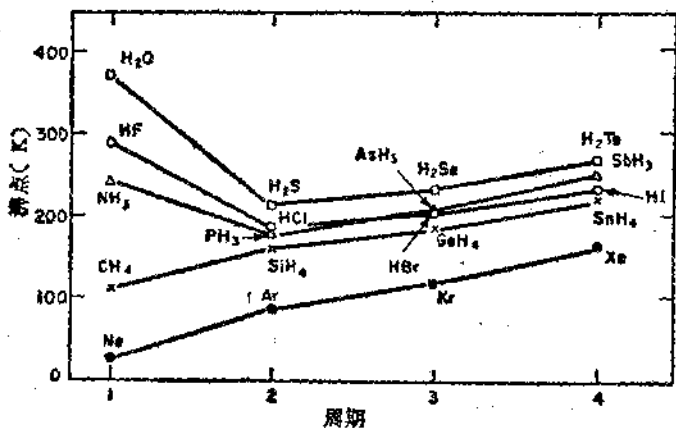


图 8.1.1 主族元素氢化物和稀有气体的沸点

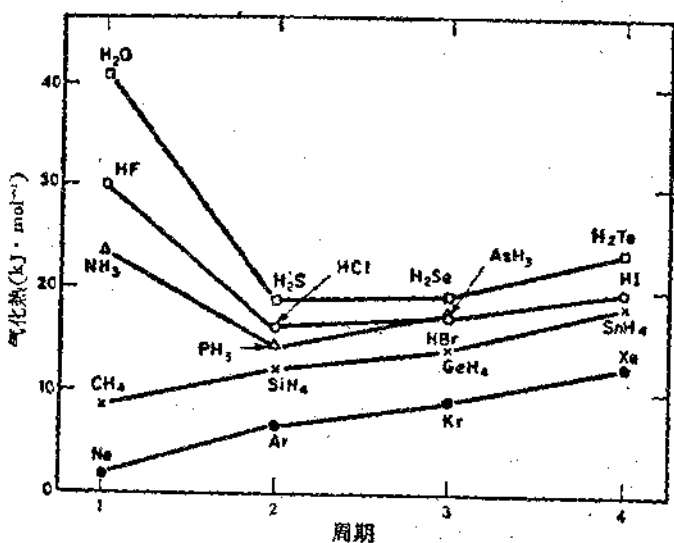


图 8.1.2 主族元素氢化物和稀有气体的气化热

素氢化物和稀有气体五个同系物系列的沸点和气化热。由图可见，当分子之间没有氢键作用力或氢键作用力不明显时，这些系列化合物的分子间作用力，随着分子量的增加而增加，所以象 Ne—Ar—

Kr—Xe 和  $\text{CH}_4$ — $\text{SiH}_4$ — $\text{GeH}_4$ — $\text{SnH}_4$  系列中,沸点和气化热都随分子量的减小而稳定下降。但当分子间存在氢键作用力,分子间的结合力加大,沸点和气化热上升。图中  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  和  $\text{NH}_3$  的沸点和气化热明显地比该系列化合物要高。

分子间有氢键结合的液体,一般粘度较大,例如,水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 的粘度比醚 ( $\text{R}_2\text{O}$ ) 的粘度高,多羟基化合物(如浓硫酸、磷酸和甘油等)都是粘度较大的粘稠液体,因为在这些液体中,分子间可形成数量很多的氢键。

分子间存在氢键结合的液体,如  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ,  $\dots$ , 偶极矩和介电常数都较大。水和类似水的溶剂具有较高的偶极矩和介电常数,这对于盐的溶解度有很大的意义,因为偶极矩和介电常数高的液体,容易溶解离子化合物。

## 2. 结构数据

通过X射线衍射、电子衍射和中子衍射,测定晶体和分子的结构,了解原子在空间的相对位置,可以直接给出氢键存在的证据。若  $\text{X—H}\cdots\text{Y}$  中X和Y间的距离大大小于  $\text{X—H}$  键长及H和Y的 van der Waals 半径之和,则可认为有氢键形成,这是氢键存在最可信的证据。例如  $\text{O}^{2-}$  的 van der Waals 半径为  $1.40 \text{ \AA}$ , H 为  $1.2 \text{ \AA}$ ,  $\text{O—H}$  共价键长约为  $1.0 \text{ \AA}$ , 若以 van der Waals 半径接触,对  $\text{O—H}\cdots\text{O}$  的O和O间的直线总长为  $3.6 \text{ \AA}$ , 实际上  $\text{O—H}\cdots\text{O}$  氢键的键长要比  $3.6 \text{ \AA}$  短得多( $\sim 2.4\text{—}2.8 \text{ \AA}$ )。许多氢键  $\text{X—H}\cdots\text{Y}$  的键长比X和Y的 van der Waals 半径之和还要小。

利用分子光谱数据,也可以提供氢键存在的证据。在分子光谱中,红外光谱是鉴定氢键的最灵敏方法。在  $\text{X—H}\cdots\text{Y}$  中,  $\text{X—H}$  是极性键,给出很强的吸收谱带。在气相中或在惰性的稀溶液中,可以测定没有氢键结合的  $\text{X—H}$  基团的吸收频率,而在氢键  $\text{X—H}\cdots\text{Y}$  中,由于  $\text{X—H}$  键减弱,  $\text{X—H}$  谱带常常移向低频,谱带变宽而且更强。

Raman 光谱、核磁共振谱、超声吸收谱及非弹性中子散射等技术也可以得到氢键的信息。



## 8.1.2 氢键的类型

在无机化合物中,氢键相当普遍地存在,例如水和水合物、酸和酸式盐、氨和氨合物、某些氢氧化物等均有氢键存在。表 8.1.1 列出无机物中氢键的类型。

氢键有强弱之分,强氢键出现在酸或酸式盐中电负性强的

表 8.1.1 无机化合物中氢键类型和键长

氢键类型	键长 (Å)	化 合 物
F—H—F	2.26	KHF <sub>2</sub>
F—H...F	2.45	KH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	2.49	HF
O—H—O	2.40	二甲基胍镍 Ni[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H] <sub>2</sub>
O—H...O	2.40—2.55	酸式盐
	2.76	冰
	2.74	B(OH) <sub>3</sub>
	2.70—2.90	羟基化合物,水合物
O—H...F	2.65—2.72	CuF <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> SiF <sub>6</sub>
O—H...Cl	2.92—2.95	H <sub>2</sub> O·Cl
	3.04	(NH <sub>3</sub> OH)Cl
O—H...Br	3.04	Cs <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (HBr <sub>2</sub> )
O—H...N	2.68	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·4CH <sub>3</sub> OH
	2.79	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
O—H...S	3.20	MgS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
N—H...O	2.81—2.89	NH <sub>4</sub> OOCH
	2.99—3.01	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
N—H...F	2.61—2.82	NH <sub>4</sub> F, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
N—H...Cl	3.00, 3.11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHCl, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl
	3.20	(NH <sub>3</sub> OH)Cl
N—H...I	3.46	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH]I
N—H...N	2.94—3.15	NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub>
	3.35	NH <sub>3</sub>
Cl—H...O	—	HCl 在 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O 中
Cl—H...Cl	—	[NE <sub>4</sub> ]HCl <sub>2</sub>
C—H...N	3.2	HCN
C—H...O	2.92	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO 在 CHCl <sub>3</sub> 中

原子之间, 强氢键  $X-H\cdots Y$  的键长趋势是  $X$  和  $Y$  距离缩短, 而  $X-H$  距离拉长. 最强的氢键  $F-H-F$  达到对称氢键的程度, 这种强氢键的键能可达  $\sim 150\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 对称的  $O-H-O$  氢键, 氢键的键长可缩短至  $2.40\text{Å}^*$ . 中等强度的氢键中  $X-H$  键长一般改变很小, 氢键键能大约在  $20-30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  左右, 例如气态水分子中  $O-H$  键长为  $0.96\text{Å}$ , 冰的  $O-H\cdots O$  键中,  $O-H$  键长为  $0.97\text{Å}$ , 氢键键能为  $21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 弱氢键通常出现在电负性次强的一些元素 (如  $N, Cl, C$  等), 或者出现在一些碱性化合物中. 弱氢键  $X-H\cdots Y$  中, 键能只有几个  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

对称氢键  $X-H-X$  只能在  $F, O$  等强电负性的原子间出现, 这种氢键带有部分共价键性质, 可从原子轨道重叠组成分子轨道来理解. 例如, 对于  $[F-H-F]^-$ ,  $H$  的  $1s$  轨道和两个  $F$  的  $2p_x$  轨道重叠组成三个分子轨道: 一个成键轨道  $\phi_1$ , 一个非键轨道  $\phi_2$ , 一个反键轨道  $\phi_3$ , 即

$$\phi_1 = N_1(\phi_{2p_x(A)} + c\phi_s + \phi_{2p_x(B)})$$

$$\phi_2 = N_2(\phi_{2p_x(A)} - \phi_{2p_x(B)})$$

$$\phi_3 = N_3(\phi_{2p_x(A)} - c\phi_s + \phi_{2p_x(B)})$$

式中  $N_1, N_2, N_3$  为归一化因子. 这三个轨道包含四个电子, 它们占据  $\phi_1$  和  $\phi_2$ , (如图 8.1.3 所示) 形成三中心四电子键, 可写成  $[F-H-F]^-$ , 其中每个  $F-H$  键的键级为 0.5. 如果对比离子  $HF_2^-$  和分子  $HF$  的键长 ( $d$ ) 和力常数 ( $k$ ), 则可说明这一结论是与实际情况符合的.

含有  $O, N, F, Cl$  和  $H$  的晶体中, 氢键的结合力对于使分子结

	键级 HF	$d_{HF}(\text{Å})$	$k_{HF}(\text{m dyn}\cdot\text{Å}^{-1})$
HF	1	0.93	8.9
$HF_2^-$	1/2	1.13	2.3

\* 关于强氢键的情况可参看: J. C. Speakman, *Struc. Bonding*, **12**, 141 (1972); J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 91 (1980); J. A. Bertrand et al., *Inorg. Chem.*, **15**, 2965 (1976).

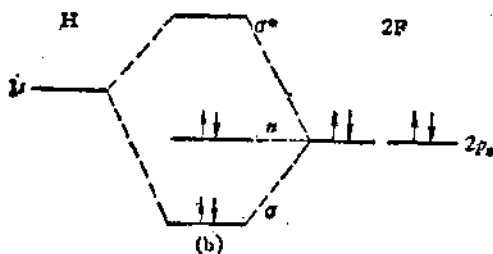
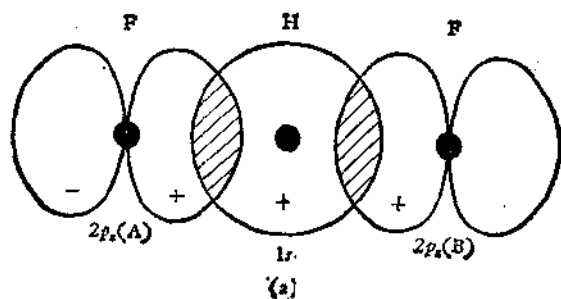


图 8.1.3 对称氢键的分子轨道  
(a) 原子轨道重叠图 (b) 分子轨道能级图

合成晶体,常常起很大的作用,通过氢键将有限的离子团或分子连接成氢键结合的体系。晶体中氢键的结合形式有:

有限基团: 如  $\text{KHF}_2$  中的  $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$  基团;

链型: 如碳酸氢钠中的  $[\text{HCO}_3]_n^-$  链型氢键体系;

层型: 如硼酸中的  $[\text{B}(\text{OH})_3]_n$  层型氢键体系;

骨架型: 如冰以及  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中的  $[\text{H}_2\text{PO}_4]_n^-$  三维氢键体系。

### 8.1.3 氢键的结构特点

从结构上来看,  $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$  氢键具有下列性质:

1. 大多数氢键是不对称的,即 H 不是处在 X 和 Y 的中心点,而更靠近 X。例如冰中氢键为  $\text{O} \xrightarrow{0.97\text{\AA}} \text{H} \cdots \cdots \text{O} \xleftarrow{1.79\text{\AA}}$ 。对称氢键中

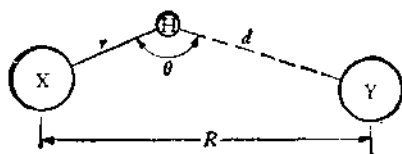

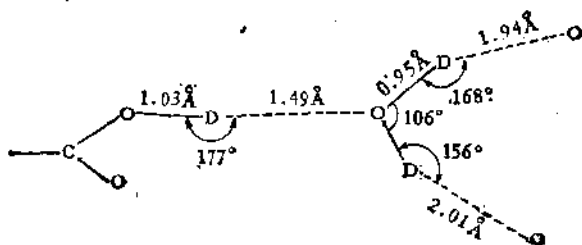


图 8.1.4 氢键的表示

H处在中心点上,如F  $\xrightarrow{1.13\text{\AA}}$  H  $\xrightarrow{1.13\text{\AA}}$  F.

2. 氢键可用  $r, d, \theta$  等参数来表示(图 8.1.4). 氢键接近直线型或稍有弯曲, 即  $\theta$  接近  $180^\circ$ . 这样可以增大H和Y间的吸引, 减少X和Y的排斥, 使其键能增加. 例如, 在  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  中氢

键为  在  $\alpha(\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  中氢键构型为

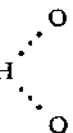


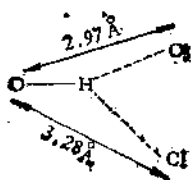
3. 在氢键  $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$  中, 键角  $\alpha$  的数值通常在  $100^\circ$ —

$140^\circ$  之间.

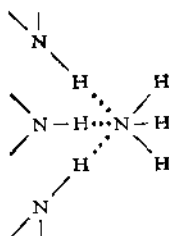
4. 在氢键中, 由于氢原子很小, 绝大多数都是二配位, 只有在个别的情况下, 出现三配位的分叉氢键. 例如, 已发现在  $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$

晶体中有  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  的结构存在. 在  $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  晶体中氢键为





5. 在绝大多数的情况下，对Y上的每一孤对电子对只有一个氢键和它作用，但是也发现一对孤对电子可以同时形成两个或三个氢键，例如在氨的晶体中，每个氮原子上只有一对孤对电子，却同时形成三个氢键，如下式所示。



根据上述氢键结构的特点，氢键的形成不象共价键那样需要严格的条件，它的结构参数如键长、键角和方向性等各个方面都可以在相当大的范围内变化，具有一定的适应性和灵活性。因此，氢键的键能虽然不大，但对物质性质的影响却很大。其原因一方面是由于物质内部趋向于尽可能多地生成氢键以降低体系的能量，根据大量实验数据可知，在具备形成氢键条件的固体、液体甚至气体中，都尽可能多地生成氢键，这可称为形成最多氢键原理。另一方面因为氢键键能小，它的形成和破坏所需要的活化能也小，加上形成氢键的空间条件比较灵活，在物质内部分子间和分子内不断运动变化的条件下，氢键仍能不断地断裂和形成，在物质内部保持一定数量的氢键结合。物质内部存在的氢键，是决定该物质各种性质的重要因素。所以氢键的形成对物质的各种物理化学性质都会发生深刻的影响，甚至在人类和动植物的生理生化过程中也起十分重要的作用。

## 8.2 水和水合物的结构

### 8.2.1 水分子的结构和配位情况

气态时, 单个水分子的结构已准确测定, O—H 键长为  $0.9572 \text{ \AA}$ ,  $\angle\text{HOH}$  为  $104.52^\circ$ , 如图所示。

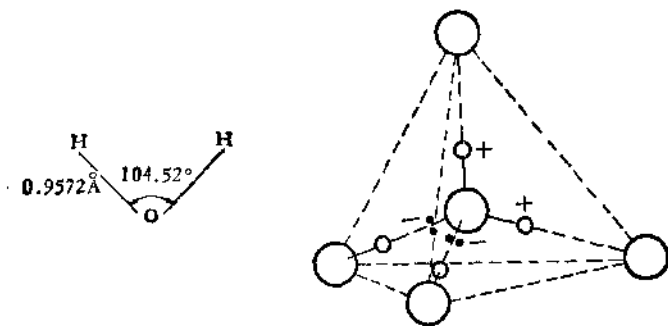


图 8.2.1  $\text{H}_2\text{O}$  分子的电荷分布情况

在冰、水或水合物晶体中,  $\text{H}_2\text{O}$  分子均可看作按四面体向分布的电荷体系, 如图 8.2.1 所示。水分子的两个氢原子指向四面体的两个顶点, 显示正电性, 而氧原子上的两对孤对电子指向四面体的另外两个顶点, 显示负电性。正电性的一端常和负离子或其它分子中的负电性一端结合, 而负电性的一端常和正离子或其它分子中的正电性的一端结合。

在水或含水的晶体中, 水分子的结合型式比较多样。图 8.2.2 示出若干种典型的结合情况, 图(a)表示它和  $\text{H}^+$  结合成  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 然后再和其它离子或分子结合; 图(b), (c) 表示  $\text{H}_2\text{O}$  分子作为金属离子  $\text{M}^{n+}$  的配位体的情况。一个水分子可以只和一个  $\text{M}^{n+}$  配位, 如图(b), 也可以同时和两个  $\text{M}^{n+}$  配位, 如图(c)。 (d) 表示  $\text{H}_2\text{O}$  分子和其它  $\text{H}_2\text{O}$  分子或离子按四面体方向结合的情况, 在这种场合下, 又可以有多种型式, 图中 (e) — (i) 分别示出周围四

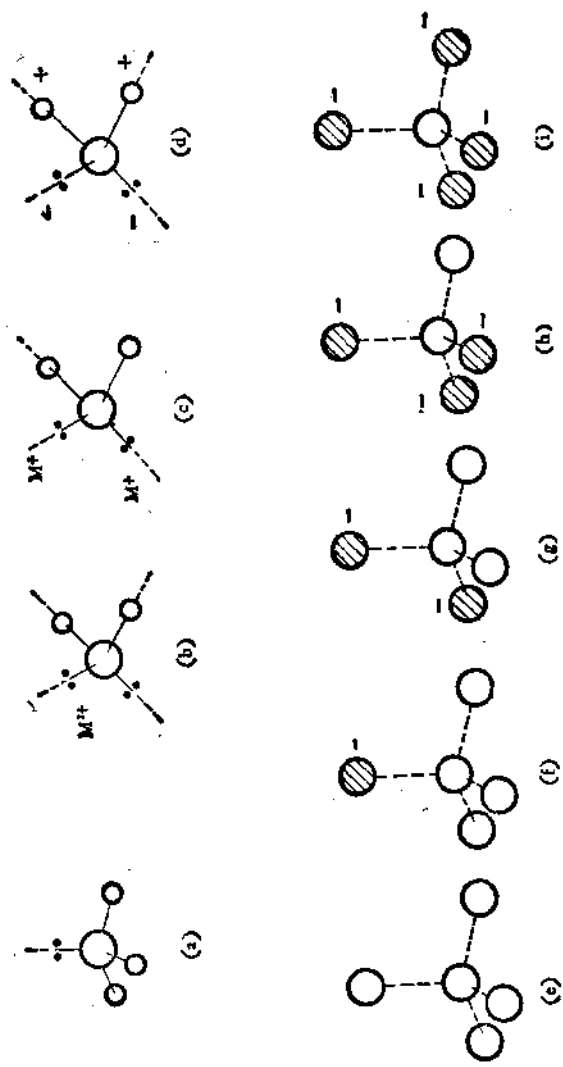


图 8.2.2 水分子的结合型式

个配位体为  $\text{H}_2\text{O}$  分子(以  $\text{O}$  代表)或其它离子,如  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等(以  $\text{O}$  代表)。在图 (c) — (i) 中没有画出氢原子是因为氢原子可处在其中任意两个位置上,而且有时可以无序分布或不断地变动。

### 8.2.2 冰的结构

常压下,水冷至  $0^\circ\text{C}$  以下,即可结晶成六方晶系的冰  $\text{-I}_h$ 。日常生活中见到的冰、霜、雪等都是属于这种结构型式。图 8.2.3 示出冰  $\text{-I}_h$  的结构,图中示出冰的六方晶胞。 $0^\circ\text{C}$  时,六方晶胞参数为  $a = 4.5227 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.3671 \text{ \AA}$ , 晶胞中包含四个  $\text{H}_2\text{O}$  分子,空间群为  $D_{6h}^{19} - P6_3/mmc$ , 其密度为  $0.9168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

在冰  $\text{-I}_h$  中平行于六重轴方向的  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$  的距离为  $2.752 \text{ \AA}$ , 而其它三个为  $2.765 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O} - \text{O} - \text{O}$  非常接近于  $109.5^\circ$ , 由于  $\text{H}_2\text{O}$  分子的  $\angle \text{H} - \text{O} - \text{H}$  为  $104.5^\circ$ ,  $\text{O} - \text{H}$  键长为  $0.97 \text{ \AA}$ 。在  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$  氢键中,氢原子是处在  $\text{O} \cdots \text{O}$  的连线附近,而不是正好处在连线上。氢原子靠近一个  $\text{O}$  原子,所以出现两种方式:  $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$  和  $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ , 在冰  $\text{-I}_h$  中,由于氢原子的无序分布,这两种方式相等,

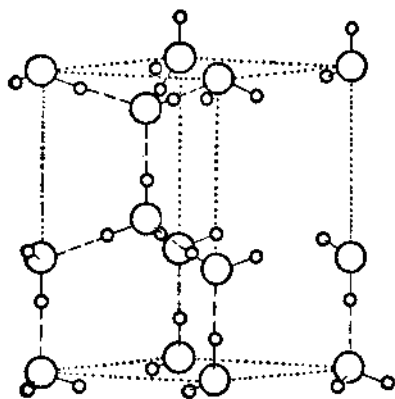


图 8.2.3 冰  $\text{-I}_h$  的结构

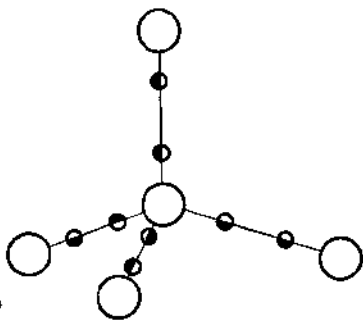


图 8.2.4 冰中氧原子周围氢原子统计分布示意(大球代表氧原子,小球代表  $1/2$  个氢原子)



平均而言，就每一氢键，相当于距离其中一个氧原子为  $0.97 \text{ \AA}$  和  $1.79 \text{ \AA}$  处都有半个氢原子。图 8.2.4 示出氧原子周围的氢原子统计分布的情况。正是由于氢原子的无序统计分布，提高了冰- $I_h$  的对称性，使它具有  $D_{6h}$  点群的对称性。

根据冰的这种结构所连接的骨架型式示于图 8.2.5 中，由图可见，冰有很空旷的结构，结构中有很大的空隙。这是冰结构中每个

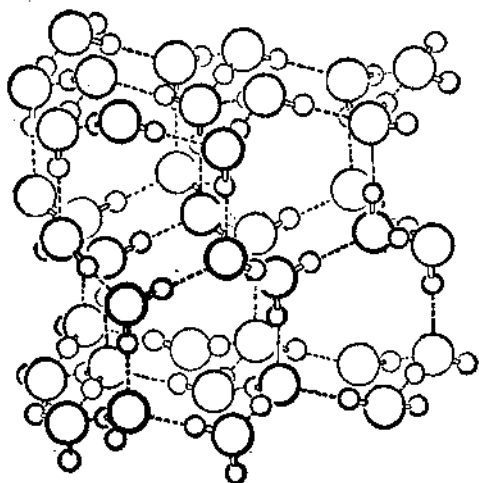


图 8.2.5 冰中的氢键体系

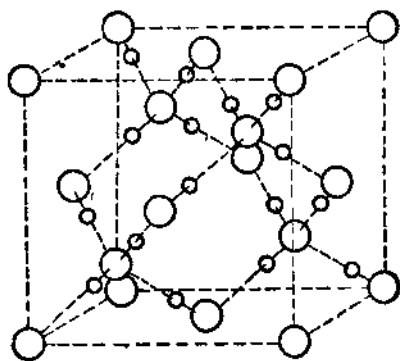


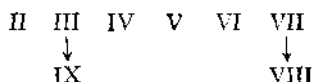
图 8.2.6 冰- $I_h$  的结构

H<sub>2</sub>O 分子具有四面体向分布的氢键所引起的。正是这种结构使冰的密度比水小,冰能浮在水面上,使水具有一系列特殊的性能。

在真空中,控制温度在  $-120^{\circ}\text{C}$ — $-140^{\circ}\text{C}$ , 尚可从水蒸气直接结晶成立方晶系的冰-I<sub>c</sub>。在 153K 以上,冰-I<sub>c</sub> 不如冰-I<sub>h</sub> 稳定。

冰-I<sub>c</sub> 的结构中,氧原子的排列和金刚石相似,而氢原子的排列和冰-I<sub>h</sub> 一样,也是无序结构。图 8.2.6 示出冰-I<sub>c</sub> 的结构。

冰在加压的条件下,尚可转变成一系列不同晶型的结构,其晶型分别记为



其中 IX 和 VIII 分别为 III 和 VII 的低温晶型。图 8.2.7 示出水和冰的相图。

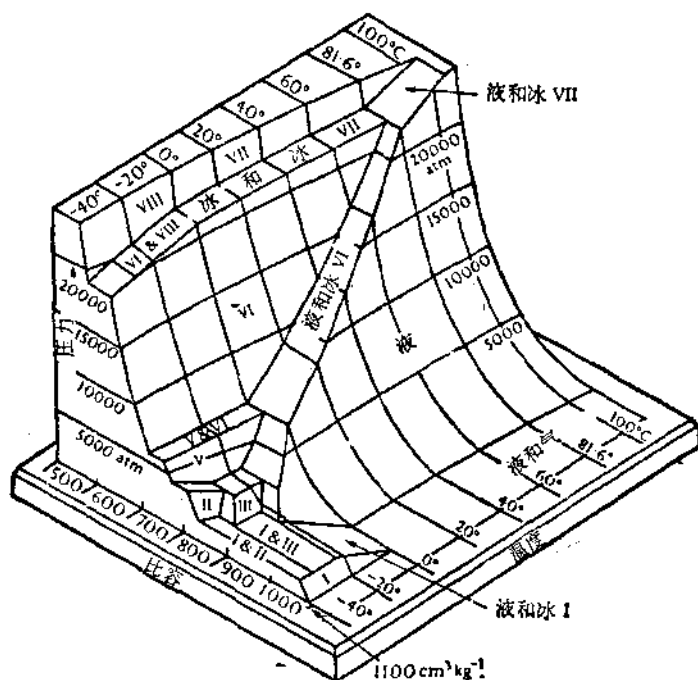


图 8.2.7 水和冰的相图

在各种晶型的冰或水中,  $\text{H}_2\text{O}$  分子均可看作四面体向分布的电荷体系, 这是各种冰和水结构的共同点。但在冰-II 和冰-V 中, 氢键体系有些不同, 它们在高压下增大密度使四面体变形, 冰-II 的第五个配位由冰-I<sub>s</sub> 的  $4.5 \text{ \AA}$  变至冰-II 的  $3.24 \text{ \AA}$ , 而冰-V 的第五和第六个配位为  $3.28 \text{ \AA}$  和  $3.45 \text{ \AA}$ 。

在冰 VI, VII 和 VIII 三种晶体中, 氢键体系还出现互相穿插交叉现象。图 8.2.8 示出冰-VIII 的结构。由图可见, 氧原子按体心立方排列, 这样每个  $\text{H}_2\text{O}$  分子都有八个距离相等的近邻, 但它只和四个  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间有氢键形成, 这样结构中出现两套相互穿插交叉的氢键体系。

各种高压晶型的冰, 其密度都比冰-I 高, (II 1.17, III 1.16, IV 1.29, V 1.23, VI 1.31, VII 1.65, VIII 1.65, IX  $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。其原因并不是高压下氢键  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  缩短所致, 而是 O 原子的配位数增加, 出现 O 和 O 间的非键配位, 使其密度增大。

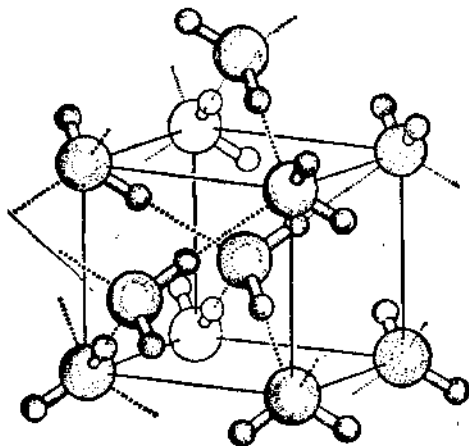


图 8.2.8 冰 VIII 的结构

### 8.2.3 水的结构

水和人们的生活、动植物的生长以及工农业的生产关系极为

密切,人们对于水的结构极为关注,进行过大量的研究。

当温度升高冰熔化为水时,冰的空旷的氢键体系瓦解,变为堆积密度较大的水,另一方面,热膨胀又使水的密度下降,所以在熔点附近温度改变时,两种相反的因素使密度发生变化,导致水在4°C时具有最大的密度。不同温度下,水中氢键数目不同,Raman光谱和粘度测量指出20°C时水的氢键数目大约为同量冰中的一半。

$H^+$  和  $OH^-$  的淌度分别为  $32.5 \times 10^{-4}$  和  $17.8 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ , 而其它离子均小于  $6 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。计算结果表明从  $H_3O^+$  中移去一个质子去和另一水分子结合所需能量很小,即反应



很容易进行。图 8.2.9(a) 为  $H^+$  处在 A 位置转移到 B 位置的示意图。在这过程中,  $H^+$  不必亲自由 A 运行到 B, 而可由  $H_2O$  的替换接力方式进行迁移;同理,  $OH^-$  也可用替换接力的方式进行迁移,如图 8.2.9(b) 所示,所以  $H^+$  和  $OH^-$  均具有比较高的淌度。

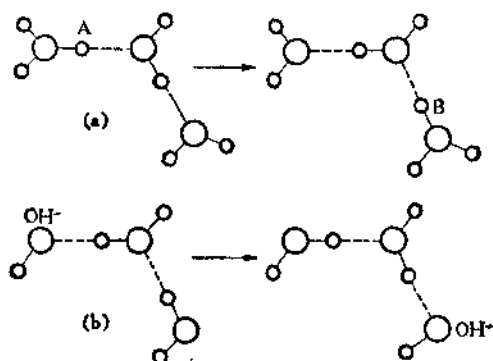


图 8.2.9  $H^+$ (a) 和  $OH^-$ (b) 中质子迁移的方式

水和冰的结构估计有许多相似之处,每个  $H_2O$  分子均以四面体电荷分布体系存在,但是水比冰具有更高度的无序结构,这一点已被 X 射线衍射效应所证实。从衍射图的径向分布曲线来看,在 1.5°C 时,每个  $H_2O$  分子平均有 4.4 个近邻  $H_2O$  分子,平均距离为 2.90 Å。在 83°C 有 4.9 个分子,平均距离为 3.05 Å。当温度升

高时，第一个峰逐渐与第二个峰接近，第二个峰的范围约为 4.5—4.9 Å。说明和冰中 H<sub>2</sub>O 分子的最近距离 2.8 Å 和次近距离 4.5 Å 相符合。

如果考虑每个 H<sub>2</sub>O 分子均按四面体向与周围四个最邻近的 H<sub>2</sub>O 分子结合，而其密度又必须大于冰-I<sub>h</sub>，对水中分子的排列方式提出三种模型：第一种，水采用石英型式的结构（参看 9.1 节），代替冰-I<sub>h</sub> 的鳞石英型的结构（参看 9.1 节）。石英密度为 2.66 g·cm<sup>-3</sup>，而鳞石英密度为 2.30 g·cm<sup>-3</sup>。第二种，认为水中分子的连接方式类似于甲烷的水合物的结构 [参看气体水合物的结构（图 8.2.10）]，在该结构的多面体孔穴中存在的不是甲烷分子，而是不以氢键结合的 H<sub>2</sub>O 分子，使水的密度加大。假设结构中氢键的长度和甲烷水合物一样，则这个晶体的密度是 1.00 g·cm<sup>-3</sup>，和水一样。第三种，认为水中分子的连接方式依然保持鳞石英型的结构，只不过略加膨胀，空旷骨架中的空隙加大，并填入 H<sub>2</sub>O 分子，使水的密度较冰为大。

由于液态水的结构问题远没有完全解决，所以水的结构仍然有待深入研究。但从现有数据看来，上述第一种模型不甚合理，因为在石英型的结构中，氢键从正常的键角扭弯了一定的角度\*，使其出现不稳定的作用，它又没有一种办法可以使石英型的结构比鳞石英型的结构出现更为稳定的因素。第二种模型包含一定的合理因素，不仅合理地解释水的密度数据，而且五角十二面体的结构和水分子四面体电荷分布体系很相适应，各个五角十二面体相互间的排列可以有多种方式，适应于液态水中变化多端的具有很大任意性的结合。第三种模型与水的 X 射线衍射图计算所得的水的径向分布函数符合得最好，即水的密度比冰为高，最可能的是由于在冰那样的氢键体系中，在最近邻和次近邻间插入了 H<sub>2</sub>O 分子，其中有一种方案计算的结果，骨架水分子与填隙水分子数目之比为 4:1，骨架水分子间有四个近邻，一个相距 2.77 Å，三个相距

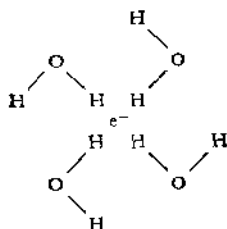
---

\* 在 α-石英中，Si-O-Si 不是在一直线，其键角为 144°。

2.94 Å, 空隙水分子有 12 个骨架 H<sub>2</sub>O 分子的近邻, 相距为 2.94 Å, 3.30 Å, 3.40 Å 和 3.92 Å 各三个。这一模型与实验测定的径向分布曲线符合得较好, 而且继承冰中的氢键体系。

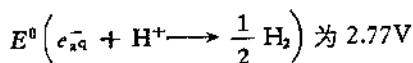
在讨论水的结构和性质时, 还应指出, 水合电子 ( $e_{aq}^-$ ) 的存在\*, 对了解和探讨水的性质有一定的作用。

水合电子是由一个电子和四个(或六个或八个)水分子组成的带电离子, 从六十年代初就已证明它的存在。水合电子的结构可示意如下:



电荷分布的半径约 2.5—3.5 Å。当电离辐射与水作用时, 能生成 H 和  $e_{aq}^-$  两种还原粒子。当金属钠与水作用时, 最初生成的是钠的水合离子 ( $Na_{aq}^+$ ) 和水合电子 ( $Na + (aq) \rightarrow Na_{aq}^+ + e_{aq}^-$ )。水合电子的寿命较短, 在碱性溶液中半衰期为 0.78m sec, 在中性溶液中半衰期为 0.23m sec。

电子水合是个自发的过程, 相应于下一反应的水合自由能为  $e_g^-$  (气态电子)  $\rightarrow e_{aq}^-$  (水合电子),  $\Delta G^0 = -150.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  水合电子是个非常活泼的粒子, 是比氢原子还强得多的还原剂



在水中水合电子的当量电导为  $190 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  仅次于  $H_3O^+$  (349.8  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 与  $OH^-$  (198  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 相近。

\* 可参看: E. J. Hart and M. Anbar, "The Hydrated Electron", Wiley-Interscience (1970)。

## 8.2.4 气体水合物的结构\*

Ar, Xe 以及  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$  等气体分子能与水形成气体水合物晶体,在这种晶体中,水分子形成三维骨架体系,在骨架中有孔穴,它可容纳 Ar, Xe,  $\text{Cl}_2$  等分子,并把它包围在孔穴之中,形成笼形包合物。下面介绍三种有代表性的这种笼形包合物的结构。

### 1. 稀有气体和甲烷等的水合物

将 Ar, Xe,  $\text{CH}_4$  等气体通入水中,可得组成为  $\text{Xe} \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{CH}_4 \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$  等的晶体,晶体属于立方晶系,晶胞参数  $a \approx 12.0 \text{ \AA}$ 。这种立方晶体的结构,可从多面体的结构出发来理解,20个  $\text{H}_2\text{O}$  分子组成五角十二面体,如图 8.2.10(a) 所示,在其 20 个顶点上放  $\text{H}_2\text{O}$  分子,它们之间沿着多面体的边形成氢键,这种正五边形的每个角为  $108^\circ$ ,和四面体的键角 ( $109.5^\circ$ ) 极为相近,很适合于  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间形成氢键,多面体的边长,可按冰中的氢键长度 ( $2.76 \text{ \AA}$ ) 结合。在晶胞中,包含两个这种十二面体,其中一个若放在立方体的顶点,另一个放在立方体的中心(取向不同),另外,再在四个十二面体之间的空隙上再放一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子,一个晶胞共计放六个  $\text{H}_2\text{O}$  分子。这样,晶胞中 46 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子围成六个大的 14 面体,每个 14 面体有两个六角形的面,12 个五角形的面,图 8.2.10(b) 示出五角十二面体和十四面体连接的晶胞结构。在这种骨架中,平均 46 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子围成两个稍微小的十二面体,六个稍微大的十四面体。

对于 Ar, Xe,  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等较小的分子,十二面体和十四面体均可将分子包含在其中,这时晶胞的组成为  $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  或  $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ , 相当于  $\text{Xe} \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CH}_4 \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$ 。对于稍微

\* 参看: J. E. D. Davies, *J. Chem. Educ.* **54**, 536 (1977)。

M. Hagen, "Clathrate Inclusion Compounds", Reinhold (1962)。

大的 $\text{Cl}_2$ ，若六个十四面体中装 $\text{Cl}_2$ ，而两个十二面体容纳 $\text{H}_2\text{O}$ ，则晶胞中有六个 $\text{Cl}_2$ ，48个 $\text{H}_2\text{O}$ ，相当于组成 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。近来较精确的化学分析和密度测定， $\text{Cl}_2$ 水合物的组成应为 $\text{Cl}_2 \cdot 7\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ ，估计在十二面体中有一部分(约20%)仍被 $\text{Cl}_2$ 所占据。

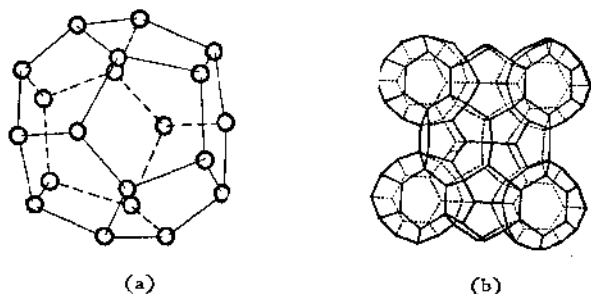


图 8.2.10  $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$  水合物的结构(多面体顶点上为  $\text{H}_2\text{O}$  分子的位置)

## 2. $\text{CHCl}_3$ 的水合物

$\text{CHCl}_3$  的水合物能形成另一种结构的立方晶体，立方晶胞参数  $a = 17.2 \text{ \AA}$ ，晶胞中含有 136 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子，形成两种形式的笼形孔穴，较小的是五角十二面体，每个晶胞有 16 个，较大的是十六面体，每个晶胞有 8 个。图 8.2.11 示出晶体中十二面体与十六面体的堆积情况，当  $\text{CHCl}_3$  分子填入大孔穴，小孔穴空着，组成

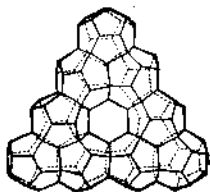


图 8.2.11  $\text{CHCl}_3$  水合物的结构

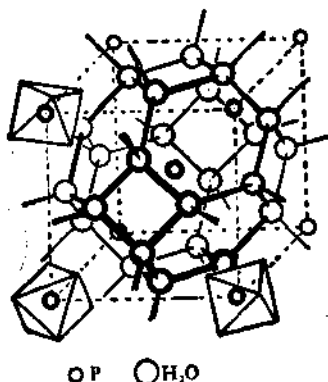


图 8.2.12  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的结构



为  $\text{CHCl}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。若  $\text{CHCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{S}$  气体共同通入水中，大孔穴装  $\text{CHCl}_3$ ，小孔穴装  $\text{H}_2\text{S}$ ，水合物晶体的组成为  $\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3. $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合物的结构

$\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水合物晶体属于立方晶系，晶胞参数  $a = 7.678 \text{ \AA}$ ，空间群为  $O_h^2 - Im\bar{3}m$ 。它是由  $\text{H}_2\text{O}$  分子组成的具有多面体孔穴的包合物。

24 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子组成削角八面体结构，如图 8.2.12 所示。平均每个晶胞包括 12 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子和两个十四面体（削角八面体）孔穴，在每个孔穴中包含  $\text{HPF}_6$ ，组成为  $\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的结构。

## 8.2.5 水合物的结构

水合物是指晶体中包含  $\text{H}_2\text{O}$  分子或  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{H}_3\text{O}_2^+$  等离子的化合物。水在晶体中的作用很不一致；在气体水合物中， $\text{H}_2\text{O}$  分子构成三维骨架，在骨架的孔穴中包藏一些气体分子；在分子筛或粘土中，硅（铝）氧组成三维骨架，在骨架的孔穴中包藏水分子，脱水或失水不会破坏骨架；在酸、碱和盐类水合物中，水分子和其它分子或离子共同组成晶体。水分子通常是与金属离子配位，形成络合离子，如  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$  等。有时水分子与负离子通过氢键结合，例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中有一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子和负离子通过氢键结合在一起。在某些晶体中，水分子占据一些固定的点阵位置上，而不直接和正离子或负离子结合，例如明矾中的 12 个结晶水，有 6 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子配位在三价正离子上，而其它 6 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子和金属离子没有直接的作用。在一般情况下，失去部分结晶水，就会破坏原有的晶体结构，已知只有  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  是个例外，失水并不破坏结构，因为  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结构和  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  相似，后者有足够的空间容纳  $\text{H}_2\text{O}$  分子。

许多无机物是从水溶液中结晶出来的，常常带有结晶水，以水合物的形式存在。在大多数情况下，水的存在可使结构起稳定的作用。有的化合物只能以带有结晶水的形式出现，例如，存在

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$  晶体, 而尚未制备出  $\text{Fe}^{2+}[\text{SiF}_6]^{2-}$  晶体. 加热除去结晶水通常会使结构破坏, 而形成新的无水的或结晶水较少的晶体. 当然加热时失水的晶体, 加热前不一定含有水分子, 因为只含有  $\text{OH}^-$  离子的晶体, 结构破坏时也会产生水. 如象  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  加热时都可能失水. 水合物严格讲是指化合物中含有确定数目的水分子, 象粘土等含水量可多可少, 称为吸附水较合适.

大多数情况下, 水分子和正离子结合, 即用水的孤对电子去和正离子配位, 降低正离子的电荷密度, 对于正离子而言, 正价电荷高, 离子半径小, 水合能力大; 对于负离子而言, 半径大者易水合. 所以  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  盐一般是无水的, 而  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  通常是水合的晶体. 离子荷电的多少对水合的影响可从以下例子说明:  $\text{CsCl}$  无水,  $\text{BaCl}_2$  有一个和两个  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaCl}_3$  有六个和七个  $\text{H}_2\text{O}$ , 即高价正离子水合数目较多.

水很难存在于硫化物和磷化物中, 因为它不能形成氢键. 由于水的结构的影响, 在水合物晶体中水总是以四面体的形式出现, 两个氢原子以氢键和负离子基团结合, 而氧原子上的孤对电子倾向于和正离子基团结合, 这些基团既可以是金属离子, 也可以是另一水分子中的氢, 两个孤对电子也可以同时和一个金属离子作用, 水在晶体中的结合形式已归纳在图 8.2.2 中.

按水的配位情况可将水合物分类, 这里的分类方法按  $\text{M}_m\text{A}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$  通式中金属离子 M 的配位数 ( $c$ ) 与  $\frac{x}{m}$  值的大小关系分为三类:

$$1. c = \frac{x}{m} \quad \text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ 中含 } \text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} \text{ 离子, 其结构近似}$$

于  $\text{CsCl}$  型的结构, 每个水分子均与两个  $\text{SO}_4^{2-}$  的氧原子结合, 如同图 8.2.2 中的 (g) 所示.  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中, 包含八面体配位的  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  离子,  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  中包含四方反棱柱  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  离子, 而在  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}(\text{BrO}_4^-)_3$  中有九配位的  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  离子,

呈三加冠三棱柱形。

2.  $c < \frac{x}{m}$   $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的结构中由  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  通过一个  $\text{H}_2\text{O}$  连接起来。  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中  $\text{Cu}^{2+}$  由四个  $\text{H}_2\text{O}$  和两个氧原子配位，而晶体中平均每个  $\text{Cu}^{2+}$  有五个  $\text{H}_2\text{O}$  分子，所以有一个  $\text{H}_2\text{O}$  分子不和  $\text{Cu}^{2+}$  接触，它在晶体中把  $\text{SO}_4^{2-}$  中的氧原子与和  $\text{Cu}^{2+}$  配位的  $\text{H}_2\text{O}$  分子结合在一起。图 8.2.13 示出  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中第五个结晶水的作用。

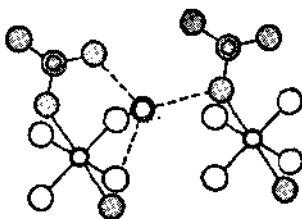


图 8.2.13  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中不和  $\text{Cu}^{2+}$  配位的  $\text{H}_2\text{O}$  分子的作用(图中有阴影的代表氧原子，没有的代表  $\text{H}_2\text{O}$  分子)

3.  $c > \frac{x}{m}$   $\text{LiA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-$  等)晶体包含  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  柱形离子，其中  $\text{Li}^+$  由六个  $\text{H}_2\text{O}$  分子配位，如图 8.2.14(a) 所示。在  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体中，每个  $\text{H}_2\text{O}$  分子和两个  $\text{Li}^+$  配位，还和两个  $\text{ClO}_4^-$  中的一个氧原子配位，形成  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  氢键，如图 8.2.14(b) 所示。

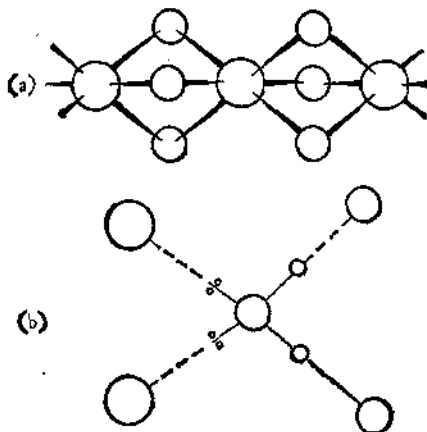


图 8.2.14  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体中  $\text{Li}^+$  的配位 (a) 和  $\text{H}_2\text{O}$  的配位 (b) (大球代表  $\text{Li}^+$ ，中等球代表氧原子，小球代表氢原子)

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  晶体中,  $\text{Li}^+$  由  $2\text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{OH}^-$  形成四面体配位。由于每个  $\text{Li}^+$  周围配位  $\text{H}_2\text{O}$  分子数, 多于晶体中  $\text{Li}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子数的比值, 每个  $\text{H}_2\text{O}$  分子要和两个  $\text{Li}^+$  配位, 形成链型结构, 如图 8.2.15 所示。

$\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中, 各个离子和分子的配位情况如下:

$\text{K}^+$ : 由  $4\text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{F}^-$  配位, 呈稍有变形的八面体形。

$\text{F}^-$ : 由  $4\text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{K}^+$  配位, 呈变形的八面体形。

$\text{H}_2\text{O}$ : 由  $2\text{K}^+$  和  $2\text{F}^-$  配位, 呈四面体形, 氧原子上的孤对电子指向  $\text{K}^+$ , 正电性一端与  $\text{F}^-$  形成  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$  氢键。

$\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体的结构及配位关系示于图 8.2.16 中, 图中带阴

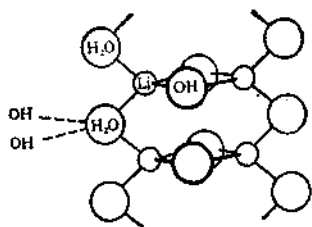


图 8.2.15  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  的结构

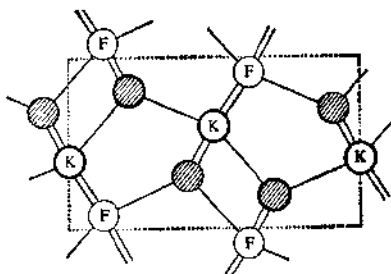


图 8.2.16  $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的结构

影的球代表  $\text{H}_2\text{O}$ , 双线代表和上下两个原子配位。

水合金属氯化物的晶体中, 金属原子的配位情况非常多样, 举例说明。

(1)  $\text{SrCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中,  $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  为八配位。由  $4\text{Cl}^-$  和  $4\text{H}_2\text{O}$  组成呈四方反棱柱形。图 8.2.17 示出  $\text{SrCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中层型分子的结构。

(2)  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体中,  $\text{Sr}^{2+}$  为九配位, 由  $9\text{H}_2\text{O}$  组成呈三加冠三棱柱形的链型结构。

(3)  $\text{CsMnCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中,  $\text{Mn}^{2+}$  呈变形八面体配位。由  $4\text{Cl}^-$  和  $2\text{H}_2\text{O}$  组成。

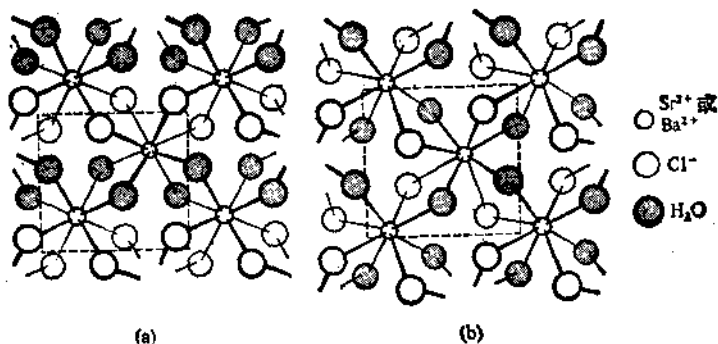


图 8.2.17 SrCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(a) 和 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(b) 的结构

## 8.3 酸和酸式盐的结构

### 8.3.1 酸的种类和酸性的强弱

按照酸的组成和结构特点,无机酸可分为下列几类:

#### 1. 氢化物酸 H<sub>m</sub>X<sub>n</sub>

这类酸的大部分在常温下是气体,溶于水而成酸溶液。重要的有 HF, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, 另外还有 HN<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等。

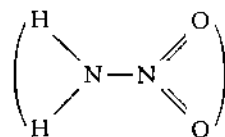
#### 2. 简单含氧酸 (HO)<sub>m</sub>XO<sub>n</sub>

在气态或晶体中每个分子只包含一个 X 原子, X 和多个氧原子相连,而氢原子又和氧原子相连。因此这类酸的通式可写成 (HO)<sub>m</sub>XO<sub>n</sub>。有些酸在室温下是液体,如 HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> 等,有些则是固体,如 H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, HIO<sub>3</sub>, HIO<sub>4</sub> 和 H<sub>4</sub>IO<sub>6</sub> 等。有些酸稳定性较差,仅存在于水溶液中,如 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HOF, HOCl, HOBr, HOI, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>, HBrO<sub>3</sub> 等。

在这类酸中 OH 可被其它基团所取代,例如 HSO<sub>3</sub>F 和 HSO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 等。

#### 3. 多核含氧酸 H<sub>m</sub>X<sub>p</sub>O<sub>n</sub>

这类酸中,中心原子 X 之间以一定数目相连。例如常温下以

固态存在的  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$   和  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ 。仅在溶液中

存在的  $\text{H}_2\text{X}_2\text{O}_6$  ( $p = 3-6$ )。此外,还有  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  等含氧酸根存在。

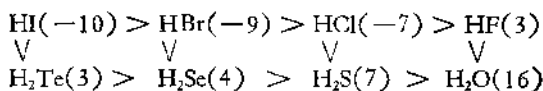
#### 4. 过酸

过酸结构中包含有一—O—O—基团,例如  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{HO}_3\text{S—O—O—SO}_3\text{H})$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  等。

#### 5. 焦酸和偏酸

由两个或多个  $[\text{XO}_n]$  基团共用 O 原子而形成复杂的含氧酸离子,例如焦磷酸  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 焦硫酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  等,若每一个  $[\text{XO}_n]$  基团与其它  $[\text{XO}_n]$  基团共用两个 O 原子时,则称为偏酸,如偏硼酸  $\text{HBO}_2$  等,属于这一类尚有若干同多酸和杂多酸。

酸的强度与分子结构有着密切关系。对于  $\text{H}_n\text{X}$  型的酸,在水中的解离度决定于 X 的电价和大小。一般 X 的电价低,半径大,容易解离,酸性较强。强弱次序可表示如下:



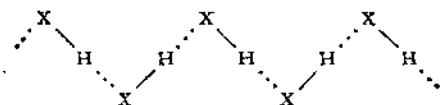
括号中的数值为  $\text{p}K_a$  值,  $K_a$  指第一级解离常数。

对于简单含氧酸  $[(\text{HO})_m\text{XO}_n]$ , 酸性的强弱决定于  $n$  的数目,  $n$  愈大酸性愈强。  $n = 0$ , 如硼酸  $(\text{HO})_3\text{B}$ , 次氯酸  $\text{HOCl}$  等,  $\text{p}K_1$  值  $\sim 8.5 \pm 1.0$ , 是极弱酸。  $n = 1$ , 如亚硫酸  $(\text{HO})_2\text{SO}$ , 亚硝酸  $(\text{HO})\text{NO}$ , 碳酸  $(\text{HO})_2\text{CO}$  等,  $\text{p}K_1$  值  $\sim 2.8 \pm 0.9$ , 是弱酸。  $n = 2$ , 如硫酸  $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ , 硝酸  $(\text{HO})\text{NO}_2$ , 氯酸  $(\text{HO})\text{ClO}_2$  等,  $\text{p}K_1$  值从 1 至 -3, 是强酸。  $n = 3$ , 如高氯酸  $(\text{HO})\text{ClO}_3$  则是极强酸。  $n$  的数值表明和中心原子 (X) 连接的 O 的数目, X 和 O 间一般形成配键 ( $\text{X} \rightarrow \text{O}$ ), 从 X 原子提供一些电子到 X 和 O 之间, 使 X 带正电性 X 原子又从 HO 中的氧原子抽调来一些电子, 削弱 H—O 间的结合力, 使 H 解离倾向增大, 酸性增强。

含氧酸的各级电离常数比值约为  $K_1:K_2:K_3 = 1:10^{-5}:10^{-10}$ , 如  $H_3PO_4$  的  $K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$ ,  $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$ ,  $K_3 = 10^{-12}$ . 各级电离常数差别的根源在于电离后与 X 相连的荷负电的氧原子 ( $X-O^-$ ), 不象配键  $X \rightarrow O$  从 X 抽调电子, 反而把负电荷供给 X 原子, 这种给电子效应大体上等于一个配键的吸电子效应. 例如  $HSO_4^-$  的解离常数与  $n = 1$  的酸相仿, 即  $H_2SO_4$  的  $K_2$  大体上和  $H_2SO_3$  的  $K_1$  相等.

### 8.3.2 酸的晶体结构

卤化氢酸 HX 的单个分子的结构数据已列于表 2.2.2 中. 在晶体中这些酸均形成曲折链形氢键体系



链的结构数据如下表所示.

HX	X-H(Å)	X...X(Å)	$\angle X-X-X$	注
HF		2.49	$120^\circ$	$-125^\circ\text{C}$ , 无限长链
		2.53	$104^\circ$	(HF) <sub>6</sub> 六元环
HCl	1.28	3.69	$93.5^\circ$	105K
HBr	1.38	3.91	$91^\circ$	74K

不含结晶水的含氧酸, 已知其结构的有  $\alpha\text{-HIO}_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $H_2SeO_3$ ,  $H_3PO_4$  等. 今将其结构分别讨论如下:

$\alpha\text{-HIO}_3$  的结构示于图 8.3.1 中. 分子呈三角锥形, I—O 键长为  $1.83 \text{ \AA}$  (平均), 在晶体中, I 除分子内的三个最近的配位外, 尚有三个次近的配位, I—O 距离为  $2.68 \text{ \AA}$  (平均), 比 I 和 O 的 van der Waals 半径短得多, 所以可以近似地看作 I 原子周围有六个氧原子呈变形的八面体配位. 图 8.3.1 中的三个黑球, 代表这种八面体的一个面, 面中示出的 I 原子分别用实线和虚线表达了六配位的情况. 分子中的 H 原子和一个氧原子相连, 分子之间通过

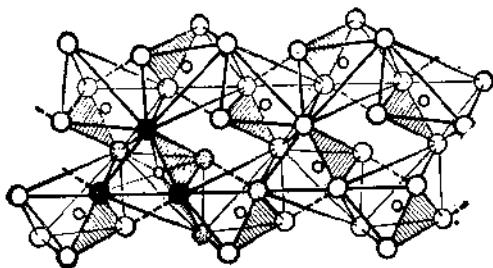
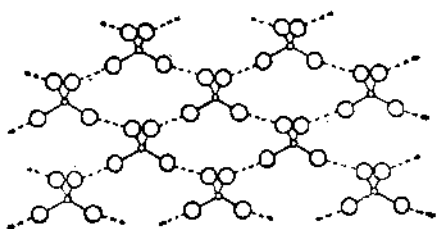


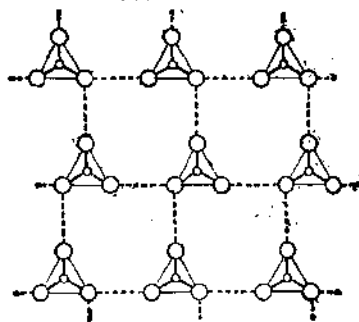
图 8.3.1  $\alpha$ - $\text{HIO}_3$  的结构(图中小球代表碘原子,大球代表氧原子,标有斜线的表示  $\text{IO}_3^-$  中的三个氧原子,虚线代表氢键)

$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键连成链型氢键体系,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键长为  $2.68 \text{ \AA}$ 。

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  等,  $\text{H}:\text{XO}_n$  的比值均为  $2:1$ , 可使每个酸根周围有四个氢键, 形成层型结构。兹将  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$



(a)



(b)

图 8.3.2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (a) 和  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ (b) 的氢键体系示意图



结构中的氢键体系示于图 8.3.2.

晶态  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为一层型结构, 在每一层中, 每个  $\text{PO}(\text{OH})_3$  分子通过氢键和周围六个其它分子相连, 其中有四个短氢键, 键长为  $2.53 \text{ \AA}$ , 两个弱氢键为  $2.84 \text{ \AA}$ , 氢键的分布如图 8.3.3 所示.

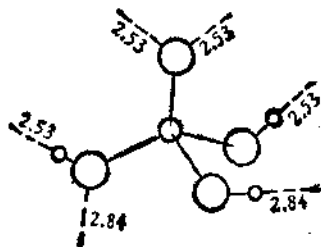


图 8.3.3  $\text{H}_3\text{PO}_4$  晶体中的氢键

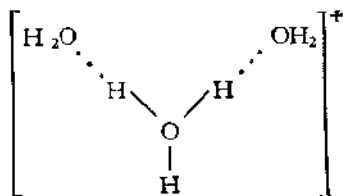
### 8.3.3 质子水合物的结构

质子的水合问题长期吸引人们的兴趣. 早在二十年代, 就已提出溶液中存在  $\text{H}_3\text{O}^+$  的看法, 并有许多工作从溶液的性质出发, 研究水合质子的性质和结构. 五十年代以来, 用衍射法对  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等晶体结构进行测定, 得到  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  等水合质子的几何构型.

近年来, 利用 X 射线衍射和中子衍射, 对大量酸和酸式盐的水合物的晶体结构进行准确测定, 为多种水合质子的几何构型积累了大量数据. 例如在  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等十余种酸和酸式盐晶体中, 发现存在  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子,  $\text{H}_3\text{O}^+$  为三角锥形, 能分别和其它水分子形成强氢键,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  平均键长为  $2.57 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$  平均为  $109.3^\circ$ , 很接近四面体构型. 在  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等晶体中发

现水合质子  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , 结构式为  $\left[ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} - \text{H} \cdots \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \right]^+$ , 每一个

氧原子都呈三角锥形。在  $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中存在水合质子  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 其结构为



$\angle \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$ ,  $115.9^\circ$ 。在  $\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  中存在水合质子  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , 其结构式为

表 8 3.1 有关水合质子的结构数据

水合质子	结 构	O...O 距离(Å)	化 学 物 质	说 明
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]^+$		$[\text{H}_3\text{O}]X$ (X=F, Cl, Br, I) $[\text{H}_3\text{O}]\text{ClO}_4$ $[\text{H}_3\text{O}]\text{HSO}_4$ $[\text{H}_3\text{O}]_2\text{SO}_4$	与 $\text{NH}_3$ 分子构型相同, 为三角锥形
$\text{H}_3\text{O}_2^+$	$[\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2]^+$	2.424	$[\text{H}_3\text{O}_2]\text{ClO}_4$	H为中心对称
	$[\text{H}_2\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}_2]^+$	2.47	$[\text{H}_3\text{O}_2]\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	不对称 O—H = 0.99 Å H...O = 1.48 Å
$\text{H}_3\text{O}_3^+$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	2.47	$\text{HBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	中心 $\text{H}_3\text{O}$ 被两个 $\text{H}_2\text{O}$ 和一个 Br 按三角锥形配位
		2.50	$[\text{H}_3\text{O}_3][\text{H}_3\text{O}_4]$ $2\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_3\text{O}_4^+$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \quad \text{H} \cdots \text{OH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \vdots \\ \quad \quad \quad \text{OH}_2 \end{array} \right]^+$	2.51 两个 2.54	$[\text{H}_3\text{O}_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	中心 $\text{H}_3\text{O}$ 被三个 $\text{H}_2\text{O}$ 按三角锥形配位

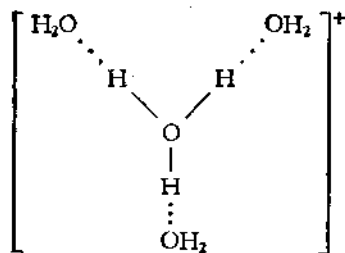


图 8.3.4 示出  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  等水合质子的几何构型。表 8.3.1 列出有关水合质子的结构数据。

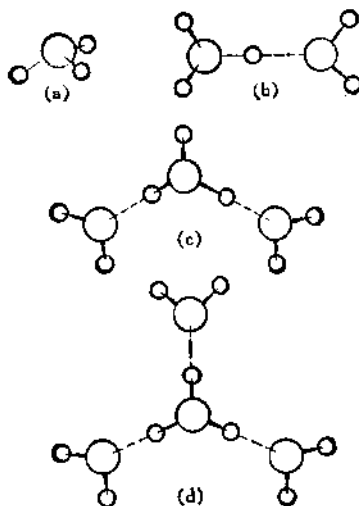


图 8.3.4 水合质子的结构  
(a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (b)  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (c)  $\text{H}_7\text{O}_3^+$  (d)  $\text{H}_9\text{O}_4^+$

### 8.3.4 酸式盐的结构

酸式盐是介于酸和正盐之间的化合物，在酸式盐中负离子可以是简单的  $\text{X}^-$ ，也可以是复杂的基团  $\text{XO}_n^{m-}$ 。常有较强的氢键将负离子连接起来。下表列出若干酸式盐中氢键的键长。酸式盐中

化 合 物	$d(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})(\text{\AA})$
$\text{KH}_3(\text{SeO}_4)_2$	2.566, 2.602
$\text{KH}_3(\text{PO}_4)_2$	2.422
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	2.436, 2.444
$\text{KHCO}_3(298^\circ\text{K})$	2.588
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2.487

的氢键体系,其结构特点和酸中相似,今按酸式盐中  $\text{H}:\text{XO}_n$  比例的不同,分类列于下表 8.3.2 中。

表 8.3.2 含氧酸的酸式盐中负离子的氢键连接情况

$\text{H}:\text{XO}_n$ 比值,每个负离子的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 数	氢键体系	实 例
(a) 1:2	1	二聚 $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
(b) 2:3	1 和 2	三聚 $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NO}_3)_3$
(c) 1:1	2	二聚 $\text{KH}_2\text{SO}_4, \text{NaH}_2\text{PO}_4$
		一维 $\text{NaHCO}_3$
(d) 3:2	3	一维 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_4)_2$
(e) 2:1	4	一维 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		三维 $\text{KH}_2\text{PO}_4$
(f) 3:1	6	三维 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_7$

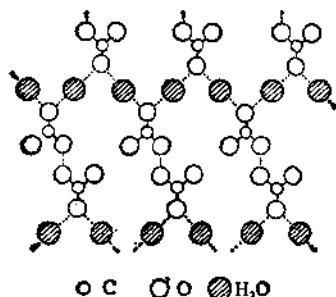
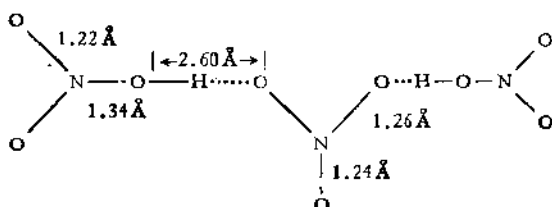


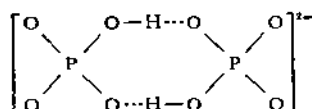
图 8.3.5  $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结构  
(图中带阴影的球代表  $\text{H}_2\text{O}$  分子)

(a)  $H:XO_n$  为 1:2. 在这种情况下,  $XO_n$  只能通过氢键连接成对, 例如  $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$  的晶体结构属于这种型式. 图 8.3.5 为  $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$  层型结构的示意图. 由图可见,  $CO_3^{2-}$  和  $HCO_3^-$  离子由一强氢键连接成对,  $O-H \cdots O$  键长为  $2.53 \text{ \AA}$ , 而  $H_2O$  分子将这些成对的离子进一步连接起来,  $H_2O$  分子和  $CO_3^{2-}$  离子间的氢键较长, 为  $2.75 \text{ \AA}$ .

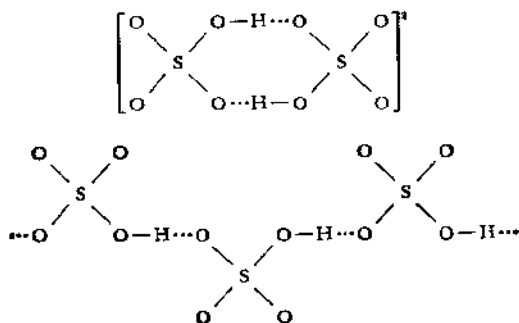
(b)  $H:XO_n$  为 2:3.  $NH_4H_2(NO_3)_3$  的结构属于这种类型, 三个  $NO_3^-$  由两个氢键连接成直线型, 如下式所示.



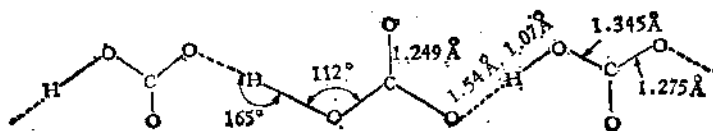
(c)  $H:XO_n$  为 1:1. 在这种情况下,  $XO_n$  可通过氢键连接成二聚体或成环状或成无限的长链.  $SnHPO_4$  晶体中  $HPO_4^{2-}$  结合成二聚离子



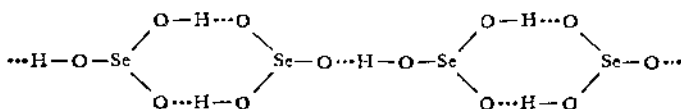
$KHSO_4$  晶体中  $HSO_4^-$  既可以结合成二聚离子, 又可以结合成无限长链



在  $\text{NaHCO}_3$  晶体中,  $(\text{HCO}_3^-)_n$  连接成链型氢键体系如下:



(d)  $\text{H}:\text{XO}_n$  为 3:2.  $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$  和  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  均由  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $\text{HSeO}_3^-$  交替连接成下式所示的链型氢键体系:



由中子衍射测定,在  $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$  中,  $\text{O}-\text{H}$  为  $1.04 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  为  $2.559 \text{ \AA}$  (平均). 在结构中由于  $\text{H}$  的无序分布,而影响它的对称性.

(e)  $\text{H}:\text{XO}_n$  为 2:1. 这种比例的  $\text{XO}_n$  离子,可与周围的  $\text{XO}_n$  离子形成链型氢键体系. 例如,在  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶体中,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  连接成链型氢键体系(图 8.3.6).



图 8.3.6  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  晶体中  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  连接成的链型氢键体系

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  是重要的铁电材料,晶体属于四方晶系,每个  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和周围四个  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  连接成三维氢键体系,氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键长为  $2.487 \text{ \AA}$ ,每个氢键均和四重轴垂直.若忽略  $\text{K}^+$ ,并以虚线代表氢键,则  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中氢键的连接情况如图 8.3.7 所示.

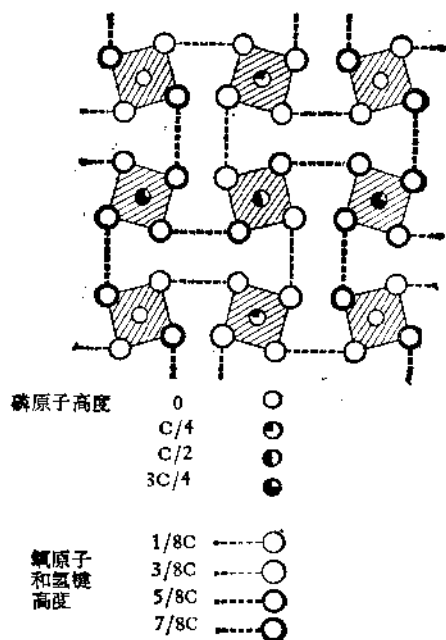
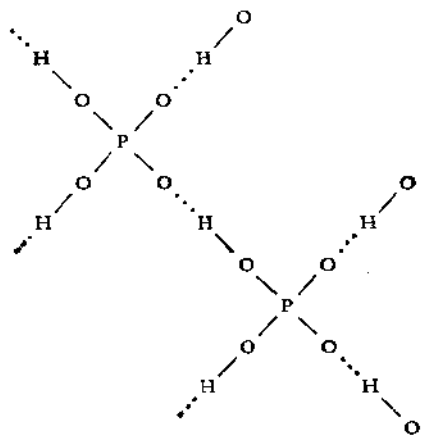
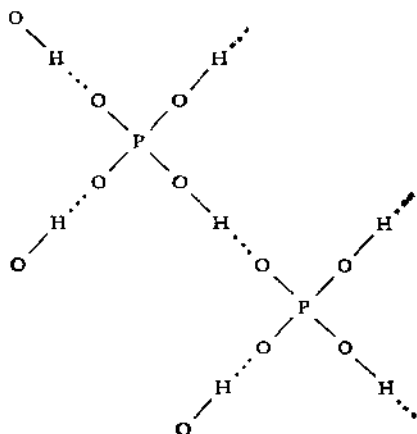


图 8.3.7  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体中  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-}$  的氢键体系

在 121K 以下, 氢键有序排列如下:



即全部 H—O—处在结构中  $\text{PO}_4$  基的同一侧。当对晶体加一合适的电场,氢键的极化作用就会发生反向,其排列示意如下:



$\text{KH}_2\text{PO}_4$  的这种自动取向和反向的电极化作用,使它形成铁电材料。高于 121K,热运动使氢键的这种定向有序排列被破坏,这时的晶体称为仲电体。铁电-仲电转变,可由热容-温度关系曲线得到证实。在 121K 出现一个高峰,热容值特别大,它和氢键的无序化所需的能量相对应。

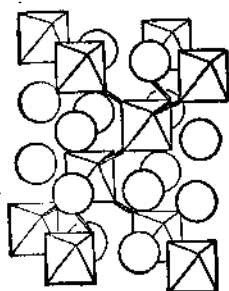


图 8.3.8  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$  的结构(图中双线代表氢键)

(f)  $\text{H}:\text{XO}_n$  为 3:1,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$  晶体属于六方晶系,  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  为八面体离子,处在三重轴上,每个  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  离子与周围离子形成六个氢键,其结构示意图于图 8.3.8 中。

除上述含氧酸的酸式盐外,还有一些氢卤酸的酸式盐,其中重要的一种是  $\text{MHF}_2$ , ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$ ) $\text{HF}_2^-$  是直线型,  $\text{F}\cdots\text{F}$  距离有的较短,例如在  $\text{KHF}_2$  中为 2.27 Å,实验测定 H 介于两个 F 的中点,一般认为是对称氢键。有的  $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$  稍长一些,例如  $\text{KH}_2\text{F}_3$  中,  $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$  键长为 2.45 Å。



由于  $K^+$  和  $NH_4^+$  具有相同的大小, 它们的盐类通常是同构的晶体。但是  $KHF_2$  和  $NH_4HF_2$  的结构却不相同, 其原因是在  $NH_4HF_2$  晶体中能形成  $N-H\cdots F$  氢键。图 8.3.9 示出  $NH_4HF_2$  和  $KHF_2$  的晶体结构。在  $KHF_2$  晶体中, 每个  $K^+$  周围有八个  $F^-$  配位,  $K-F$  距离均相等, 而在  $NH_4HF_2$  晶体中, 每个  $NH_4^+$  周围只有四个  $F^-$  配位 ( $2.80\text{ \AA}$ ), 另外四个较远 ( $3.02$  和  $3.40\text{ \AA}$ )。使八个配位按照是否形成  $N-H\cdots F$  氢键分成两组。 $NH_4^+$  和  $K^+$  配位情况的差异使  $NH_4HF_2$  和  $KHF_2$  的晶体结构出现差异。

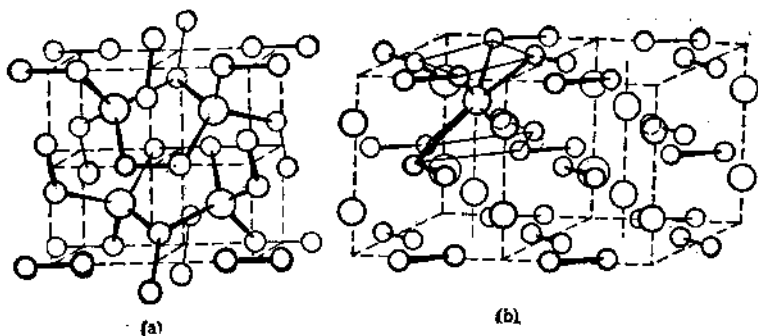


图 8.3.9  $NH_4HF_2$ (a) 和  $KHF_2$ (b) 的晶体结构  
(图中小球代表 F, 大球代表  $K^+$  或  $NH_4^+$ , 没有表示出氢)

## 8.4 氢氧化物的结构

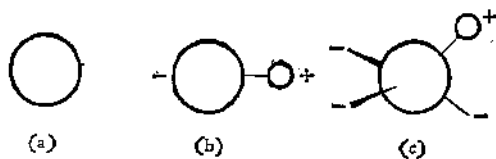
### 8.4.1 $M(OH)_n$ 型化合物的结构

化学式为  $M(OH)_n$  的化合物, 可以是强碱性的碱金属或碱土金属的化合物, 如  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$  等; 可以是两性化合物, 如  $Be(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  等; 还可以是酸性化合物, 如  $B(OH)_3$ ,  $Te(OH)_6$  等。

由于许多金属氢氧化物在水溶液中溶解度较小, 容易生成凝胶状的或絮状的沉淀, 不易制得单晶体, 如  $Al(OH)_3$ ,  $Be(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$  等; 同时由于许多金属氢氧化物容易脱水而

变成氧化物, 如  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  等, 所以许多氢氧化物的结构至今仍然不知道, 是一个有待进一步研究的领域。

在  $\text{M}(\text{OH})_n$  和  $\text{MO}(\text{OH})$  的晶体中, 就  $\text{OH}^-$  与其近邻的正离子间的作用力来看, 可分三种类型: (a) 球形对称的离子, (b) 圆柱形对称的离子, (c) 电荷按四面体分布的离子。情况 (a)



表示  $\text{OH}^-$  是无序取向或自由转动, 如  $\text{NaOH}$  的高温晶型具有  $\text{NaCl}$  型的结构,  $\text{NaSH}$ ,  $\text{KSH}$ ,  $\text{RbSH}$  的高温晶型以及  $\text{CsSH}$  晶体中的  $\text{SH}^-$  也是球形对称的。在情况 (b) 中,  $\text{OH}^-$  呈圆柱形对称, 存在于  $\text{LiOH}$  及常温的  $\text{NaOH}$  等晶体中。在情况 (c) 中,  $\text{OH}^-$  离子间正、负电的吸引导致氢键的形成。若正离子的电荷增加, 半径减小  $M^{n+}$  的极化力增大, 就会促进氢键的形成。  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的相对极化力 (正比于  $\frac{ze}{r^2}$ ) 分别为 1.8, 2.0, 9.2。在  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中有氢键形成, 而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{La}(\text{OH})_3$  中因  $M^{n+}$  的相对极化力小, 没有形成氢键。

### 1. $\text{OH}^-$ 离子呈球形对称的氢氧化物的结构

$\text{KOH}$  的高温晶型中,  $\text{OH}^-$  具有球形对称性, 离子的有效半径为  $1.53 \text{ \AA}$ , 介于  $\text{F}^-$  和  $\text{Cl}^-$  之间, 晶体属于  $\text{NaCl}$  型的结构。

$\text{NaSH}$ ,  $\text{KSH}$  和  $\text{RbSH}$  的高温晶型为  $\text{NaCl}$  型的结构,  $\text{CsSH}$  为  $\text{CsCl}$  型的结构,  $\text{SH}^-$  离子的大小和  $\text{Br}^-$  相似。

### 2. $\text{OH}^-$ 离子定向排列的氢氧化物的结构

$\text{LiOH}$  是层型结构, 在层中每个  $\text{Li}^+$  被四个  $\text{OH}^-$  按四面体向配位, 每个  $\text{OH}^-$  有四个  $\text{Li}^+$  配位, 但均在其一侧, 形成层型结构, 如图 8.4.1 所示。中子衍射研究表明,  $\text{O}-\text{H}$  键垂直于层的平面,  $\text{O}-\text{H}$  键长为  $0.98 \text{ \AA}$ 。由结构数据表明, 相邻两层  $\text{O}$  和  $\text{O}$

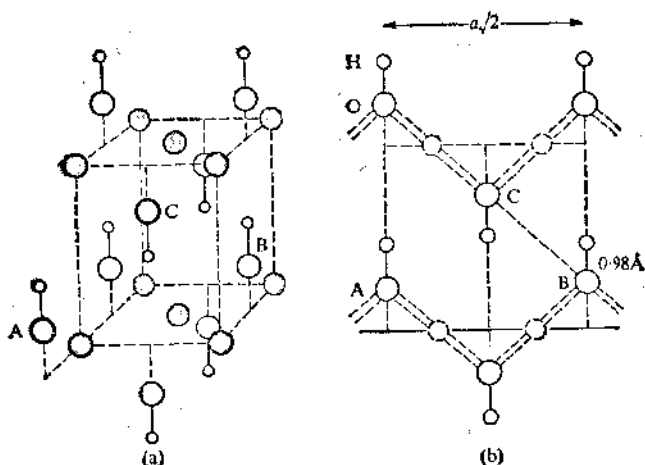


图 8.4.1 LiOH 的晶体结构

(a) 晶胞中原子排列 (b) 结构平行于 (110) 面的截面

间最近距离为  $3.06 \text{ \AA}$ ，并无氢键形成。

NaOH 在室温下稳定存在的晶体，其结构示于图 8.4.2 中， $\text{Na}^+$  有五个最邻近的配位，按四方锥形排列， $\text{Na}-\text{OH}$  键长为  $2.35 \text{ \AA}$ ，根据中子衍射测定的 H 原子位置，如图所示， $\text{O}-\text{H}$  键长为  $1 \text{ \AA}$ ，其中有一  $\text{Na}-\text{O}-\text{H}$  呈直线型，晶体中原子排列成层型，层间  $\text{OH}-\text{OH}$  的最短接触距离为  $3.49 \text{ \AA}$ 。

$\text{M}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$  等) 为层型结构，属于  $\text{CdI}_2$  型，即  $\text{OH}^-$  按六方密堆积  $ABAB\cdots$  排列， $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$  等离子均为八面体配位，八面体共边连

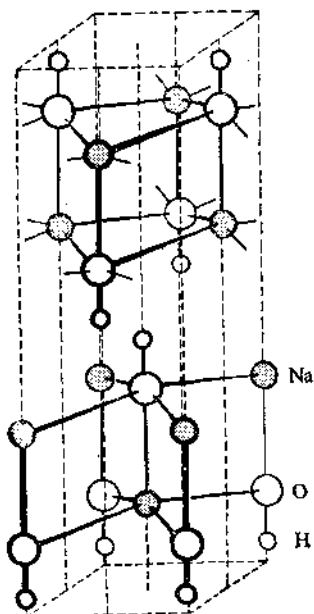


图 8.4.2 NaOH 的晶体结构

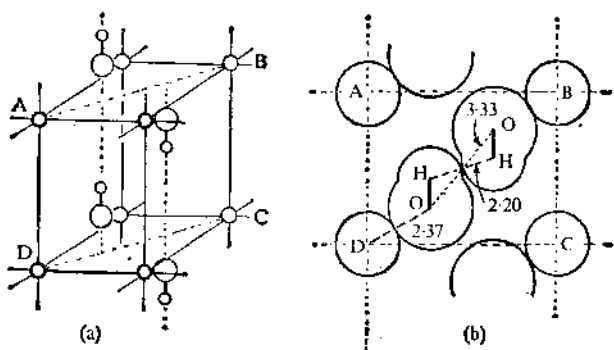


图 8.4.3  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的晶体结构  
 (图中标明 A, B, C, D 者为  $\text{Ca}^{2+}$ , 图中的键长单位为  $\text{\AA}$ )  
 (a) 晶胞图形 (b) 平行于 (110) 平面的截面

接成  $[\text{M}(\text{OH})_2]_n$  层型分子, 每个  $\text{OH}^-$  离子在同一层中与三个 M 原子配位成键, 与相邻层中的三个  $\text{OH}^-$  接触。图 8.4.3 示出  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的结构。

### 3. 形成氢键的 $\text{M}(\text{OH})_2$ 和 $\text{M}(\text{OH})_3$ 的结构

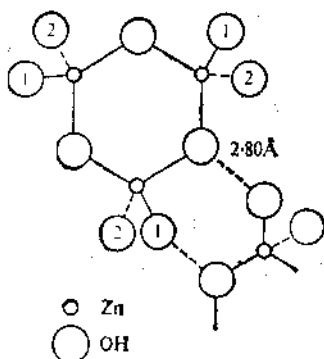


图 8.4.4  $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$  的结构

$\text{Zn}(\text{OH})_2$  有一系列的晶型, 其中之一具有  $\text{CdI}_2$  型的结构, 其它为较复杂的层型结构。 $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$  由  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  四面体共顶点组成三维骨架, 为扭歪的方石英型的结构, 每个  $\text{OH}^-$  由两个 Zn 和两个  $\text{OH}^-$  按四面体配位。OH—OH 距离为 2.77  $\text{\AA}$  和 2.86  $\text{\AA}$ 。说明 OH 基团之间有氢键形成。 $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$  结构比较特殊, 由三个  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  四面体连接成六元环, 如图 8.4.4 所示。

这些六元环通过环外的 OH 连接成柱形。一个环中四面体的上部顶点(标记①), 即为上一环中四面体的下部顶点(标记②), Zn—O 键长为 1.96  $\text{\AA}$ , 而柱间靠 O—H...O 氢键连接, O—H...O 键长

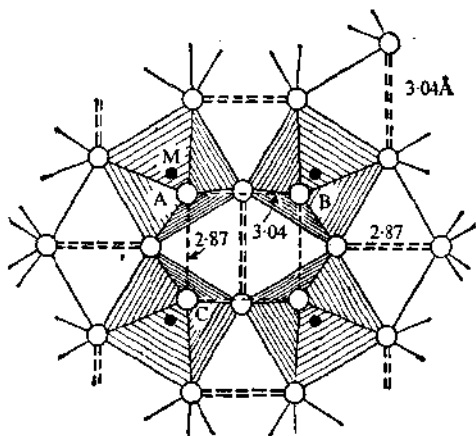


图 8.4.5  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  的晶体结构  
(图中键长的单位为  $\text{\AA}$ )

为  $2.80 \text{\AA}$ 。

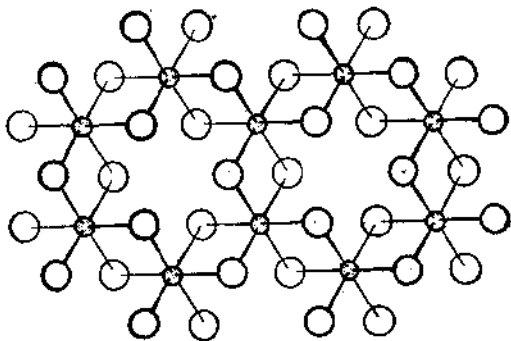


图 8.4.6  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体中层型分子的结构(理想化)

$\text{Sc}(\text{OH})_3$  和  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶体中的 M 被六个 OH 围成八面体配位,八面体按  $\text{ReO}_3$  型的结构连接,稍有扭曲使之形成  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键。 $\text{Sc}(\text{OH})_3$  的结构示于图 8.4.5 中,图中虚线表示氢键,数字表示氢键键长。 $\text{In}(\text{OH})_3$  的中子衍射研究指出 H 原子是统计分布的,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键长为  $2.744 \text{\AA}$  和  $2.798 \text{\AA}$ 。

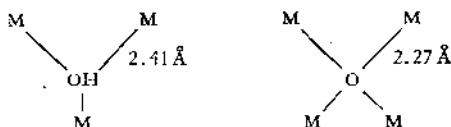
$\text{Al}(\text{OH})_3$  有一系列的晶型,其中主要的两种为  $\alpha$ -型(拜耳石)和  $\gamma$ -型(三水铝石). 所有的晶型均由结构相似的层组成,图 8.4.6 示出  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的层型结构的一部分.

### 8.4.2 $\text{MO}(\text{OH})$ 型化合物的结构

$\text{MO}(\text{OH})$  型化合物中结构已知的有 M 为 Al, Sc, Y, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In 等. 兹将它们的结构分别叙述于下:

#### 1. $\text{YO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{LnO}\cdot\text{OH}$ 的结构

Y 和镧系元素(以 Ln 表示)形成的  $\text{MO}\cdot\text{OH}$  型化合物的结构相同,均为单斜晶系,每个 M 与七个 O 或 OH 配位,呈单加冠的三棱柱形排列,而  $\text{OH}^-$  和氧原子周围的配位如下:



O—OH 距离为  $3.01 \text{ \AA}$ , 意味着它们中间并无氢键形成,  $\text{YO}\cdot\text{OH}$  的中子衍射研究也证明这一结论.

#### 2. $\text{InO}\cdot\text{OH}$ 的结构

$\text{InO}\cdot\text{OH}$  的结构和金红石相似,但由于有氢键形成,稍有扭歪,氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  长度为  $2.58 \text{ \AA}$ . 图 8.4.7 示出  $\text{InO}\cdot\text{OH}$  的结构,图中虚线表示氢键.

$\text{CrO}\cdot\text{OH}$  的一种晶型和这结构相似,但 O 和  $\text{OH}^-$  在结构中具有晶体学上等同的位置.

#### 3. $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$ 的结构

$\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  (硬水铝石),  $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  (针铁矿),  $\alpha\text{-MnO}\cdot\text{OH}$ ,

$\alpha\text{-ScO}\cdot\text{OH}$  和  $\alpha\text{-VO}\cdot\text{OH}$  具有相同的结构.

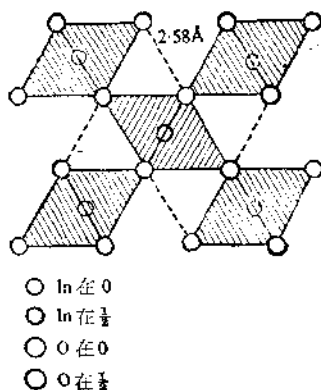
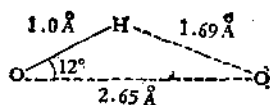


图 8.4.7  $\text{InO}\cdot\text{OH}$  的结构

$\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  的结构示于图 8.4.8(a) 中,其结构可看作八面体共边连接成双链,再共顶点连接成三维的骨架型结构,八面体连接方式示于图 8.4.9(a) 中。根据中子衍射测定的氢原子位置(如图 8.4.8(a)中小黑点,在结构中每个  $\text{OH}^-$  均与一个 O 原子形成氢键,以虚线表示。O—H $\cdots$ O 氢键键长为 2.65 Å, 氢原子稍偏离两个氧原子的连线如下:



每个  $\text{OH}^-$  周围有三个 Al 配位,呈三角锥形,三角锥的另一边是氢原子,Al—OH, 1.98 Å。每个氧原子周围也有三个铝原子配位,接近平面的三角锥形,Al—O 键长为 1.86 Å, O—H $\cdots$ O 氢键沿第四个四面体键方向与之配位。

关于  $\alpha\text{-MO}\cdot\text{OH}$  型结构中的键长数据列于下表:

	$\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$	$\alpha\text{-VO}\cdot\text{OH}$	$\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$	$\alpha\text{-MnO}\cdot\text{OH}$	$\gamma\text{-MnO}\cdot\text{OH}$
M—O (一个)	1.858 Å	1.94 Å	1.89 Å	2.18 Å	2.20 Å
(两个)	1.851	1.96	2.02	1.90	1.87
M—OH (一个)	1.980	2.10	2.05	2.34	2.33
(两个)	1.975	2.10	2.12	1.97	1.97

表中  $\alpha\text{-MnO}\cdot\text{OH}$  的结构特别有趣,因为  $\text{Mn}^{\text{III}}$  的八面体配位的 Jahn-Teller 效应,使八面体配位中出现两个长键(Mn—O 键长为 2.18 Å, Mn—OH 键长为 2.34 Å),四个短键(两个 Mn—O 键长为 1.90 Å, 两个 Mn—OH 键长为 1.97 Å)。为了对比,表中列出  $\gamma\text{-MnO}\cdot\text{OH}$  的键长数据。

#### 4. $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ 的结构

$\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  (纤铁矿),  $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  (薄水铝矿),  $\gamma\text{-MnO}\cdot\text{OH}$

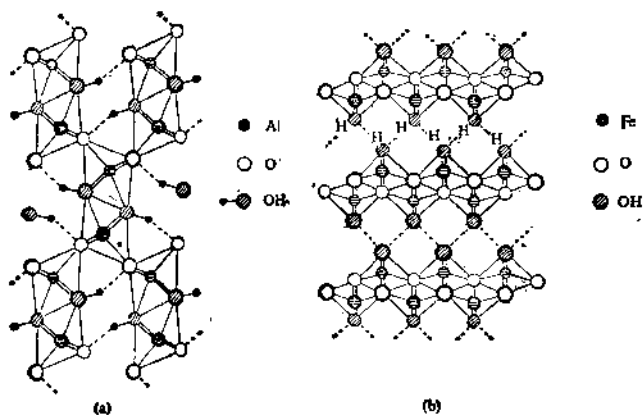


图 8.4.8 (a)  $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  的结构  
(b)  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  的结构

(水锰矿)和  $\gamma\text{-ScO}\cdot\text{OH}$  等具有相同的结构。

$\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  的结构示于图 8.4.8(b) 中, 铁原子为八面体配位, 八面体共边连接形成起伏折皱的层, 层内每个氧原子周围有四个铁原子,  $\text{Fe}-\text{O}$  距离两个为  $1.93 \text{ \AA}$ , 两个为  $2.13 \text{ \AA}$ , 在每一层的面上为  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^-$  和两个铁原子相连,  $\text{Fe}-\text{OH}$  距离为  $2.05 \text{ \AA}$ 。不同层之间通过氢键结合, 每个  $\text{OH}^-$  参与两个  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键的形成,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  键长为  $2.70 \text{ \AA}$ 。图 8.4.9(a), (b) 分别示出  $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  和  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  晶体中,  $[\text{AlO}_6]$  和  $[\text{FeO}_6]$  八面体的连接方式和层间的氢键(以双线表示)。

$\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  和  $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  两种型式的结构, 有助于了解  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  脱水形成催化剂和吸收剂的过程。在  $\alpha\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  中, 氧原子作六方最密堆积, 将它脱水直接可得  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 此时氧原子也同样作六方最密堆积。在  $\gamma\text{-AlO}\cdot\text{OH}$  中, 其结构从整体看并不作密堆积, 但层内氧原子作立方最密堆积, 将它脱水经过一系列与  $\gamma$ -氧化铝结构有关的中间相, 如  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 最后在高温时转化为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。



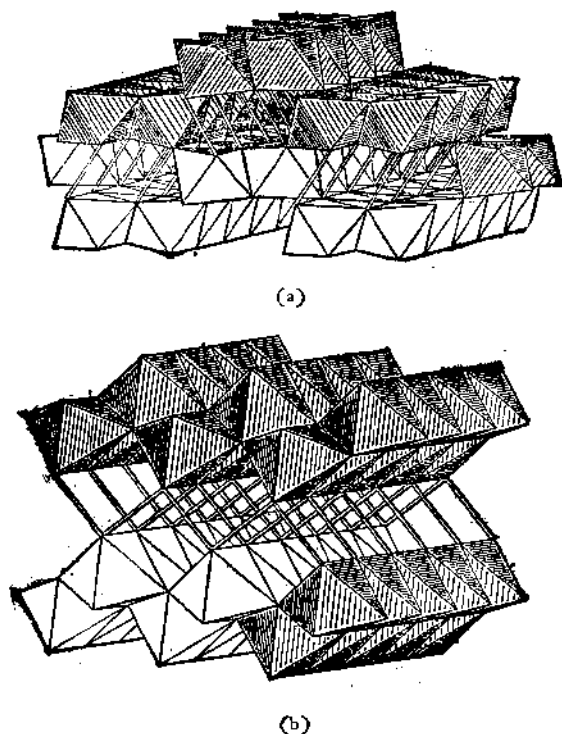


图 8.4.9  $\alpha$ - $\text{AlO}\cdot\text{OH}$  (a)和  $\gamma$ - $\text{FeO}\cdot\text{OH}$  (b)的晶体结构示意图  
(双线表示氢键)

### 8.4.3 碱式盐的结构

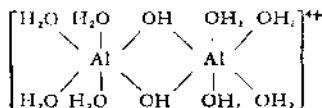
碱式盐介于盐和氢氧化物或氧化物之间。在碱式盐中，羟基数目与金属离子数目之比 ( $\text{OH}/\text{M}$ ) 可在很宽的范围内变化，如下表所示。

碱 式 盐	$\text{OH}/\text{M}$	碱 式 盐	$\text{OH}/\text{M}$
$\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$	1/5	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	6/5
$\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$	1/2	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$	3/2
$\text{Cu}(\text{OH})\text{IO}_3$	1	$\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$	2

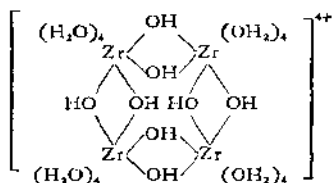
当  $\text{OH}/\text{M}$  比值较小时, 围绕  $\text{M}$  的配位基团主要由  $\text{O}$  原子组成, 如在  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  晶体中, 没有金属羟基络合物形成。但  $\text{OH}/\text{M}$  的比值与金属羟基络合物的构型并无简单的联系。下面将根据金属和羟基的连接形式加以讨论。

### 1. 有限的金属羟基络合物。

形成有限的金属羟基络合物中  $\text{OH}/\text{M}$  可以不同。例如,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  被碱水解可生成以羟基为桥连接的络合离子:



$\text{ZrOC}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZrOBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  也包含有金属羟基络合离子



所以其结构式应为  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]\text{X}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。在这个金属羟基络合离子中,  $\text{Zr}$  原子周围的八个氧原子呈变形的四方反棱柱排列。

$\text{U}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$  晶体及同构的  $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_6$  包含有  $\text{M}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  络合离子, 其结构类似于  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{++}$  离子, 但和  $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{++}$  不同之处在于  $\text{M}-\text{M}$  距离很大, 无原子簇键, 如  $\text{U}-\text{U}$  键长为  $3.85 \text{ \AA}$ , 与  $\text{UO}_3$  中的相似, 所以其键合力是  $\text{U}-\text{O}$  键力。

### 2. 链型金属羟基络合物

$\frac{\text{OH}}{\text{M}}$  比值为 1 的一系列碱式盐中,  $\text{OH}$  和  $\text{M}$  间常形成链型的结构。  $\text{Cu}(\text{OH})\text{IO}_3$  的结构示于图 8.4.10 中, 铜原子为八面体配位, 八面体共边连接成链型, 链和链之间通过  $\text{IO}_3^-$  连接起来。  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$  和  $\text{In}(\text{OH})\text{SO}_4$  也具有相似的结构。

$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$  晶体中  $\text{Zn}$  的配位有两种: 四面体和八面体, 相

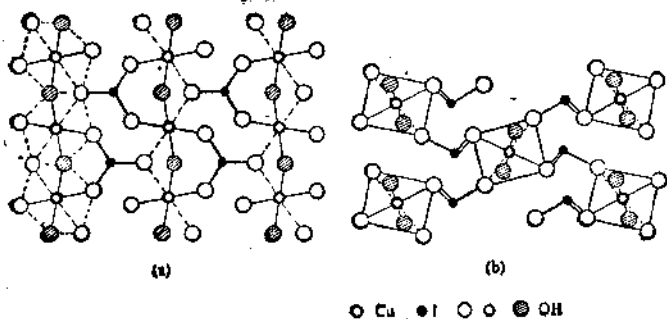


图 8.4.10  $\text{Cu}(\text{OH})\text{IO}_3$  的结构

(a) 俯视图 (b) 侧视图

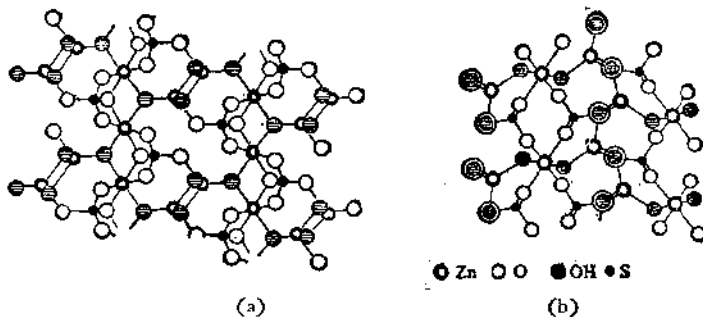


图 8.4.11  $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{SO}_4$  的结构

(a) 俯视图 (b) 侧视图

互间通过共用顶点上的 OH 形成链型骨干,如图 8.4.11 所示。

$\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  晶体中, M 由双羟基桥连成曲折长链,  $4\text{OH}^-$  均在 M 原子的一侧,另一侧为由  $\text{SO}_4^{2-}$  上的氧原子配位,  $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{U}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  的结构和它相似。

### 3. 层型金属羟基络合物

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  的结构示于图 8.4.12(a) 中,  $\text{Cu}^{2+}$  为扭歪的八面体配位,由四个  $\text{OH}^-$  和两个氧原子组成。八面体按  $\text{CdI}_2$  型的层型结构(见图 7.4.9)共边连接,  $\text{NO}_3^-$  垂直于层,并有一个氧原子参加  $\text{Cu}^{2+}$  的配位,其余两个氧原子与另一层中的  $\text{OH}^-$  形成氢键。

$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  的结构示于图 8.4.12(b) 中, 其结构可看作将  $CdI_2$  型的  $Zn(OH)_2$  层中 1/4 的八面体的锌原子移走, 再在表面上加两个四面体配位的锌原子, 组成  $[Zn_5(OH)_8]^{2+}$  层, 层间由  $NO_3^-$  和氢键结合而成。

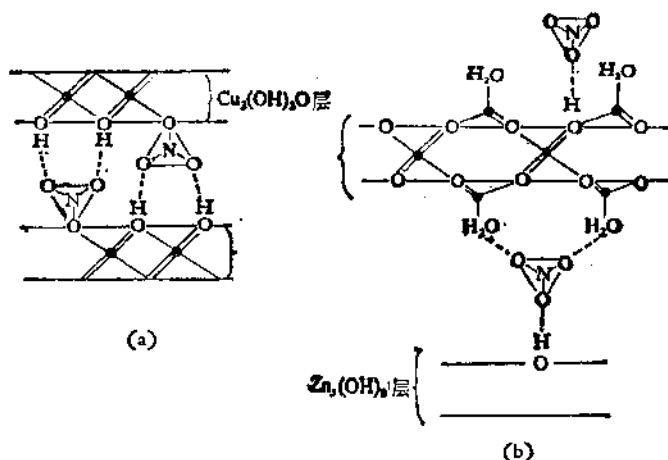


图 8.4.12 层型碱式盐的结构

(a)  $Cu_2(OH)_2NO_3$  (b)  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

### 参 考 书 目

- [1] D. M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley (1974).
- [2] R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", 2nd ed., Cambridge University Press (1976).
- [3] W. C. Hamilton, J. A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids", Benjamin (1968).
- [4] W. L. Jolly, "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill (1976).
- [5] I. Naray-Szabo, "Inorganic Crystal Chemistry", Akademiai Kiado (1969).
- [6] L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", 3rd. ed., Cornell University Press (1960). 中译本: 卢嘉锡等译, 《化学键的本质》, 上海科学技术出版社(1966).
- [7] G. C. Pimental, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond, Freeman", San Francisco (1960).
- [8] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (ed.), "The Hydrogen Bond",

North-Holland (1976).

Vol. I, Theory.

Vol. II, Structure and Spectroscopy.

Vol. III, Dynamics, Thermodynamics and Special System.

- [9] S. Stedel, "Chemistry of the Non-Metals", Walter de Gruyter (1977).
- [10] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press (1975).

## 31.9 若干重要类型化合物的结构化学

### 9.1 硅酸盐的结构化学

#### 9.1.1 概论

硅酸盐是数量极大的一类无机物，约占地壳重量 80%，地壳中的岩石、砂子、粘土、土壤，建筑材料中的砖瓦、水泥、陶瓷等都是硅酸盐。自然界中硅酸盐的组成非常复杂、多变，所以用“矿物”这个名词比用“化合物”更合适些。每一种矿物常是指它具有特定结构和理想组成的化合物。在硅酸盐中，同晶置换非常普遍，不管价态如何，正离子经常可以由大小相似的其它正离子置换，例如  $\text{Na}^+$ ， $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Mn}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$  等常常可以互换；负离子如  $\text{O}^{2-}$ ， $\text{OH}^-$ ， $\text{F}^-$  等也常常互相置换。

硅酸盐是极其重要的一类矿物，一方面因为它在地壳中分布甚广，差不多在所有的火成岩和变质岩中大部分都是硅酸盐。在各种矿床中，硅酸盐起着重要的作用，几乎所有金属矿物中硅酸盐都是它的伴生矿物；另一方面，许多硅酸盐本身就是金属矿物或非金属矿物，Be，Li，Zn，Ni 等元素大部分来自硅酸盐矿物，云母、滑石、石棉、高岭石等硅酸盐本身就是重要的非金属矿物。

在硅酸盐中，结构的基本单位是  $[\text{SiO}_4]$  四面体，四面体互相公用顶点连接成各种各样的结构型式。四面体的连接方式决定硅氧骨干的结构型式，是了解硅酸盐结构化学的基础。在硅酸盐化学中，铝具有特殊的作用。由于  $\text{Al}^{3+}$  的大小和  $\text{Si}^{4+}$  相似， $\text{Al}^{3+}$  可以无序地或有序地置换  $\text{Si}^{4+}$ ，置换数量有多有少，这时 Al 处在四面体配位中和 Si 一起组成硅铝氧骨干，形成硅铝酸盐。为了保持电中性，每当骨干中有  $\text{Al}^{3+}$  置换  $\text{Si}^{4+}$  时，必然伴随着引入其它正离子，补偿其电荷。 $\text{Al}^{3+}$  的大小又适合于处在配位数为 6 的

八面体配位中,这时  $Al^{3+}$  又可以作为硅氧骨干外的正离子,起平衡电荷的作用。

硅酸盐的结构存在下列几个特点:第一,在一般情况下, Si 均处在配位数为 4 的  $[SiO_4]$  四面体中, Si—O 键长约为 1.60—1.64 Å, Si 可以被 Al 置换, Al—O 键长约为 1.72—1.77 Å。第二,  $[SiO_4]$  四面体的每个顶点上的  $O^{2-}$  至多只能公用于两个这样的四面体之间。第三,两个  $[SiO_4]$  四面体或  $[AlO_4]$  四面体结合时只能公用一个顶点,而不能共棱或共面,一般说来,两个  $[AlO_4]$  四面体不直接相连。第四,在硅酸盐中,硅铝氧骨干外的金属离子容易被其它金属离子置换,置换不同的离子,对骨干的结构并无多大的变化,但对它的性能却影响很大。

硅酸盐的分类可按硅酸盐结构中硅(铝)氧骨干的型式,分成下面四类:

表 9.1.1 若干硅氧骨干的结构型式和实例

骨干型式		组成基元	实例
分立型	孤立四面体	$[SiO_4]$	$Mg_2[SiO_4]$ 橄榄石
	双四面体	$[Si_2O_7]$	$Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ 异极矿
	三环	$[Si_3O_9]$	$HuTi(Si_3O_9)$ 硅酸钽铌矿
	四环	$[Si_4O_{12}]$	$Ca_2Al_2(Fe, Mn)BO_3[Si_4O_{12}](OH)$ 斧石
	六环	$[Si_6O_{18}]$	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ 绿柱石
	双六环	$[Si_{12}O_{36}]$	$KCa_2(AlBe_3)[Si_{12}O_{36}] \cdot \frac{1}{2} H_2O$ 整柱石
链型	单链	$[SiO_3]_n$	$CaMg(SiO_3)_2$ 透辉石
		$[Si_2O_7]_n$	$Ca_2Mg_5[Si_2O_7]_2(OH)_2$ 透闪石
	双链	$[Si_4O_{11}]_n$	$Ca(SiO_3)$ 硅灰石
		$[AlSiO_2]_n$	$Al(AlSiO_2)$ 硅线石
层型	六元环	$[AlSi_3O_6]_n$	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 白云母
	四元环	$[Si_4O_{10}]_n$	$KCa_4F[Si_4O_{10}]_2 \cdot 8H_2O$ 鱼眼石
	过渡型	$[AlSi_3O_{10}]_n$	$Ca_2Al[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 葡萄石
骨架型	硅石	$[SiO_2]_n$	$SiO_2$ 石英
	长石	$[AlSi_3O_8]_n$	$K[AlSi_3O_8]$ 正长石
	沸石	$[Al_pSi_qO_{2(p+q)}]_n$	$Na(AlSi_2O_6) \cdot 4H_2O$ 八面沸石

1. 分立型硅酸盐：结构中含有分立的硅氧骨干，如  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ， $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ， $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ， $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ， $[\text{Si}_{12}\text{O}_{36}]^{12-}$  等。

2. 链型硅酸盐：结构中含有在一个方向上无限延伸的硅氧骨干，如  $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ ， $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ ， $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_n^{2n-}$ ， $[\text{Si}_7\text{O}_5]_n^{2n-}$  等。

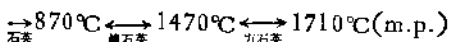
3. 层型硅酸盐：结构中含有在二维平面上无限延伸的硅氧骨干，如  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$  等。

4. 骨架型硅酸盐：指结构中含有在三维空间连接的硅氧骨干，如  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_n^{4n-}$  等。

兹将各类硅氧骨干的若干有代表性的结构型式和实例，列于表 9.1.1 中。

### 9.1.2 $\text{SiO}_2$ 的结构

在常压下， $\text{SiO}_2$  有多种晶型，它们的名称和稳定存在的温度范围如下：



液态的  $\text{SiO}_2$  结晶比较困难，通常是固化成为石英玻璃，石英玻璃热膨胀系数极小，软化点很高（ $\sim 1500^\circ\text{C}$ ），可透过紫外光，耐酸性强，所以有广泛的用途。上述三种石英的多晶型转变很不容易，在自然界的矿物中均可发现，而且每一种石英又存在两种高低温晶型，低温晶型称为  $\alpha$ ，高温晶型称为  $\beta$ 。高温晶型（ $\beta$ ）的对称性较高，低温晶型（ $\alpha$ ）的对称性较低。 $\alpha$ -石英  $\longleftrightarrow$   $\beta$ -石英转变温度为  $573^\circ\text{C}$ ， $\alpha$ -鳞石英  $\longleftrightarrow$   $\beta$ -鳞石英为  $110-180^\circ\text{C}$ ， $\alpha$ -方石英  $\longleftrightarrow$   $\beta$ -方石英为  $218 \pm 2^\circ\text{C}$ ，后两者的  $\alpha$ - $\beta$  转变是在不稳定的温度区间内进行，说明这三种石英晶体间的变化是很困难的。



图 9.1.1  $\beta$ -石英的结构

石英、鳞石英和方石英晶体均由  $[\text{SiO}_4]$  四面体公用顶点连接而成三维骨架。

图 9.1.1 示出  $\beta$ -石英的晶体结构图。图中小黑球代表硅原子，大球代表氧原子。硅原子和氧原子



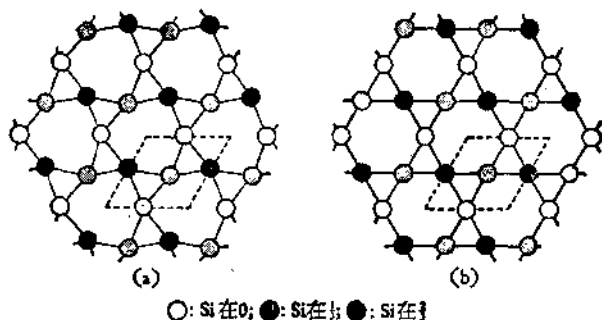


图 9.1.2  $\alpha$ -石英 (a) 和  $\beta$ -石英 (b) 的结构示意图  
(图中只示出不同高度的硅原子)

在垂直于纸面的方向高度不同,呈螺旋形分布。每个硅原子周围有四个氧原子,每个氧原子周围有两个硅原子。

石英的低温晶型, $\alpha$ -石英的结构,在 Si—O 键的连接次序上和  $\beta$ -石英相同,不涉及键间的改组,只是结构上稍有变形。 $\alpha$ -石英的 Si—O 键长为  $1.597 \text{ \AA}$  和  $1.617 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{Si—O—Si}$  为  $144^\circ$ ,  $\beta$ -石英的对称性较高,属于  $D_6$  点群;  $\alpha$ -石英的对称性较低,属于  $D_3$  点群,图 9.1.2 示出  $\alpha$ -和  $\beta$ -石英中硅原子的结构位置。

石英是非中心对称的晶体,具有左形和右形两种形态,能使光的偏振面旋转。当石英发生  $\alpha \leftrightarrow \beta$  转变时,旋光性质仍能继承,即右旋  $\alpha$ -石英仍变为右旋  $\beta$ -石英。左旋  $\alpha$ -石英仍变为左旋  $\beta$ -石英。反之,由  $\beta$  到  $\alpha$  转变也一样。

图 9.1.3 示出  $\beta$ -磷石英和  $\beta$ -方石英的结构图。磷石英结构中硅原子位置相当于六方 ZnS 结构中锌原子和硫原子的位置。方石英结构中硅原子的位置相当于立方 ZnS 结构中锌原子和硫原子的位置。图中 Si—O—Si 键用直线表示,是个理想化的图形,实际上氧原子的位置偏离 Si—Si 的连线, Si—O 键长约为  $1.61 \text{ \AA}$ 。

磷石英和方石英的结构比较空旷,不如石英紧密,这可从它们的密度数据看出,石英  $2.655 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 磷石英  $2.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 方石英  $2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由于这三种晶型间的变换需要将原有 Si—O—Si 键

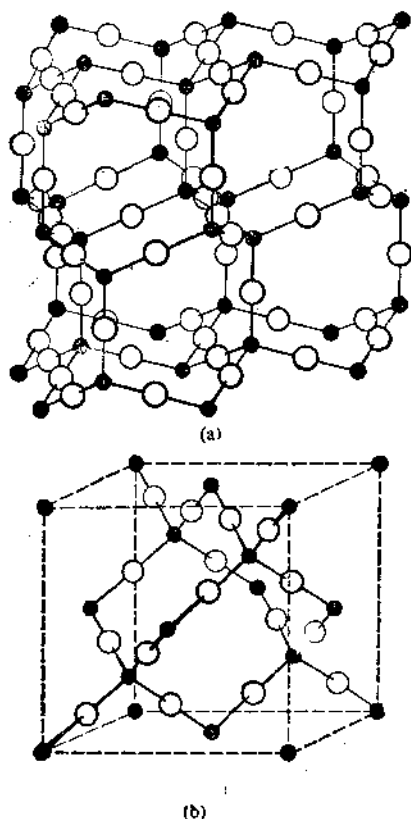


图9.1.3 磷石英(a)和方石英(b)的晶体结构示意图

拆开,然后再重新生成,所以当这些晶体生成后就不那么容易互相转变了。但是,它们的 $\alpha$ 和 $\beta$ 转变则仅仅是结构上有些变形,不涉及键间的改组,所以较易进行,而且是可逆的过程。

除上述以外,在高压下尚发现一些新的 SiO<sub>2</sub> 晶型。

### 9.1.3 分立型的硅酸盐

#### 1. 含有 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 的硅酸盐

一般由 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 与有关正离子组成的硅酸盐,堆积较密,比

重大，属于重硅酸盐，重要的代表有橄榄石 ( $Mg_2SiO_4$ )、锆英石 ( $ZrSiO_4$ )、石榴石 [ $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ ] 等。

橄榄石类矿物的理想化学式为  $M_2SiO_4$ ， $M = Fe^{2+}$ ， $Mn^{2+}$ ， $Mg^{2+}$  等。镁橄榄石 ( $Mg_2SiO_4$ ) 又称为橄榄石，结构属于正交晶系，晶胞参数为  $a = 4.76 \text{ \AA}$ ， $b = 10.21 \text{ \AA}$ ， $c = 5.99 \text{ \AA}$ 。在其结构中， $O^{2-}$  作六方密堆积， $Si^{4+}$  处在四面体空隙位置上，占据其中空隙数目的  $\frac{1}{8}$ ， $Mg^{2+}$  处在八面体位置上，占据其中空隙数目的  $\frac{1}{2}$ ， $Mg-O$  键长为  $2.07-2.17 \text{ \AA}$ 。图 9.1.4 示出结构在 (100) 面上的投影。由于它是密堆积结构，紧密而不易破裂，用于耐火材料等方面。

锆英石由  $Zr^{4+}$  和  $(SiO_4)^{-}$  组成，属于四方晶系。Zr 由八个 O 配位，Zr-O 距离四个为  $2.15 \text{ \AA}$ ，四个为  $2.29 \text{ \AA}$ ，图 9.1.5 示出锆英石的结构。

石榴石类硅酸盐的通式为  $M_3^+M_2^+(SiO_4)_3$ ， $M^{2+} = Ca^{2+}$ ， $Mg^{2+}$ ， $Fe^{2+}$ ， $Mn^{2+}$ ； $M^{3+} = Al^{3+}$ ， $Fe^{3+}$ ， $Cr^{3+}$  等，其中重要的有：

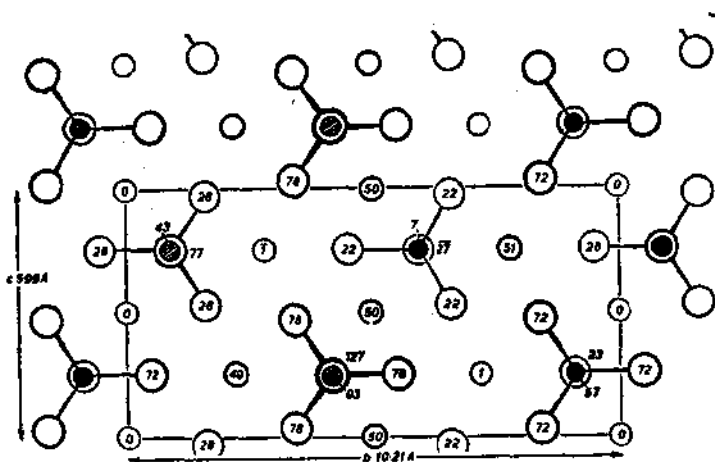


图 9.1.4  $Mg_2SiO_4$  的结构

(图中小球代表 Mg，大球代表氧原子，黑球和阴影球代表硅原子，数字代表相对高度)

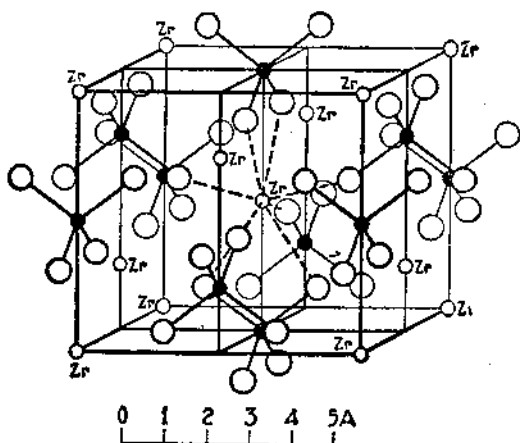


图 9.1.5  $ZrSiO_4$  的结构

镁铝石榴石	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$
铁铝石榴石	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$
钙铝石榴石	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
钙铁石榴石	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
钇铝石榴石	$Y_3Al_2(AlO_4)_3$

各种石榴石晶体均属于立方晶系，具有相似的结构。在钙铝石榴石的结构中，每个  $[SiO_4]$  的四个顶角均和  $[AlO_6]$  八面体的顶角相连，形成三维的骨干，而大的  $Ca^{2+}$  离子则占据骨干中八配位的十二面体空隙位置中。在钇铝石榴石中，一部分 Al 为四配位的  $[AlO_4]$  四面体，一部分为六配位的  $[AlO_6]$  八面体，有时 Y 尚可部分置换八面体中的 Al。在立方晶系石榴石晶体的微观结构中，不同方向上的三重对称轴，相互间在空间上并不相交于一点。

## 2. 含有双四面体的硅酸盐

两个硅氧四面体公用一个顶点，就形成  $[Si_2O_7]^{6-}$  双四面体负离子。包含这种负离子的矿物有：

异极矿	$Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$
硅酸铪钇矿	$Sc_2[Si_2O_7]$

稀土焦硅酸盐	$M_2Si_2O_7$
黑柱石	$CaFe^{2+}Fe^{3+}O[Si_2O_7](OH)$
符山石	$Ca_{10}(Mg, Fe)_2Al_4[SiO_4]_5[Si_2O_7]_2(OH)_4$
绿帘石	$Ca_2(Al, Fe)_3O(OH)[SiO_4][Si_2O_7]$

在这些矿物中,有两个有趣的问题:第一, Si—O—Si 的键角,一般不为  $180^\circ$ , 而呈弯曲形, 例如, 在异极矿中  $\angle Si-O-Si$  为  $151^\circ$ , 在绿帘石中为  $155^\circ$ . 但在稀土硅酸盐  $M_2Si_2O_7$  中, 按金属离子  $M^{3+}$  半径的不同, 其配位数(CN)、结构型式和键角也不相同, 可区分为四种型式, 一种金属可采取一种或两种结构型式.

(La) Ce Pr Nd Sm Eu		Gd Tb Dy		(Y) Ho Er		Tm Yb Lu Sc
CN ← 8 →		← 7 →		← 6 →		← 6 →

其中 Si—O—Si 的键角值在 Sc, Yb 中为  $180^\circ$ , Gd 为  $159^\circ$ , Nd 为  $133^\circ$ , 所以  $[Si_2O_7]^{2-}$  的构型和其配位环境密切相关. 第二, 在符山石和绿帘石中, 在一个晶体中同时存在两种构型不同的负离子  $[SiO_4]^{4-}$  和  $[Si_2O_7]^{2-}$ , 这在硅酸盐中是较少见的.

### 3. 含有环状 $[SiO_3]^{2n-}$ 离子的硅酸盐

硅氧骨干可形成环状结构, 如三环、四环、六环、八环等, 它们的结构如图 9.1.6 所示.

含有环状硅氧骨干的矿物有:

三元环: 硅酸钡钛矿	$BaTiSi_3O_9$
钠锆石	$Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$

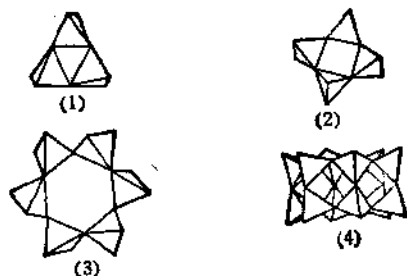


图 9.1.6 环状硅氧骨干

(1) 三元环 (2) 四元环 (3) 六元环 (4) 双六元环

四元环: 斧石	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{17}](\text{OH})$
六元环: 绿柱石	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
霞石	$\text{Na}_4\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$
透视石	$\text{Cu}_6[\text{Si}_3\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
电气石	$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$
双六元环: 整柱石	$\text{KCa}_2\text{Be}_2\text{AlSi}_{12}\text{O}_{30} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

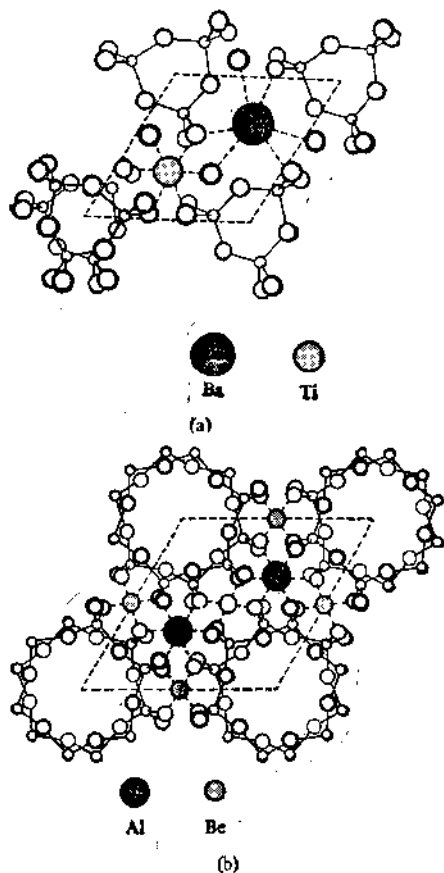


图 9.1.7 (a) 硅酸钡钛矿  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$  的结构  
(b) 绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  的结构

八元环：大隅石  $\text{Ba}_{10}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ti})_4\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{Cl}, \text{OH}, \text{O})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 在整柱石的双六元环中心，放  $\text{H}_2\text{O}$  分子。

图 9.1.7(a) 示出三环的硅酸钡钛矿  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ，(b) 示出绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{18}]$  的结构图。在绿柱石中六元环连成一通道。

### 9.1.4 链型硅酸盐

根据硅氧骨干的连接情况，链型硅酸盐可分为单链和双链两类。

单链的特点是每个硅氧四面体公用两个顶点，成为沿一个方向无限延伸的链，链的组成为  $[\text{SiO}_3]_n$ 。在硅酸盐中，由于硅氧四面体的连接方式不同，重复的周期不同。图 9.1.8 示出四种单链的连接方式：(a) 透辉石  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ，(b) 硅灰石  $\text{CaSiO}_3$ ，(c) 蔷薇辉石  $\text{Mn}_4\text{CaSi}_5\text{O}_{15}$ ，(d) 焦氧磁铁矿  $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg})_6\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 。

由图可见，不同的链中，重复周期不同。透辉石为两个  $[\text{SiO}_4]$  四面体，硅灰石为三个  $[\text{SiO}_4]$  四面体，蔷薇辉石为五个  $[\text{SiO}_4]$  四面体，而焦氧磁铁矿为七个  $[\text{SiO}_4]$  四面体。

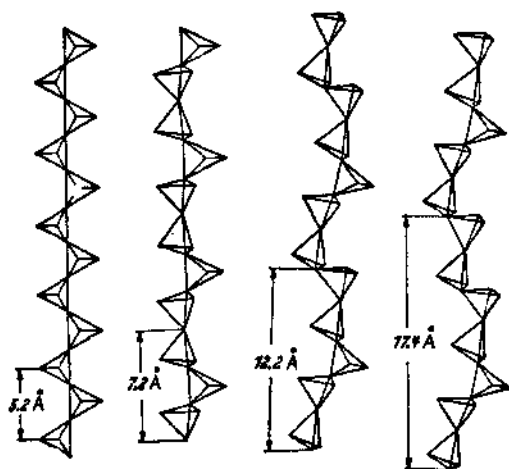


图 9.1.8 几种单链  $[\text{SiO}_3]_n$  的连接方式

(a) 透辉石 (b) 硅灰石 (c) 蔷薇辉石 (d) 焦氧磁铁矿

双链的结构主要有下列三种:

$[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ : 如硅线石  $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ , 每一  $[\text{SiO}_4]$  或  $[\text{AlO}_4]$  四面体均公用三个顶点。

$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n$ : 如透闪石  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ ,  $[\text{SiO}_4]$  四面体有一半公用两个顶点, 另一半公用三个顶点。

$[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_n$ : 如硬硅钙石  $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$ ,  $[\text{SiO}_4]$  四面体有 1/3 公用三个顶点, 2/3 公用两个顶点。

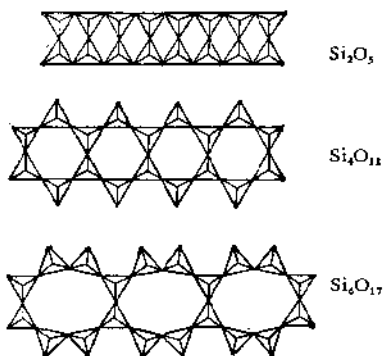


图 9.1.9 几种双链结构图

这些双链的结构图形示于图 9.1.9 中。

在链型硅酸盐中, 由于平行链轴和垂直链轴的结合力不同, 出现平行于链轴的解理性。当垂直链轴和垂直链轴观看链的结构, 透辉石中的单链和角闪石中的双链的结构情况, 如图 9.1.10 所示。

透辉石与角闪石均有明显的解理性。透辉石的解理角为  $93^\circ$ , 而角闪石为  $56^\circ$ , 这一区别曾经是矿物学家划分辉石类与角闪石

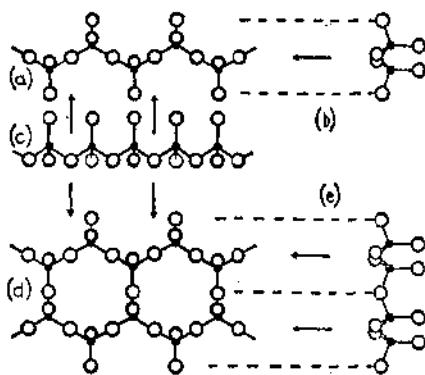
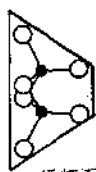
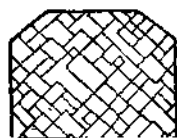
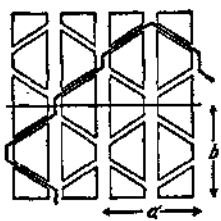


图 9.1.10 透辉石中的单链(上)与角闪石中的双链(下)





透辉石



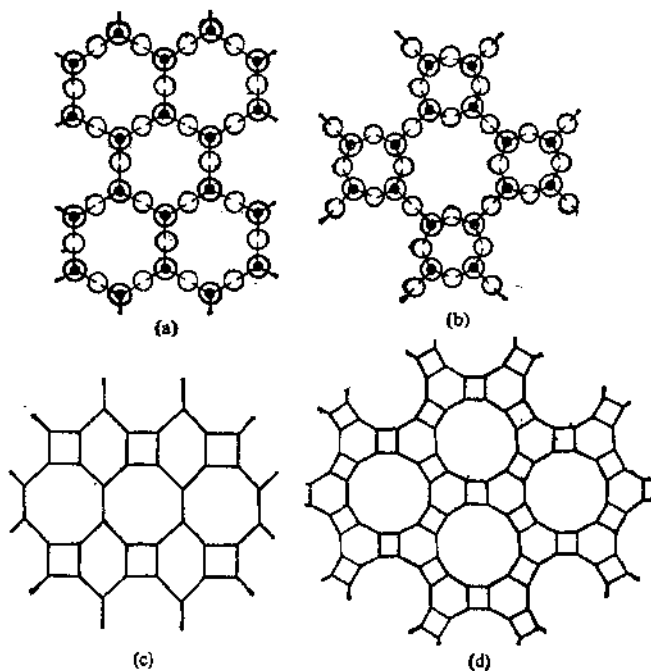


图 9.1.12  $[\text{SiO}_4]$  四面体公用三个顶点连成的几种单层的结构

骨干，图 (a)，(b) 分别表示由 6 元环和 4，8 元环组成的层，图中的小黑球代表硅原子，大球代表氧原子；(c)，(d) 分别代表 4，6，8 元环和 4，6，12 元环组成的层，其中多边形顶点代表硅原子，连线代表  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ，一般氧原子处在线段中心点附近，而不在线上。

在一些硅酸盐中，通过正离子直接将这层单层结合成晶体，兹将具有上述单层硅氧骨架的若干种硅酸盐列在下面。

(a) 六元环组成的单层： $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  和同构的  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ；

(b) 四元环和八元环组成的单层： $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ ， $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ， $\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot \text{KF} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （鱼眼石）；

(c) 四、六和八元环组成的单层:  $\text{KZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$  (钾锆石);

(d) 四、六和十二元环组成的单层:  $\text{Mn}_{12}\text{Fe}_3\text{Mg}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH}, \text{Cl})_{20}$ .

上述单层可进一步结合成复杂的层型结构, 其中最重要的是以六元环单层为基础结合形成的层型硅氧骨干。图 9.1.13 示出两种由六元环单层形成的层型硅氧骨干的结构。图 (a) 是由  $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$  四面体组成的单层投影的一部分; 图 (b) 是由  $[(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{OH})_4]$  八面体连接形成的单层的一部分; 图 (c) 是由图 (a) 的四面体单层与图 (b) 的八面体单层连接而成的一种较复杂的单层。若四面体配位中全为 Si, 八面体配位全为 Al 或 Mg, 其理想的组成为  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  或  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ , 图 9.1.13 中示

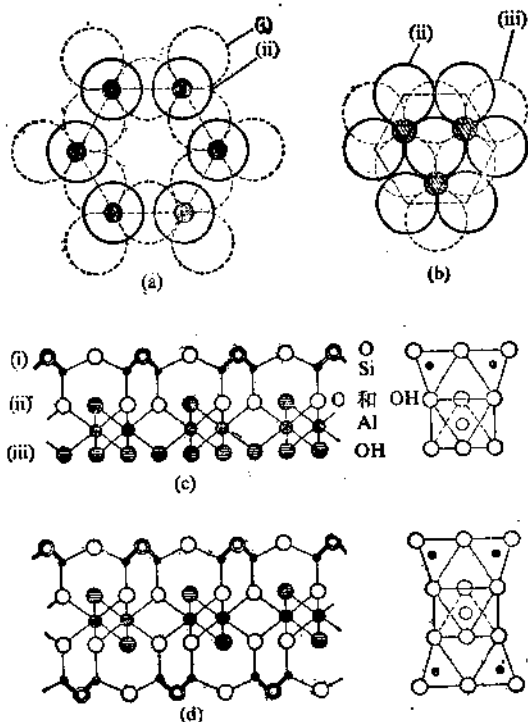


图 9.1.13 两种层型硅氧骨架的结构和表示法

出两种层型结构的表示方法。图(d)是由两层 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体组成的单层通过 $[(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{OH})_4]$ 八面体连接而成的双层，如果四面体配位全为Si，八面体配位全为Al或Mg，理想的组成为 $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ 或 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]$ 。许多层型硅酸盐，包括滑石、云母、粘土、…就是由这些复杂的单层和双层形成的。

图9.1.14为若干种重要的层型硅酸盐结构示意图。结构属于图(a)类型的有高岭石 $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ ，纤维蛇纹石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_5]$ 等；结构属于图(b)类型的有叶蜡石 $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ ，滑石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ ；结构属于图(c)类型的有白云母 $\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ，金云母 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ，珍珠云母 $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ ，蒙脱土 $\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 等。结构

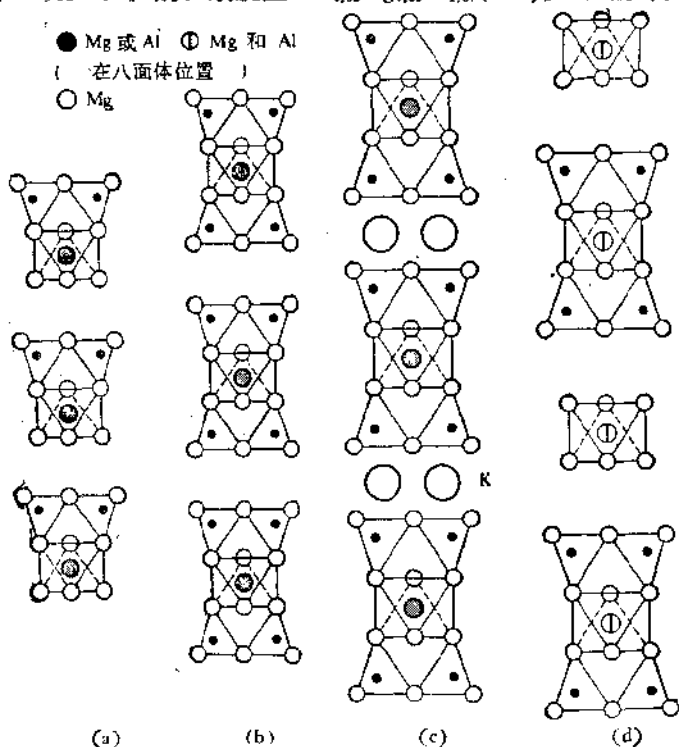


图9.1.4 若干层型硅酸盐结构示意图

属于图(d)类型的有绿泥石  $Mg_2Al(OH)_6Mg_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$  等。兹将它们的结构情况分述于下。

高岭石(又称高岭土)的结构可看作由  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$  的单层堆积而成。高岭石、地开石、珍珠陶土等三种矿物均具有相同的成分,其结构的不同仅仅在于层的堆积稍有差异,重复的周期不同,分别为一层、二层和六层。它们的空间群和晶胞参数如下:

高岭石  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$

三斜晶系

$C_1-P1$

$$\begin{aligned} Z = 2 \quad a &= 5.14 \text{ \AA} \quad \alpha = 91.8^\circ \\ b &= 8.93 \text{ \AA} \quad \beta = 104.7^\circ \\ c &= 7.37 \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ \end{aligned}$$

地开石  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$

单斜晶系

$C_2^1-Cc$

$$\begin{aligned} Z = 4 \quad a &= 5.15 \text{ \AA} \\ b &= 8.95 \text{ \AA} \quad \beta = 96.8^\circ \\ c &= 14.42 \text{ \AA} \end{aligned}$$

珍珠陶土  $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$

单斜晶系

$C_2^1-Cc$

$$\begin{aligned} Z = 12 \quad a &= 5.14 \text{ \AA} \\ b &= 8.95 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ 20' \\ c &= 43 \text{ \AA} \end{aligned}$$

多水高岭土和微晶高岭土层的排列没有规则,而且这类矿物晶粒都很小,成分不确定,两个单层之间还夹入一层水分子。当吸水多时,水层厚,体积膨胀。这一类硅酸盐的结构数据对于土壤化学具有重要意义。

叶蜡石和滑石的理想成分分别为  $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$  和  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ , 均是由电中性的双层依靠层间微弱的吸引力组成,

所以它们都非常软,而且极易解理,象滑石可用作润滑剂。

当叶蜡石或滑石的双层中的 Si 有 1/4 被 Al 置换,这时双层带负电荷。白云母和金云母就是由  $K^+$  将带电的双层结合在一起的结构, $K^+$  占据双层之间,由 12 个氧原子形成的大孔穴之中,所以  $K-O$  之间的静电键强度只有十二分之一,很弱,易断,这就是云母具有很好解理性的结构根源。珍珠云母的组成为  $CaAl_2(OH)_2 \cdot Si_2Al_2O_{10}$ , 即骨干中的 Si 有一半被 Al 置换,相应双层之间由二价的  $Ca^{2+}$  结合, $Ca-O$  的静电键强度为 1/6,和白云母相比,不易解理、硬度较大。所以由于层间结合力的差异,硬度也不同。

滑石、叶蜡石: 硬度 1—2

白云母、金云母: 硬度 2—3

珍珠云母: 硬度 3.5—5

当叶蜡石双层中八面体配位的 Al 部分被  $Mg^{2+}$  置换,双层带部分负电荷,这时层间被水合的碱金属离子置换,成为蒙脱土,典型的化学式可写成  $Na_{0.33}[Mg_{0.33}Al_{1.67}(OH)_2Si_4O_{10}]$ , 其结构如图

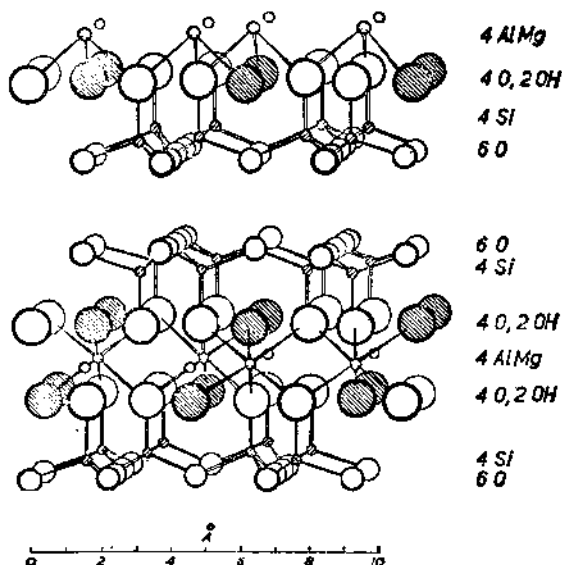


图 9.1.15 蒙脱土的结构

9.1.15 所示。Na<sup>+</sup> 处于双层之间，图中未标明。由于层间无序的堆积，Na<sup>+</sup> 的位置也不很确定。钠型蒙脱土是膨胀土，容易吸水，使双层之间加一水层，体积增大。钙型蒙脱土由于双层之间结合力较大，是不膨胀的。

绿泥石的理想组成是  $Mg_3Al(OH)_6[AlSi_3O_{10}]$ ，其结构可看作带电的  $Mg_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]^-$  和  $[AlMg_2(OH)_4]^+$  层型结构堆积而成。

在层型硅酸盐中离子可以置换，化学成分可在很大的范围内变化，层的结构可以存在多种型式，层间的水分子和金属离子有多有少，可有可无，层间的堆积型式可以有也可以无序；其结构和组成随着外界条件（水分的多少、盐的浓度、机械作用力）改变而变化。所以由这些层型硅酸盐组成的粘土和土壤，其结构和性质是非常复杂多样的。但它们都是层型结构，晶粒都较小，具有共同的特性：柔软、易水合、容易进行离子交换等。

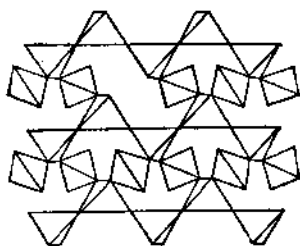


图 9.1.16 葡萄石架状层的结构

葡萄石是由层型向骨架型过渡的一种层型硅酸盐，化学式为  $Ca_2Al(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ ， $[AlSi_3O_{10}]^{6-}$  层型骨干是由三层硅(铝)氧四面体以顶角连接而成，其中有一半仅有两个顶点和其它硅氧四面体相连，而另一半硅氧四面体与四个硅氧四面体共顶点连接，具有骨架型连接的特点。图 9.1.16 示出葡萄石架状层的结构。

### 9.1.6 骨架型硅酸盐

硅石、长石和沸石等类硅酸盐均为骨架型硅氧骨干。在骨架型硅酸盐中， $[SiO_4]$  四面体的四个顶点都相互连接形成三维的骨架，最简单的是硅石 ( $SiO_2$ )，由于硅和氧的比例合适，无需引入补偿电荷的金属离子，所以是最单纯的三维硅氧骨架。除硅石外，其它各种骨架型硅酸盐均有  $Al^{3+}$  置换  $Si^{4+}$ ，使骨架带有一定负

电荷。由于硅石已在 9.1.2 小节中讨论，而沸石将在 9.2 节中专门讨论，所以这里主要讨论长石的结构。

长石是地壳岩石的主要成分，岩石界的三分之二系长石类的硅酸盐。象坚硬的花岗岩，就是由长石、石英和云母组成的。长石类硅酸盐可以分为正长石系和斜长石系两个分类，前者属于单斜晶系，解理角为  $90^\circ$ ，后者属于三斜晶系，解理角为  $86^\circ$ 。现将正长石系和斜长石系的重要代表列后：

- 正长石系：钾长石  $K[AlSi_3O_8]$   
 钡长石  $Ba[Al_2Si_2O_8]$   
 斜长石系：钠长石  $Na[AlSi_3O_8]$   
 钙长石  $Ca[Al_2Si_2O_8]$

其中钾长石的晶体学数据如下：

钾长石  $KAlSi_3O_8$

单斜晶系

$C_{2v}^2-C2/m$

$Z = 4$

$a = 8.56 \text{ \AA}$

$b = 13.03 \text{ \AA}$      $\beta = 116^\circ$

$c = 7.17 \text{ \AA}$

各种长石中的硅氧骨架都是相仿的。图 9.1.17 示出钾长石中

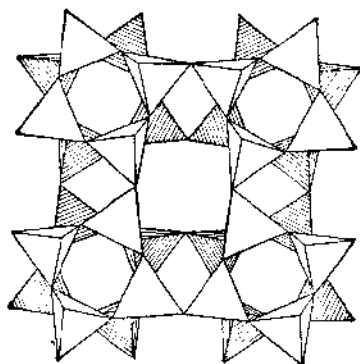


图 9.1.17 长石的结构



[ $\text{AlSi}_3\text{O}_9$ ] $^{2-}$ 骨架的结构。在骨架中,硅(铝)氧四面体组成四元环,两个顶点向上,两个顶点向下。四元环与四元环连接,形成曲折的无限长链,沿着  $a$  轴延伸,链间通过数量较少的 Si—O—Si 键结合而成。图 9.1.17 为结构在垂直  $a$  轴的平面上的投影。

长石虽具有骨架型硅氧骨干,但在其骨架中链单位内部的 Si—O—Si 键要比链单位间的分布密,所以一般长石具有显著的解理性。在正长石中填充骨架空隙,平衡骨架电荷的正离子一般是半径较大的  $\text{K}^+$ (1.38 Å),  $\text{Ba}^{2+}$ (1.35 Å)。而在斜长石中,正离子  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的半径 (1.02 Å 和 1.00 Å) 要比正长石中的  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  为小,因此,在斜长石中,为了替较小的正离子 ( $\text{Na}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$ ) 提供配位数较低的环境,骨架稍有扭动,这样,正长石所具有的单斜晶系对称性就受到破坏,而成三斜晶系的对称性。

## 9.2 沸石分子筛的结构化学

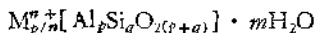
### 9.2.1 沸石分子筛的概况和分类

有些含水的硅铝酸盐晶体受到灼烧时,由于晶体中的水被赶出,产生类似沸腾的现象,称为沸石或泡沸石。已经发现自然界中的沸石矿物约有四十多种,除丝光沸石、斜发沸石、方沸石、钙十字沸石等少数几种数量较多外,其它数量都较少。人们根据沸石的化学组成和形成条件,从四十年代末开始合成出和沸石结构相似的化合物,在五十年代合成了在工业生产上有重要价值的 A 型、X 型、Y 型等分子筛,迄今已有一百多个品种。这类天然的或合成的硅铝酸盐晶体,具有很空旷的硅氧骨架,在结构中有许多孔径均匀的孔道和内表面很大的孔穴,其中含有水分子,若将它加热把孔道和孔穴内的水赶出,就能起吸附剂的作用,直径比孔道小的分子能进入孔穴,直径比孔道大的分子被拒之门外,起着筛选分子的作用,故称分子筛。由于能起分子筛作用的物质不仅是沸石,而沸石也不是全部都能起分子筛的作用,这里主要讨论可作为分子筛用的沸石和沸石类型的分子筛,称为沸石分子筛。

随着生产的发展,沸石分子筛的应用范围越来越广。在五十年代,沸石分子筛主要是用作吸附剂,分离某些气体和液体混合物,或除去某些有害的杂质气体,达到分离、纯制和干燥的目的。从六十年代开始,作为催化剂和催化剂载体,用于石油炼制和石油化学工业,由于它具有很高的活性,较好的选择性和热稳定性,对生产过程有许多改进,目前沸石分子筛已在化工、冶金、石油、医药等工业中得到广泛的应用。

合成的沸石分子筛和天然的沸石分子筛相比,具有纯度高、孔径均匀、离子交换性能和吸附性能都较好等优点,应用范围很广。但是由于不少天然沸石的矿床处于地表附近,容易开采,经过破碎、筛选等简单工序之后,即可使用,其价格远比合成的沸石分子筛为低。因而在需要量大、质量要求不太高的情况下,天然沸石仍有很大的发展前途。

沸石分子筛的化学组成可用下式表示:



式中M表示金属离子,人工合成时,一般为  $Na^+$ , 一价金属离子  $M^+$  的数目和铝原子的数目相同,而氧原子的数目是铝原子和硅原子总数的二倍。各种分子筛的区别,首先是硅(铝)氧骨架结构型式不同,结构决定性能,结构不同的分子筛,表现出不同的性能。其次,化学组成可以在相当大的范围内变化,骨架外的金属离子M(如  $Na^+$ ,  $K^+$ ) 可被  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $La^{3+}$  等置换,置换不同的离子对骨架结构并无多大改变,但对它的化学性能却影响很大。而硅原子数与铝原子数之比,即硅铝比也可改变。硅铝比不同,M的含量不同,分子筛的耐酸性和热稳定性也不相同,一般是硅铝比越高,耐酸性和热稳定性都越强。

和其它硅酸盐一样,在分子筛的三维硅(铝)氧骨架中,每个硅原子均处在四个氧原子形成的四面体配位的中心,四面体连接时,通过公用顶点形成各种形式的骨架,而不公用四面体的棱和面。硅氧骨架中的硅可被铝置换,Al—O键长一般为1.73—1.76 Å, Si—O键长一般为1.60—1.64 Å。在骨架中,两个铝氧四面体一般

不直接相连。

关于沸石分子筛结构的研究,是从三十年代初开始,首先研究的是方沸石和钠沸石。到现在,绝大部分天然沸石和若干种合成沸石的硅氧骨架的结构已经测定,但骨架外水分子的位置常常不很确定,而正离子  $M^{n+}$  一般在各位置上的占有率都小于 1,有些随水分子一起在孔穴中漂移,加上无序和其它成分的影响,不容易准确测定,数据可靠性也较差,仅在某几种沸石中可以准确地描述。

分子筛中硅氧骨架的连接方式,可通过孔穴和孔道来描述。孔穴是指由多个硅氧四面体连成的三维多面体,这些多面体呈中空的笼状结构,又叫做笼。沸石晶体的骨架是由孔穴按照一定规则连接形成,孔穴与外部或与其它孔穴相通的部分叫做孔窗,因此组成孔穴的每个多元环都可看作孔窗。相邻孔穴之间通过孔窗互相连通,在晶体内部由孔穴和孔窗形成无数条通路,叫做孔道。一般最大的孔穴叫做主孔穴,最大的孔窗叫做主孔窗,由主孔穴和主孔窗构成的孔道叫做这种沸石的主孔道。孔道的大小实际上就是孔窗的大小,它与围成多元环的四面体数目有关,所以孔道体系的孔径决定于环的元数。由四个硅(铝)氧四面体形成一个环叫做四元环,六个四面体形成一个环叫做六元环。依此类推,如图 9.2.1 所示。为了简便起见,以四方形表示四元环,六角形表示六元环,这时四方形或六角形的每个顶点代表硅原子或铝原子,而每条边的中心附近有一个氧原子。在 A 型分子筛中有四元环、六元环和八元环,在 X 型和 Y 型分子筛中还有十二元环,丝光沸石中有五元环等。

不同的环,孔径大小不同,表 9.2.1 列出排列成正多角形时各种元数的环的最大自由孔径。

表 9.2.1 分子筛中多元环的最大直径

环的元数	4	5	6	8	10	12
最大直径 (Å)	1.2	2.0	2.8	4.5	6.3	8.0

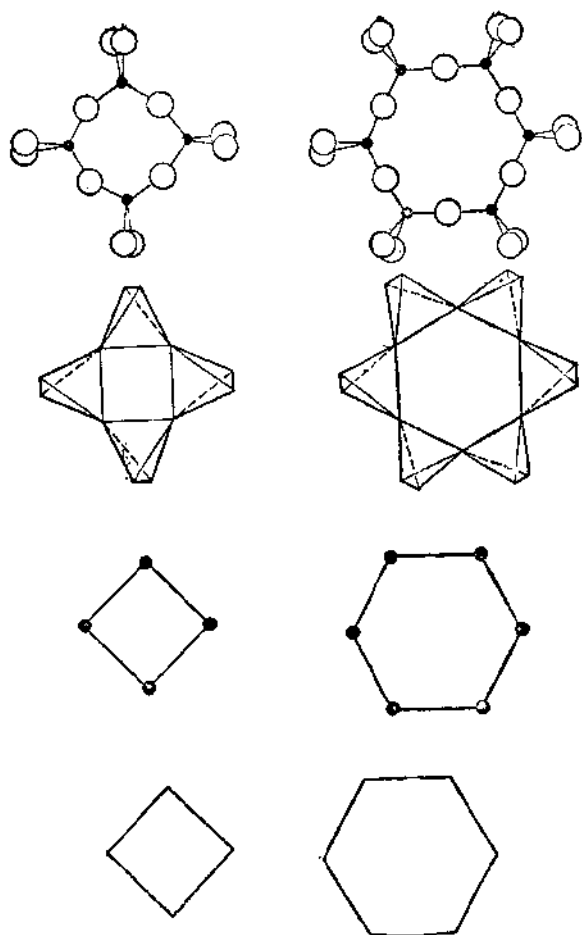


图 9.2.1 四元环和六元环

对沸石分子筛的分类有过几种方案，一种方法是将它们分为七族，即方沸石族、钠沸石族、菱沸石族、钙十字沸石族、片沸石族、丝光沸石族和八面沸石族等，这种分类法反映一些结构特征，但并不很理想。另一种方法是按硅氧四面体连接情况进行分类，按单四元环、双四元环、单六元环、双六元环等，这种方法过于强调分类形式，把一些结构上紧密联系的沸石分子筛生硬地分开，反而看不

出结构的规律性。在上述基础上，我们根据沸石分子筛的结构特点分为五类。

第一类：由四元环和六元环等组成骨架，并可划出立方单位的沸石分子筛。属于这类的有A型分子筛、方钠石、八面沸石(包括X型和Y型分子筛)、ZK-5型分子筛、方碱沸石和方沸石等。这些沸石分子筛均属于立方晶系，也可以简称立方沸石分子筛。

第二类：由四元环和六元环等组成骨架，并可划出六方单位的沸石分子筛。由于三方晶系可以取六方晶胞，这一类包括三方和六方晶系晶体。属于这一类的有菱沸石、钙霞石、菱钾沸石、毛沸石、插晶菱沸石、钠菱沸石、L型分子筛、Q型分子筛等。由于这一类沸石分子筛均可划出六方单位，可简称为六方沸石分子筛。

第三类：由五元环等组成骨架的沸石分子筛。这一类的特点是硅氧骨架中含有五元环。它们大都为正交、单斜等晶系的晶体。属于这一类的有丝光沸石、环晶石、柱沸石、镁碱沸石、粒硅铝锂石、锶沸石、辉沸石、片沸石、斜发沸石、汤河原石、ZSM-5型分子筛等。

第四类：由四元环和八元环等组成骨架而不含五、六元环的沸石分子筛。这一类的结构以不含五、六元环为特征。属于这一类的又可分钠沸石族和钙十字沸石族，前者有钠沸石、纤沸石、钙沸石、中沸石、钡沸石、杆沸石等，而后者有钙十字沸石、交沸石、十字沸石、水钙沸石、P型分子筛等。

第五类：结构不具有上述四类特征的沸石分子筛，已知属于这类的有浊沸石。

兹将各类沸石分子筛的结构数据列于表9.2.2中。表中包含下列数据：

1. 理想的晶胞组成。指晶胞中包含的化学式，由于晶体组成随着生成条件而变化，实际上有一定变化范围，含水量也可多可少，但晶胞中硅原子和铝原子的总数是不变的。
2. 晶体学的数据。包括晶系、空间群和晶胞参数等。
3. 每  $1000\text{\AA}^3$  中含有硅原子和铝原子的数目。这个数据反映

表 9.2.2 沸石分子筛的分类及结构情况

类别	名称	理想的晶胞组成	晶体学数据			1000 Å <sup>3</sup> 中Si和Al的数目	孔道体系		孔隙率
			晶系	空间群	晶胞参数 (Å)		方向	孔径 (Å)	
第一类	A型分子筛	$\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}$	立方	$Fm\bar{3}$	$a = 24.64$	12.9	//a	84.1	0.47
	八面沸石	$\text{Na}_{84}[\text{Al}_{84}\text{Si}_{108}\text{O}_{384}] \cdot 256\text{H}_2\text{O}$	立方	$Fd\bar{3}m$	$a = 24.7$	12.7	// [111]	127.4	0.53
	ZK-5型分子筛	$\text{Na}_{24}[\text{Al}_{24}\text{Si}_{72}\text{O}_{312}] \cdot 90\text{H}_2\text{O}$	立方	$I\bar{m}\bar{3}m$	$a = 18.7$	11.7	//a	83.9	0.45
	方碱沸石	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})_{24}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{134}] \cdot \sim 700\text{H}_2\text{O}$	立方	$I\bar{m}\bar{3}m$	$a = 35.1$	15.5	//a	83.9	0.48
第二类	方钠石	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	立方	$P\bar{4}3m$	$a = 8.88$	17.2	// [111]	62.6	0.38
	方沸石	$\text{Na}_{15}[\text{Al}_{15}\text{Si}_{30}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	立方	$Ia\bar{3}d$	$a = 13.72$	18.6	// $c_3$	62.6	0.18
第三类	钙霞石	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	六方	$P6_3$	$a = 12.72, c = 5.19$	16.7	//c	126.2	0.34
	菱钾沸石	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	六方	$P\bar{6}m2$	$a = 13.291, c = 7.582$	15.7	//c	126.4	0.34
	毛沸石	$\text{Ca}_{4.5}[\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{32}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	六方	$P6_3/mmc$	$a = 13.26, c = 15.12$	15.7	//c	83.6-5.2	0.36
	插层菱沸石	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	三方	$R\bar{3}m$	$a = 13.32, c = 22.51$	15.6	//c	83.3-5.1	0.42
第四类	斜菱沸石	$\text{Na}_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	六方	$P6_3/mmc$	$a = 13.75, c = 10.05$	14.6	//c	126.9	0.43
	菱沸石	$\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	三方	$R\bar{3}m$	$a = 13.17, c = 15.06$	14.6	//c	83.6-4.2	0.48
	L型分子筛	$\text{K}_6\text{Na}_3[\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{32}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	六方	$P6_3/mmm$	$a = 18.4, c = 7.5$	16.4	//c	127.1	0.28
	Q型分子筛	$\text{Na}_{18}[\text{N}(\text{CH}_3)_{18}[\text{Al}_9\text{Si}_{18}\text{O}_{72}]] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	六方	$P6_3/mmm$	$a = 18.15, c = 7.59$	16.5	//c	127.5	0.37
第五类	丝光沸石	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	正交	$Cmcm$	$a = 18.13, c = 7.52$ $b = 20.49$	17.2	//c //b	125.8-7.0 82.9-5.0	0.26

环晶石	$\text{Na}_2[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{34}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C \frac{2}{m}$	$a = 18.73, c = 10.3$ $b = 7.54, \beta = 107.9^\circ$	17.3	$f/b$ $f/c$	193.7—6.70.26 83.6—4.8
碱沸石	$\text{Na}_2\text{Mg}_2[\text{Al}_5\text{Si}_9\text{O}_{32}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	正交	$Immm$	$a = 19.16, c = 7.49$ $b = 14.13,$	17.7	$f/c$ $f/b$	104.3—5.50.24 83.4—4.8
柱沸石	$\text{Ca}_2[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{34}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C \frac{2}{m}$	$a = 9.08, c = 10.25$ $b = 17.74, \beta = 124.9^\circ$	18.0	$f/a$ $f/c$	103.2—5.30.34 83.7—4.4
硅铝锂石	$\text{Li}_4[\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1$	$a = 8.61, c = 7.61$ $b = 4.96, \beta = 114.4^\circ$	20.2	$f/b$	83.2—4.90.20
锶沸石	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_4[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{34}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P \frac{2}{m}$	$a = 6.77, c = 7.74$ $b = 17.51, \beta = 94.3^\circ$	17.5	$f/a$ $f/c$	82.3—5.00.32 82.7—4.1
辉沸石	$\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C \frac{2}{m}$	$a = 13.64, c = 11.27$ $b = 18.24, \beta = 128^\circ$	16.9	$f/a$ $f/c$	104.1—6.20.38 82.7—5.7
片沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_3\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C \frac{2}{m}$	$a = 17.72, c = 7.43$ $b = 17.90, \beta = 116.4^\circ$	17.0	$f/a$ $f/c$	84.0—5.50.35 104.4—7.2
斜发沸石	$\text{Na}_2[\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{27}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	$I \frac{2}{m}$	$a = 7.41, c = 15.85$ $b = 17.89, \beta = 91.4^\circ$	16.6		9.34
汤河原石	$\text{Ca}_2[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{34}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	$Pc$	$a = 6.73, c = 10.03$ $b = 13.95, \beta = 111.5^\circ$	18.2	$f/a$ $f/c$	83.1—3.30.30 82.8—3.6
钠沸石	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{14}\text{O}_{60}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	正交	$Fdd2$	$a = 18.30, c = 6.60$ $b = 18.63$	17.8	$f/c$	82.6—3.90.21 83

第四类

表 9.2.2 (续)

类别	名称	理想的晶胞组成	晶体系数		1000 Å <sup>3</sup> (HSi和Al) 的数目	孔道体系		孔隙率
			晶系	空间群		晶胞参数 (Å)	方向	
第 四 类	红沸石	$\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	正交	—	$a = 13.19, c = 6.55$ $b = 13.32$			0.35
	钙沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C_2$	$a = 18.48, c = 6.51$ $b = 18.95, \beta = 90.5^\circ$			0.31
	中沸石	$\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	正交	—	$a = 56.45, c = 18.43$ $b = 6.55$			0.25
	钡沸石	$\text{Ba}_4[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	正交	$P2_12_1$	$a = 9.550, c = 6.523$ $b = 9.665$		$1c$ $//c$	$83.5-3.90$ $83$
	杆沸石	$\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{60}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	正交	$P2mn$	$a = 13.07, c = 13.18$ $b = 13.08$		$1c$ $//c$	$82.6-3.90$ $83$
第 五 类	钙十字沸石	$(\text{K}, \text{Na})_4[\text{Al}_4\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1$	$a = 9.87, c = 8.67$ $b = 14.30, \beta = 124.5^\circ$		$//a$ $//b$ $//c$	$84.2-4.4$ $82.8-4.80$ $83.3$
	交沸石	$\text{Ba}_4[\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1$	$a = 9.87, c = 8.72$ $b = 14.14, \beta = 124.8^\circ$		$//a$ $//b$ $//c$	$8 > 4$ $83-4$ $8 \sim 3$
	十字沸石	$\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{28}] \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$	四方	$P2_1/c$	$a = 10.01, c = 9.87$		$//a$	$83.1-4.40$
	水钙沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{28}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1/c$	$a = 10.02, c = 9.84$ $b = 10.62, \beta = 92.4^\circ$		$//b$ $//c$	$82.8-4.9$
	P型分子筛	$\text{Na}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	四方	$I4/amd$	$a = 10.01, c = 10.01$		$//a$	$83.5$
沸石	$\text{Ca}_4[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	单斜	$Am$	$a = 7.57, c = 14.75$ $b = 13.10, \beta = 111.5^\circ$		$//a$	$104.0-5.60$	



硅氧骨架的密度。在沸石分子筛中每  $1000\text{\AA}^3$  含硅原子和铝原子的数目从 12.7—20.2, 比一般硅酸盐要小(如石英为 25.4)。若将此数用 10 除, 即近似地和每毫升多少克的宏观骨架密度相当\*。

4. 孔道体系。表 9.2.2 中列出的孔道其孔径均大于排列整齐的六元环孔道。表中给出孔道在晶体中延伸的方向、孔道的元数, 亦即孔道中较小部位的孔穴的元数、孔径等。对近于圆形的多元环用一个孔径表示, 对椭圆形则列出最小和最大的直径。

5. 孔体积。又称孔隙率, 指每  $1\text{cm}^3$  晶体内部的孔穴所占的体积 ( $\text{cm}^3$  数), 即每  $1\text{cm}^3$  晶体分子筛所能吸附的液态水的  $\text{cm}^3$  数。

## 9.2.2 第一类沸石分子筛的结构和性能

### 1. 第一类分子筛中的孔穴

在第一类沸石分子筛中, 常见的多面体孔穴的结构情况, 列于表 9.2.3 中, 它们的结构形状示于图 9.2.2 中。各种孔穴的结构情况如下:

**立方八面体** 由 24 个硅(铝)氧四面体连接而成的孔穴, 它是一个十四面体, 由立方体和八面体围聚而成。因为方钠石仅由这种笼构成, 故又称为方钠石笼或  $\beta$  笼。关于这种多面体的原子结构图形示于图 9.2.3 中。方钠石笼是构成 A 型分子筛和 X, Y 型分子筛晶体结构的基础, 可由它来了解若干分子筛的复杂结构。方钠石笼中平均有效直径为  $6.6\text{\AA}$ , 有效自由体积为  $160\text{\AA}^3$ , 每个笼的饱和容量约为  $4\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{NaOH}$ 。

$\alpha$  笼 为二十六面体, 是 A 型分子筛的主要孔穴。有六个八元环和八个六元环, 分子可通过八元环出入。笼中平均有效直径为  $11.4\text{\AA}$ , 有效体积约为  $760\text{\AA}^3$ , 每个笼的饱和容纳量约为 25 个  $\text{H}_2\text{O}$ ,

\* 若  $1000\text{\AA}^3$  中含  $n$  个硅原子 (或铝原子), 因为  $[\text{SiO}_2]$  的克式量为 60, 则此骨架密度为

$$\frac{n \times 60}{6.02 \times 10^{23}} (\text{g}) / \frac{1000}{10^{24}} (\text{ml}) = \frac{n \times 10^{-22}}{10^{-21}} = \frac{n}{10} (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1})$$

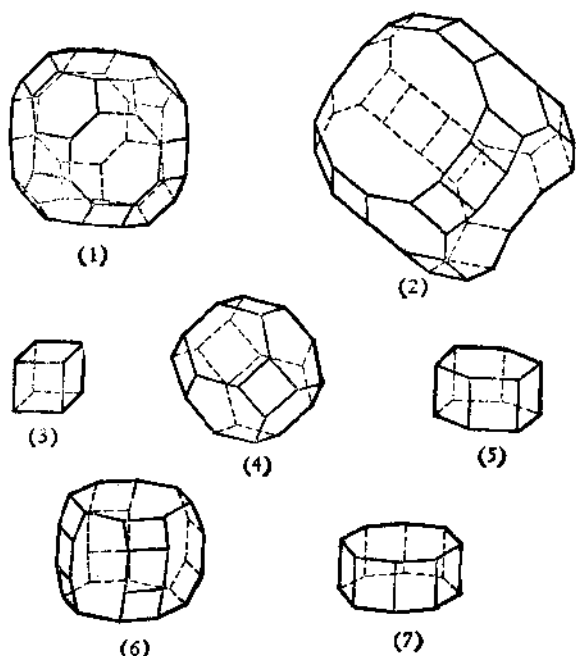


图 9.2.2 第一类沸石分子筛中常见的几种空穴

- (1)  $\alpha$  笼 (2) 八面沸石笼 (3) 立方体笼 (4)  $\beta$  笼  
 (5) 六角柱笼 (6)  $\gamma$  笼 (7) 八角柱笼

或 19—20 个  $\text{NH}_3$ , 或 12 个  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 或 9 个  $\text{CO}_2$ , 或 4 个  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

立方体笼 它的体积很小, 一般分子进不去。

八面沸石笼 是八面沸石和 X, Y 型分子筛的主要孔穴, 它周围有四个十二元环和相邻的八面沸石笼相连通。笼中平均有效直径为  $11.8 \text{ \AA}$ , 体积为  $850 \text{ \AA}^3$ , 每个笼的饱和容纳量约为 28 个  $\text{H}_2\text{O}$  或 5.5 个  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 或 4.6 个甲苯, 或 4.1 个环己烷, 或 3.5 个  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 或 2.8 个异- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ 。

六角柱笼 由双六元环组成, 体积较小, 可容纳一个离子或小分子。

$\gamma$  笼 是两个八元环通过四条由三个四元环组成的桥相连接构成。

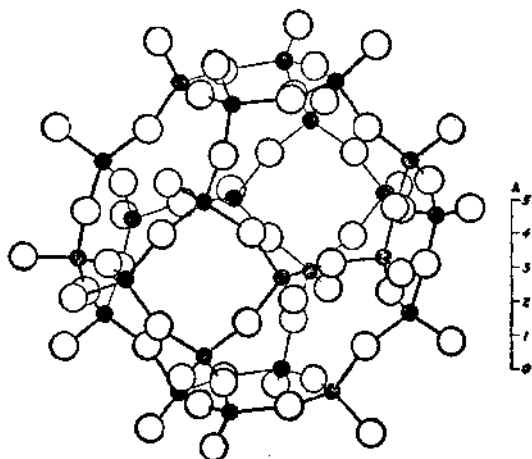


图 9.2.3 方钠石笼( $\beta$ 笼)的原子结构图

表 9.2.3 第一类沸石分子筛中几种孔穴情况

孔穴名称	多面体	顶点数	面的型式和数目	孔穴自由径和体积	所在的分子筛
方钠石笼( $\beta$ 笼)	立方八面体	24	四元环 6个 六元环 8个	6.6 Å 160 Å <sup>3</sup>	A型, X, Y型 方钠石
八面沸石笼	二十六面体	48	四元环 18个 六元环 4个 十二元环 4个	11.8 Å 850 Å <sup>3</sup>	X, Y型
立方体笼	立方体	8	四元环 6个		A型
$\alpha$ 笼	二十六面体	48	四元环 12个 六元环 8个 八元环 6个	11.4 Å 760 Å <sup>3</sup>	A型 ZK-5型
六角柱笼	六角棱柱体	12	四元环 6个 六元环 2个	2.8 Å	X, Y型 ZK-5型
$\gamma$ 笼	十八面体	32	四元环 12个 八元环 6个		ZK-5型 方碱沸石
八角柱笼	八角棱柱体	16	四元环 8个 八元环 2个		方碱沸石

## 2. A型分子筛的结构

将 $\beta$ 笼放在立方体的八个顶点上,相互间以四元环通过立方体笼连接,这样所得的骨架即为A型分子筛的骨架结构。八个 $\beta$ 笼连接后在中心形成一个大的 $\alpha$ 笼。一个 $\alpha$ 笼周围有八个 $\beta$ 笼、六个 $\alpha$ 笼和十二个立方体笼。 $\alpha$ 笼和 $\beta$ 笼通过六元环互相沟通, $\alpha$ 笼和 $\alpha$ 笼通过八元环互相连通,这八元环是A型分子筛的主要通道,即 $\alpha$ 笼的主要孔窗。图9.2.4示出A型分子筛的结构。

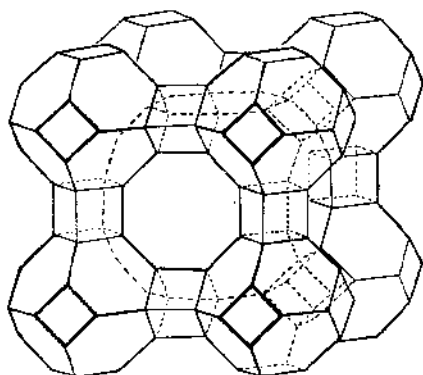
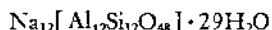


图 9.2.4 A型分子筛的结构示意图

A型分子筛属于立方晶系,若不考虑硅铝位置的差别,晶胞参数 $a = 12.32 \text{ \AA}$ ,这时晶胞体积仅为表9.2.2中所列的1/8,而晶胞中含有



晶胞中的12个 $\text{Na}^+$ ,八个分布在六元环上,四个分布在八元环上。每个晶胞中有八个六元环,每个六元环一个 $\text{Na}^+$ 。晶胞中的八元环均为两个晶胞所公有,所以每个晶胞只摊到三个八元环。三个八元环要放四个 $\text{Na}^+$ ,图9.2.5为A型分子筛晶胞中 $\text{Na}^+$ 分布示意图。由于 $\text{Na}^+$ 在八元环上偏于一侧,挡住八元环孔道的一部分,孔径约为 $4 \text{ \AA}$ ,故称为4A型分子筛。当用 $\text{Ca}^{2+}$ 置换 $\text{Na}^+$ 时,由于 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^+$ 都倾向于先占据六元环的位置,而每个六元环只能放一个金属离子,所以只有当每个晶胞中平均有一个八元

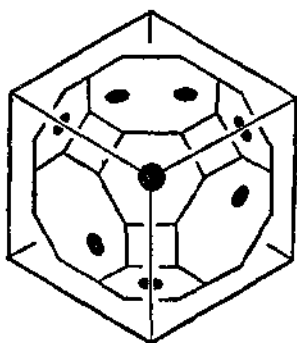


图 9.2.5 4A 分子筛中  $\text{Na}^+$  的分布  
(图中黑点表示  $\text{Na}^+$ )

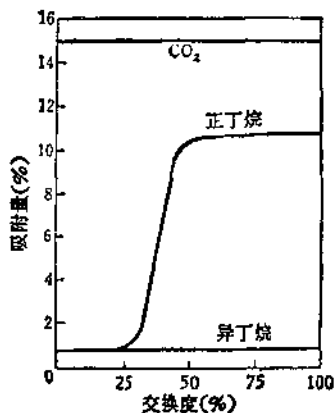


图 9.2.6 4A 分子筛  $\text{Ca}^{2+}$  交换度和吸附性能的关系

环没有金属离子占据时,孔径增大,约为  $5 \text{ \AA}$ ,称为 5A 分子筛。这样,有  $1/3$  以上的  $\text{Na}^+$  被  $\text{Ca}^{2+}$  置换,就开始出现 5A 型分子筛的性质。图 9.2.6 示出  $\text{Ca}^{2+}$  的交换度和吸附性能的关系。由图可见,由于  $\text{CO}_2$  分子较小,能进入  $4 \text{ \AA}$  的孔道,因此用  $\text{Ca}^{2+}$  置换  $\text{Na}^+$ ,虽然孔径有了改变,但并不影响它的吸附量。 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  分子直径约为  $4.6 \text{ \AA}$ ,4A 分子筛吸附量很小,但当超过  $1/3$  的  $\text{Na}^+$  被  $\text{Ca}^{2+}$  交换,部分八元环已空出来,孔径加大,吸附量很快增加。 $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$  分子直径约  $5.6 \text{ \AA}$ ,即使  $\text{Ca}^{2+}$  置换  $\text{Na}^+$  后,孔径加大,分子仍然不能进入孔窗,吸附量一直很小。

一般说来,5A 分子筛是指有 60—70% 的  $\text{Na}^+$  被  $\text{Ca}^{2+}$  交换,其典型的组成为  $\text{Ca}_4\text{Na}_4[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 。

用  $\text{K}^+$  置换  $\text{Na}^+$  时,由于  $\text{K}^+$  的半径 ( $1.38 \text{ \AA}$ ) 比  $\text{Na}^+$  的半径 ( $1.02 \text{ \AA}$ ) 大,  $\text{K}^+$  优先占据八元环位置,挡住孔道使孔径变小,当大部分  $\text{Na}^+$  被  $\text{K}^+$  置换时,孔径缩小至  $3 \text{ \AA}$  左右,称为 3A 型分子筛。

3A, 4A, 5A 分子筛由于它们的孔径不同,用途也不同。5A 分子筛用于石油脱蜡,一方面使油品凝固点降低,提高油的质量,

另一方面分离出来的正烷烃可用作合成洗涤剂。5A分子筛还用于气体和液体的深度干燥和纯化。4A分子筛用于气体和液体的纯化和深度干燥,甲烷、乙烷和丙烷的分离,以及作为5A和3A分子筛的中间原料。3A分子筛用于深度干燥乙烯和丙烯等气体。分子筛是优良的干燥剂,其吸水能力仅次于五氧化二磷,但是它不潮解、不膨胀、不腐蚀、不沾污,能反复使用,寿命很长。

### 3. X型和Y型分子筛的结构

X型和Y型分子筛与八面沸石等晶体中硅氧骨架的结构相同。天然生长的矿石叫做八面沸石,人工合成的则按照硅铝比分成X型和Y型。X型分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值在2.2—3.0范围,通常把高于3的称为Y型分子筛。

$\beta$ 笼有八个六元环,其中互不相邻的四个六元环呈四面体向分布。仿照金刚石中碳原子的四面体向连接方式,把 $\beta$ 笼按碳原子那样的四面体向连接起来,连接相邻两个 $\beta$ 笼的为六方柱笼,这样每个 $\beta$ 笼都按四面体向和另外四个 $\beta$ 笼连接组成的三维骨架,即为X型和Y型分子筛骨架的结构,如图9.2.7所示。在骨架中,

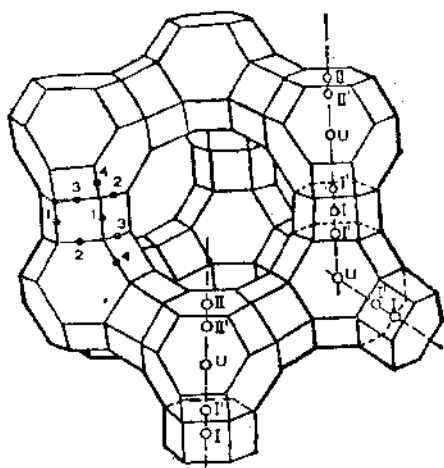


图 9.2.7 X型和Y型分子筛骨架及骨架外离子位置分布图

●表示骨架上不同的氧 $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4$ 。○表示骨架外离子的分布

$\beta$  笼和六方柱笼围成一个大的八面沸石笼，它是 X 型和 Y 型分子筛的主要孔穴。八面沸石笼通过十二元环和相邻的四个八面沸石笼相通，形成很大的通道。

骨架外金属离子的分布是分子筛结构的一个重要方面。X 型和 Y 型分子筛骨架外正离子一般处在立方晶胞的对角线位置上。这些位置常用 I, I', II, II', III, IV, U 等符号表示(有的用 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub> 等表示)，如图 9.2.7 所示。现将这些位置的名称，晶胞中各位置的等效点系的数目，以及它们和硅氧骨架的关系列于表 9.2.4 中。

表 9.2.4 X 型和 Y 型分子筛骨架外正离子的位置

位置名称	晶胞中数目	和硅氧骨架的关系
I(S <sub>1</sub> )	16	六方柱笼的中心
I'(S <sub>2</sub> )	32	在 $\beta$ 笼中距六方柱笼六元环中心约 1 Å
II'(S <sub>3</sub> )	32	在 $\beta$ 笼中距八面沸石笼六元环中心约 1 Å
II(S <sub>4</sub> )	32	在八面沸石笼中距 II' 所指的六元环中心约 1 Å
III	48	靠近八面沸石笼中四元环的 O <sub>4</sub> 附近
IV(S <sub>5</sub> )	16	在十二元环中心附近
U	8	$\beta$ 笼中心

合成所得的含 Na<sup>+</sup> 分子筛，未经灼烧处理，I 和 I' 位置上 Na<sup>+</sup> 的总数约在 16—32 之间，而 II 和 II' 位置上 Na<sup>+</sup> 的总数一般不超过 32 个，其余的在大笼中和水分子一起漂移。若经灼烧处理，则以分布在 I, I', II 等位置上较多。

分子筛作为催化剂大量应用于石油炼制等工业中，为了提高分子筛催化剂的活性和选择性，进行了大量离子交换工作，用稀土元素或其它过渡金属元素交换分子筛中的 Na<sup>+</sup>。交换后，金属离子在各孔穴中的分布，决定于交换条件和脱水、灼烧等处理的方法和条件。

骨架外金属离子在孔穴中的分布与各位置上为金属离子提供的配位环境密切相关，而且还要受到孔穴大小和离子间静电排斥力的限制。由于 I 和 I' 位置很近，对于电价较高或半径较大的离

子,这两个位置一般不能同时都有金属离子,最好是一个位置放金属离子,另一个位置放水分子,作为金属离子的配位。II和II'这对位置也有同样情况。例如,由离子交换所得的La-Y分子筛,未经灼烧处理,主要集中在分布在 $\beta$ 笼中的I'位置上,由于 $\beta$ 笼体积较小,每个 $\beta$ 笼中 $\text{La}^{3+}$ 的数目最好是不多于2个,而II'位置则以放

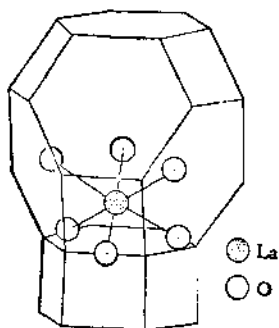


图9.2.8 LaY分子筛中 $\beta$ 笼内 $\text{La}^{3+}$ 的配位

(图中只画一个 $\text{La}^{3+}$ 上面三个O为 $\text{OH}_2$ ,下面三个O为 $\text{O}_i$ )

$\text{H}_2\text{O}$ 分子为好。这样,每个 $\text{La}^{3+}$ 可以与三个骨架上的 $\text{O}_i$ 原子和三个II'上的水分子 $\text{O}_{\text{H}_2}$ 大体上形成八面体配位,如图9.2.8所示。

在 $\beta$ 笼中和 $\text{La}^{3+}$ 配位的水分子,在 $\text{La}^{3+}$ 的极化作用下,使水分子极化电离, $\text{OH}^-$ 保留在笼中,以中和电价较高的 $\text{La}^{3+}$ , $\text{H}^+$ 则可以转移到八面沸石笼中,提高质子酸的浓度和催化活性。若通过交换进入分子筛中 $\text{La}^{3+}$ 的数目较多,则一部分 $\text{La}^{3+}$ 处在八面沸石笼中,在III等位置上,一部分随水分子一起在主孔穴和主孔道中漂移,位置不很确定。

$\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ 等稀土金属离子进入分子筛后,经过灼烧加热处理,常常是分布在I'位置上较多。

4. 其它第一类分子筛的结构

#### (1) 方钠石的结构

将 $\beta$ 笼放在立方体的八个顶点上,相互共用四元环并置地连接起来,这样,在八个 $\beta$ 笼的中心又出现一个新的 $\beta$ 笼,这即方钠石的结构。

方钠石属于立方晶系,晶胞参数 $a = 8.88 \text{ \AA}$ ,在天然矿石中每个晶胞包含 $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot \text{Cl}_2$ ,从化学式看来,它并不含水,但是处在孔穴中的 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 可以被其它离子置换。人工合成的方钠石晶体则是含水的,化学式为 $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。和方钠石结构类似的群青,组成为 $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$ ,是一种重要的蓝色无



肌颜料,其颜色起源于结构中的  $S^{2-}$ 。失去吸附活性的 A 型分子筛可以作为生产群青的良好原料,这种联系有其结构根源。

### (2) 方碱沸石的结构

方碱沸石晶体为体心立方点阵,晶胞参数  $a = 35 \text{ \AA}$ , 是个非常大的立方晶胞。沿着晶胞  $a$  轴的方向,各孔穴按下列次序排列组成:  $\alpha$  笼—八角柱笼— $\gamma$  笼—八角柱笼— $\gamma$  笼—八角柱笼— $\alpha$  笼。

### (3) ZK-5 型分子筛的结构

ZK-5 型分子筛是体心立方点阵晶体,其结构可看作在  $\alpha$  笼上的八个六元环通过六方柱笼和其它八个  $\alpha$  笼相连,这样在  $\alpha$  笼之间又产生十四面体的  $\gamma$  笼。

### (4) 方沸石的结构

方沸石是最早测定的结构之一,属于立方晶系。骨架中存在四元环、六元环和八元环,但八元环并不规整,孔径比六元环还小,不是主要通道。六元环比较整齐,由它形成主要通道,和三重轴平行,但互相并不交连,呈一维管状道通,所以没有特殊的笼状孔穴。

## 9.2.3 其它各类沸石分子筛的结构

### 1. 第二类沸石分子筛的结构

这一类沸石分子筛的结构特征在于由硅氧四面体围成六方柱状孔穴,柱的方向和六重轴或三重轴平行,这些孔穴又互相连接成三维骨架。为了标明组成孔穴的各四面体的相对位置,把垂直于  $c$  轴的六元环上各顶点的位置定为  $A$ , 离开六元环向外扩展的两个相对位置分别定为  $B$  和  $C$ 。图 9.2.9 示出这一类沸石分子筛的孔穴结构及  $A, B, C$  的位置。根据孔穴结构把这类沸石分子筛的结构情况列于表 9.2.5 中。

表中孔穴的各层排列次序是和图 9.2.9 相应的,六方晶胞中  $c$  轴的大小决定于排列的重复周期, $c/n$  值均在  $2.5 \text{ \AA}$  左右, $c$  轴长度为  $n \times 2.5 \text{ \AA}$ 。

图 9.2.10 示出菱沸石晶体中孔穴的连接情况。在菱沸石中,

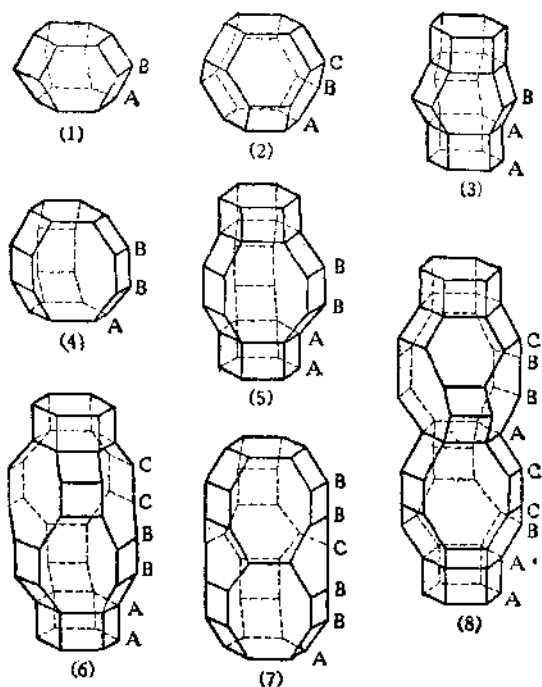


图 9.2.9 第二类沸石分子筛中的孔穴结构

(1) 钙霞石 (2) 方钠石 (3) 和 (4) 菱钾沸石 (5) 钠菱沸石  
(6) 菱沸石 (7) 毛沸石 (8) 插晶菱沸石

表 9.2.5 第二类沸石分子筛的结构情况

沸石名称	孔穴结构情况	层数 (n)	六方晶胞参数(Å)		$\frac{c}{n}$ (Å)
			a	c	
钙霞石	AB	2	12.72	5.19	2.59
方钠石 <sup>1)</sup>	ABC	3	12.53	7.68	2.56
菱钾沸石	AAB 和 ABB	3	13.291	7.582	2.53
毛沸石	ABBCEB	6	13.25	15.10	2.52
插晶菱沸石	AABCCABBC	9	13.32	22.51	2.50
钠菱沸石	AABB	4	13.75	10.05	2.51
菱沸石	AABBCC	6	13.78	15.03	2.51
L型分子筛	AAB 和 ABB	3	18.4	7.5	2.5

1) 方钠石属于立方晶系, 在这里以三重轴方向为 c 轴划出的六方晶胞。

每个孔穴有六个八元环孔窗,直径约为  $3.7\text{--}4.1\text{ \AA}$ ,对氩气和甲烷能迅速吸收,丙烷则吸收极慢,因此可在常温下分离丙烷中的甲烷和乙烷。R型、G型、D型分子筛的结构也属于菱沸石型。

图 9.2.11 示出菱钾沸石中孔穴的连接情况。AAB型的孔穴平行于  $c$  轴连成  $AABAABAAB\cdots$  和另一孔穴  $ABBABBABB\cdots$  交替地按图中的方式围成十二元环的大孔道,直径约为  $6.9\text{ \AA}$ 。AAB孔穴中放  $K^+$ ,  $K^+$  不能被其它金属离子交换。ABB孔穴中放  $Mg^{2+}$ ,而大孔道中放  $Ca^{2+}$  和  $H_2O$ 。

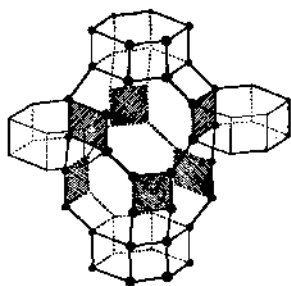


图 9.2.10 菱沸石中孔穴连接情况

钠菱沸石中孔穴连接情况和菱钾沸石相似,平行于  $c$  轴也有十二元环通道,内径为  $6.4\text{ \AA}$ 。十二元环大孔道和孔穴之间有八元环孔窗相连,由于排列不规则,八元环孔径较小,约为  $3.4\text{ \AA}$ 。

毛沸石的孔穴体积较大,而且孔穴之间有八元环互相连通,八

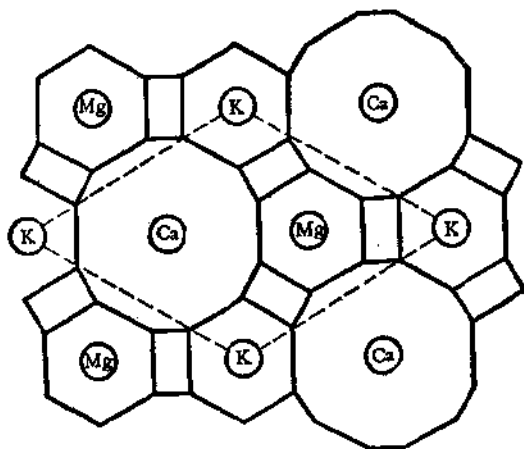


图 9.2.11 菱钾沸石中孔穴连接情况(沿  $c$  轴投影)

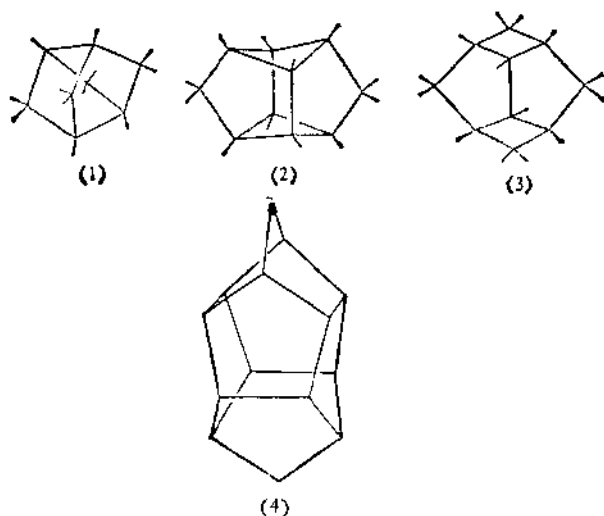


图 9.2.12 五元环的几种连接方式  
 (1) 丝光沸石和环晶石 (2) 片沸石和钙沸石  
 (3) 汤河原石 (4) ZSM-5 型分子筛

元环孔径为  $3.6\text{--}5.2\text{ \AA}$ 。T 型和 E 型分子筛具有和毛沸石相似的骨架结构。

## 2. 第三类沸石分子筛的结构

已经发现有十来种沸石分子筛的骨架结构中含有五元环。五元环的几种基本连接方式示于图 9.2.12 中。这些由五元环组成的单位又进一步连接成三维骨架。

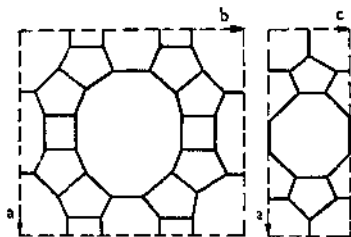


图 9.2.13 丝光沸石晶体结构的投影

丝光沸石在工业上应用较广，因为它的硅铝比高，热稳定性好，耐酸力强，天然产量较多。其硅氧骨架连接方式示于图 9.2.13 中，左图表示骨架沿 c 轴的投影，右图表示沿 b 轴的投影，图中只画了投影的上半部。由图可以看出丝光沸石中含有四元环、五元环、八元环及十二元环，以及相互间的关系。其中

直径最大的是由十二元环组成的孔道，其截面呈椭圆形，直径为  $5.8-7.0 \text{ \AA}$ ，平均为  $6.6 \text{ \AA}$ 。主孔道之间有八元环孔道相沟通，但由于八元环排列不规整，孔径较小，约为  $2.8 \text{ \AA}$ ，一般分子不易进

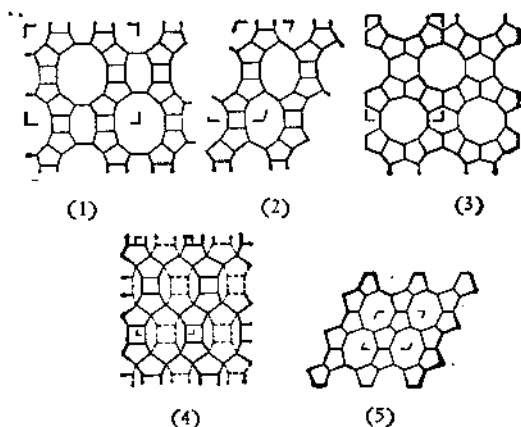


图 9.2.14 丝光沸石等的结构

- (1) 丝光沸石 (2) 环晶石 (3) 钠碱沸石  
(4) 柱沸石 (5) 粒硅铝锂石

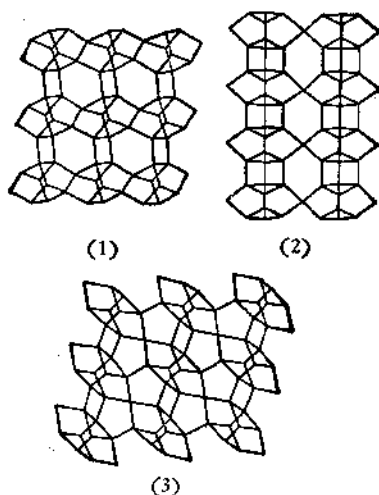


图 9.2.15 片沸石等的结构

- (1) 片沸石 (2) 辉沸石 (3) 锶沸石

出,所以丝光沸石吸附分子主要是在主孔道出入,和八面沸石的笼形孔穴不同。由于双晶等原因,主孔道容易堵塞。

和丝光沸石结构相似的尚有环晶石、镁碱沸石、柱沸石和粒硅铝锂石等,它们的结构示于图 9.2.14 中。

图 9.2.15 示出片沸石、锶沸石和辉沸石等的晶体结构中硅氧骨架的连接情况。

### 3. 第四类沸石分子筛的结构

第四类沸石分子筛由四元环和八元环等组成骨架,骨架中不含五元和六元环是这类沸石分子筛的结构特征。这类分子筛按其

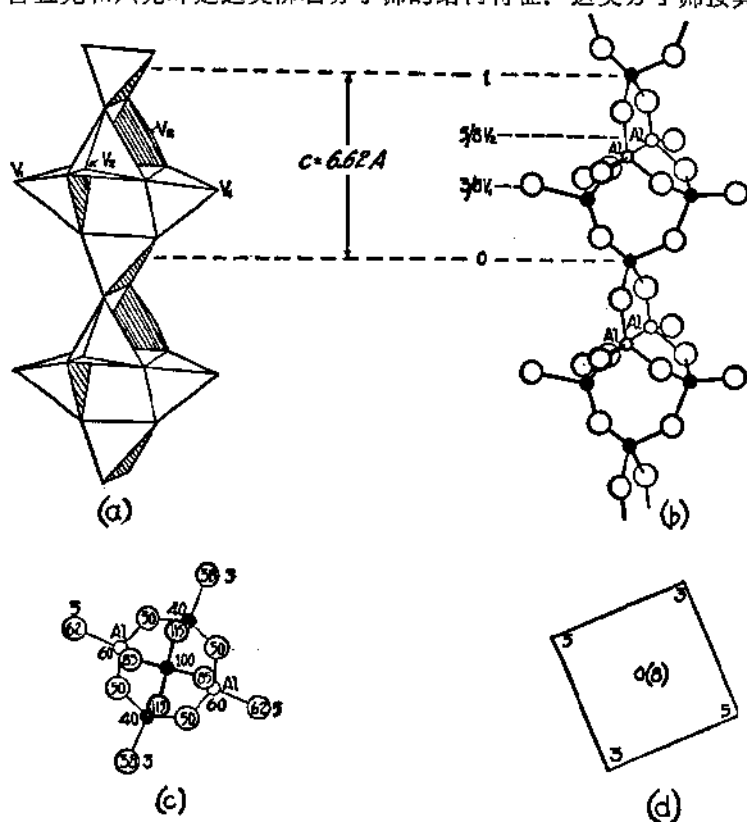


图 9.2.16  $[Al_7Si_5O_{30}]^{7-}$  链的结构

结构特点,可分为钠沸石族和钙十字沸石族。

(1) 钠沸石族的晶体通常都生长成针状或纤维状,它们由结构相同的链状骨架组成,链的方向也是针状或纤维状晶体延伸的方向。链的结构示意于图 9.2.16 中,链由  $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$  组成。由图可见,硅(铝)氧四面体组成四元环,四元环又按照四面体方式连接起来,重复的周期为  $6.6 \text{ \AA}$ ,由表 9.2.2 可见,这些晶体的晶胞参数  $c$  恰好和这一周期的长度的倍数 ( $n \times 6.6 \text{ \AA}$ ) 相符合,说明  $c$  轴和链的方向平行。链和链的组合方式不同,可得不同的骨架结

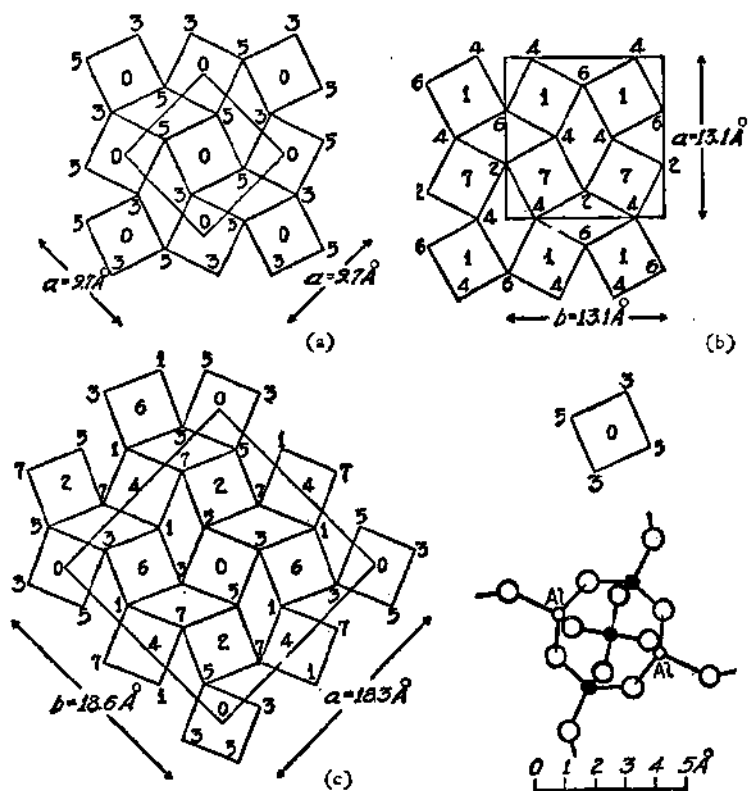


图 9.2.17 钠沸石的结构  
(a) 钠沸石 (b) 钡沸石 (c) 杆沸石

构。为了简明地表示链间结合情况，以 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 等表示在 *c* 轴上的高度分别为 1/8, 2/8, 3/8, 4/8, 5/8, 6/8, 7/8 个周期。而钠沸石、钡沸石和杆沸石三种沸石链间的连接方式分别示于图 9.2.17 中。钡沸石最简单，每个晶胞的大小为  $9.7 \times 9.7 \times 6.6 \text{ \AA}^3$ ，杆沸石约为  $13.1 \times 13.1 \times 6.6 \text{ \AA}^3$ ，*a*, *b* 两轴长比钡沸石约大  $\sqrt{2}$  倍，钠沸石晶胞大小为  $18.3 \times 18.6 \times 6.6 \text{ \AA}^3$ ，*a*, *b* 两轴长比钡沸石约大 2 倍。在这三种连接方式中，链和链相互连接组成八元环通道，它和链平行，八元环呈椭圆形，最小处有效孔径仅为  $2.1 \text{ \AA}$ 。垂直于链的方向也有八元环通道，最小孔径为  $2.6 \text{ \AA}$ 。

(2) 钙十字沸石族有一个共同的特点：一系列的四元环共边连接成弯曲的长带，如果将这带状长链展开，如图 9.2.18(a) 所示。这些带状的四元环长链，又弯曲排列互相连接，组成三维的骨架，在不同晶体中连接方式不同。

钙十字沸石的结构可抽象成如下的理想骨架形式：四元环长链弯成 S 形，若晶体沿 *a* 轴投影，四元环长链上下中心位置重合在一起，一个个 S 形取向位置一致，但沿投影轴高度不同。中间的

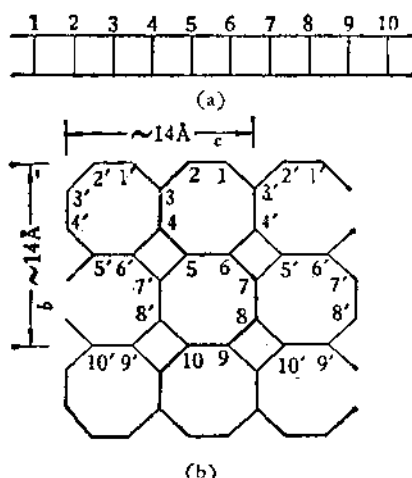


图 9.2.18 钙十字沸石结构示意图  
(a) 四元环长链 (b) 结构沿 *a* 轴投影



S 在上面,两旁的 S' 在下面。S 下部的四面体和 S' 上部的四面体连接。四元环中两个顶点朝上,两个顶点朝下。两个并排的 S 大小约为  $14 \times 14 \text{Å}^2$ , 和晶胞沿  $a$  轴的投影周期相同。而  $a$  轴厚度比两层四元环厚度稍大些。由 S 和 S' 围成的八元环,其顶点六个

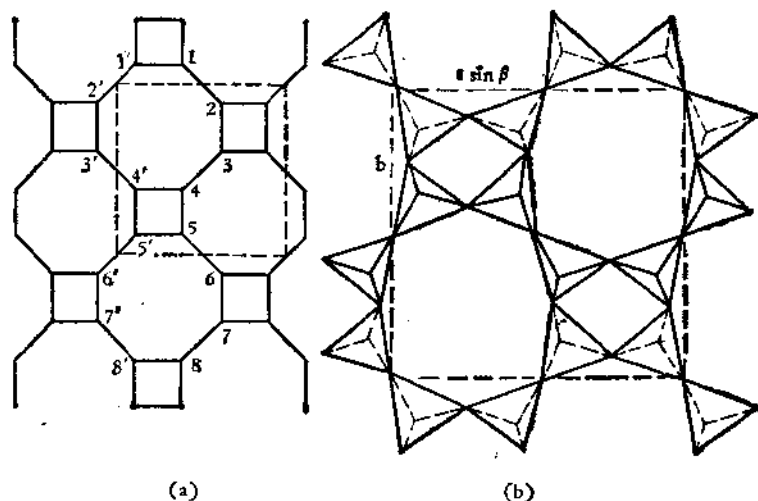


图 9.2.19 水钙沸石的结构  
(a) 骨架连结 (b) 四面体取向

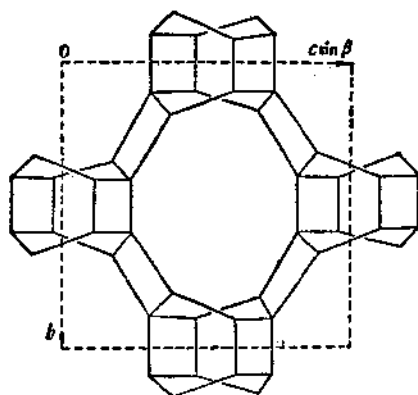


图 9.2.20 油沸石的结构

朝向一边,两个朝向另一边。

水钙沸石的结构中,四元环的长带较为伸展,S形的形状和钙十字沸石不同,但组合方式相似,如图 9.2.19 所示。每个四元环中四面体顶角两个朝上,两个朝下,是这结构的特点。S和S'形成的八元环,四个顶角朝上,四个朝下,图 9.2.19(b) 示出四面体的排列和取向。

#### 4. 第五类沸石分子筛的结构

属于第五类的沸石分子筛,已知的只有浊沸石,其结构由四元环和六元环组成,骨架中有较大孔道,相当于十元环,孔径 4.0—5.6 Å,平行于 a 轴,如图 9.2.20 所示。

## 9.3 硼酸盐的结构化学

### 9.3.1 硼酸盐的结构概况

硼在地壳中分布较广,约占地壳组成的  $5 \times 10^{-4}\%$ ,在自然界中,绝大多数均以硼酸盐的形式存在。硼酸盐结构中的主要问题是硼氧骨干的结合形式。由于硼的原子半径较小 (0.88 Å),而电负性较强 (2.0),在硼氧骨架中,硼氧键的共价性比较显著。

硼酸盐的结构有其特殊的规律:

第一,硼原子可以按平面三角形的  $sp^2$  杂化轨道和三个氧原子结合,今以  $\Delta$  表示这种结合形式;硼原子也可以按四面体形的  $sp^3$  杂化轨道和四个氧原子结合,以  $\text{t}$  表示这种结合形式。从已测定的硼酸盐的结构数据可知,配位数为 3 的  $[\text{BO}_3]$  结构中,B—O 键长平均为 1.37 Å,在配位数为 4 的  $[\text{BO}_4]$  结构中,B—O 键长平均为 1.48 Å,如图 9.3.1。但在不同的晶体中,B—O 键长的变化幅度较大。

硼酸盐中硼氧骨干可看作由  $\text{B}(\text{OH})_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  两种构型不同的原子团,经过各种型式的缩聚组成各种分立的、环形的、链型的、层型的和骨架型的硼氧骨干。在晶体中随着结构的不同,包含配位数为 3 的硼原子和配位数为 4 的硼原子的比例不同。有的

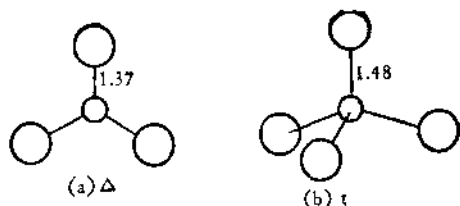


图 9.3.1 硼原子的两种配位

硼酸盐中硼原子全为三配位,有的硼酸盐中硼原子全为四配位,有的硼酸盐同时存在着配位数为 3 和配位数为 4 的硼原子,所以硼氧骨干的结构比较复杂多样。

第二,在硼氧骨干中,三配位或四配位的硼氧基团一般公用顶点相连,氧原子通常和两个硼原子相连接。有少数晶体,如  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{SrB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等,氧原子可和三个硼原子连接。

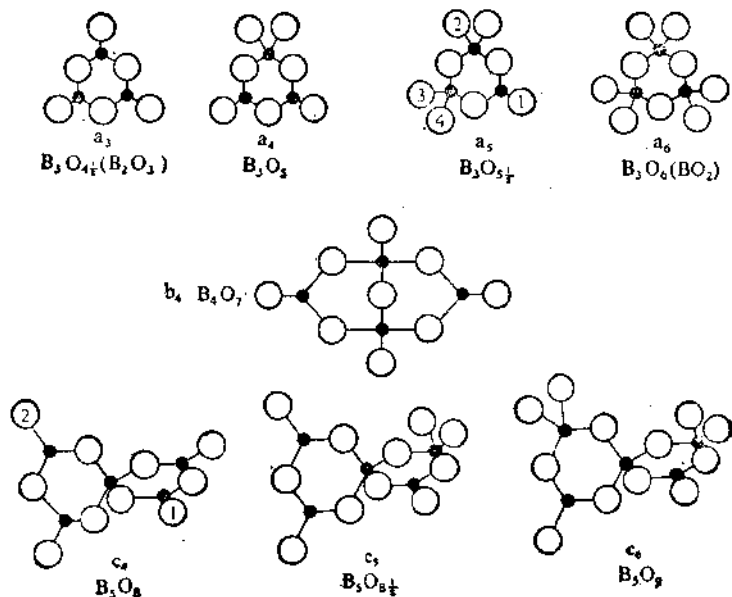


图 9.3.2 几种环状硼氧体系的基本结构型式

表 9.3.1 硼酸盐的分类

硼原子配位	硼氧骨干的型式	硼氧骨干的组成	实 例
$\Delta$	分立型	$\Delta$	$B(OH)_3$
		$\Delta_2$	$Mg_2B_2O_7$
		$\Delta_3$	$Na_2B_4O_7$
	链型	$\Delta_\infty$	$CaB_2O_7$
骨架型	$\Delta_\infty$	$B_2O_3$	
$t$	分立型	$t$	$Na_2[B(OH)_4]Cl$
		$t_2$	$Mg[B_2O(OH)_4]$
	骨架型	$t_\infty$	$[B_2O_7(OH)_2]_n$
$\Delta$ 和 $t$	分立型	$4\Delta \cdot 1t$	$K[B_3O_6(OH)_3] \cdot 2H_2O$
		$2\Delta \cdot 3t$	$NaCa[B_3O_6(OH)_3] \cdot 5H_2O$
		$2\Delta \cdot 2t$	$Na_2[B_3O_6(OH)_3] \cdot 8H_2O$
		$1\Delta \cdot 2t$	$Ca[B_3O_6(OH)_3] \cdot H_2O$
		$3\Delta \cdot 3t$	$Mg_2[B_3O_6(OH)_3]_2 \cdot 9H_2O$
		$6\Delta \cdot 6t$	$Na_2[B_{12}O_{20}(OH)_4]$
	链型	$(4\Delta \cdot 1t)_\infty$	$NH_4[B_3O_6(OH)_3] \cdot H_2O$
		$(2\Delta \cdot 2t)_\infty$	$Na_2[B_4O_7(OH)_2] \cdot 3H_2O$
$(1\Delta \cdot 2t)_\infty$		$CaB_3O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	
$(2\Delta \cdot 3t)_\infty$		$NaCa[B_4O_7(OH)_2] \cdot 3H_2O$	
层型	$(1\Delta \cdot 2t)_\infty$	$Ca[B_2O_5(OH)]$	
	$(3\Delta \cdot 2t)_\infty$	$Ca[B_2O_5(OH)][B(OH)_3] \cdot 3H_2O$	
	$(5\Delta \cdot 1t)_\infty$	$Sr[B_2O_5(OH)_2] \cdot 3H_2O$	
骨架型	$(2\Delta \cdot 3t)_\infty$	$Ca_2[B_4O_7]Cl \cdot 2H_2O$	

第三,在硼酸盐中,氢原子总是和氧原子相连,但并不是全部都以结晶水的形式存在,有些是以OH基的形式和硼原子连接.在硼氧骨干中,那些只和一个硼原子配位的氧原子,常常就是OH基团.许多所谓水合硼酸盐其实并不真正含水,或者结晶水的数目并不象化学式所写的那样多.

第四,具有环状结构的硼氧骨干,已知的都是由三个硼原子和三个氧原子组成的六元环.六元环可允许键角在一定范围内变

动, 比较稳定。组成六元环的硼原子既可以是三配位也可以是四配位。

由于硼原子的配位不同, 环的连接方式不同, 可以具有多种形式的环状硼氧体系。图 9.3.2 示出 a, b, c 三种基本的环状硼氧体系的结构。在这些结构中, 环外氧原子的数目用下标 3, 4, 5, 6 表示。

迄今已知稳定的, 在矿物晶体中发现的环状硼氧骨干中, 绝大多数都至少含有一个四配位的硼原子。

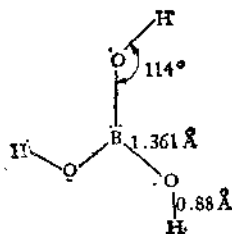
第五, 分立的硼氧负离子脱水聚合成链型、层型或骨架型硼氧骨干时, 可以按不同的方式进行聚合, 形成多种形式的硼氧骨干, 而且在同一晶体中可以有二种或两种以上硼氧负离子同时存在。例如,  $B(OH)_3$  分子可以和其它复杂的硼氧骨干一起共同组成硼酸盐。

根据硼酸盐中组成硼氧骨干的三配位硼原子 ( $\Delta$ ) 和四配位硼原子 ( $t$ ) 的数目及骨干的型式, 可将硼酸盐分类, 见表 9.3.1。

### 9.3.2 只含三配位硼原子硼酸盐的结构

#### 1. 硼酸 $B(OH)_3$

硼酸是具有光泽的, 鳞片状的固体酸, 只含三配位硼原子的分子。晶体属于三斜晶系。在晶体中  $B(OH)_3$  分子为一平面三角形分子, 其构型如下:



这些分子通过  $O-H \cdots O$  氢键, 连接成层型结构。从一个层看来, 原子排列近似有六方的对称性。如图 9.3.3 所示。在层中, 氢键的键长平均为  $2.72 \text{ \AA}$ , 每一氧原子都参与形成两个  $O-H \cdots O$

氢键。在晶体中,硼酸的这些层,通过微弱的 van der Waals 力结合在一起,层间距离为 3.18 Å。硼酸的这种结构与硼酸具有极完全的解理性和鳞片状的外形等物理性质完全相符合。

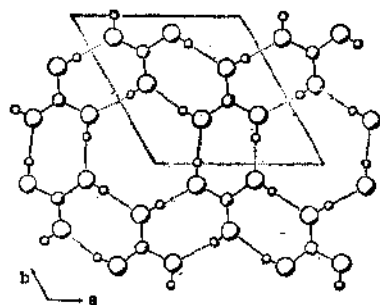


图 9.3.3 B(OH)<sub>3</sub> 的结构

## 2. 含有分立的 $\text{BO}_3^{3-}$ 的硼酸盐

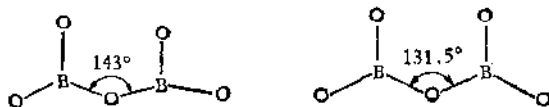
$\text{BO}_3^{3-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  是等电子体系,构型相同,都是平面三角形。简单的  $\text{M}^{\text{III}}\text{BO}_3$  的结构与  $\text{CaCO}_3$  的结构相同。如  $\text{ScBO}_3$ ,  $\text{InBO}_3$  等的结构和方解石的结构相同。 $\text{YBO}_3$ ,  $\text{LaBO}_3$  的结构和文石的结构相同。 $\text{SmBO}_3$  的结构与球霞石 ( $\mu\text{-CaCO}_3$ ) 的结构相同,而  $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$  的结构和白云石 [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] 的结构相同。

在  $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$  晶体中, M 可为 Mg, Ca, Ba, Cd 和 Co,  $\text{BO}_3^{3-}$  呈平面正三角形, B—O 键长为 1.38 Å。

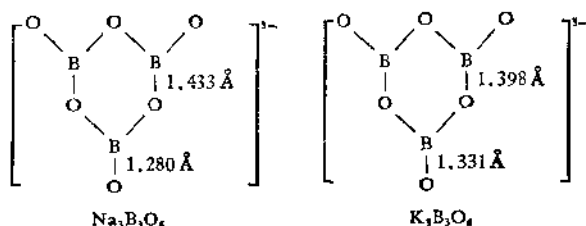
在  $\text{Be}_2\text{B}_3(\text{OH})$  晶体中,结构的组成者为  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ 。B 是三配位,不是四配位的  $(\text{BO}_3\text{OH})^{4-}$ 。

## 3. 含有分立的聚合离子

$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  和  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$  结构中均含有  $\text{B}_2\text{O}_5^{2-}$ , 在  $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$  结构中 B—O 键长平均为 1.30 Å,  $\angle\text{BOB } 153^\circ$ 。在  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  中, B—O 键长平均为 1.36 Å,  $\angle\text{BOB } 131.5^\circ$ 。



$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  为平面六元环。 $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ,  $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$  以及  $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$  等的结构中均含有  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  离子团。结构数据如下:



$\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$  分子结构中也含有六元环. 整个分子呈平面构型, 分子间以氢键相连, 每一  $\text{OH}^-$  基团均形成两个氢键, 共同组成层型结构, 如图 9.3.4 所示.

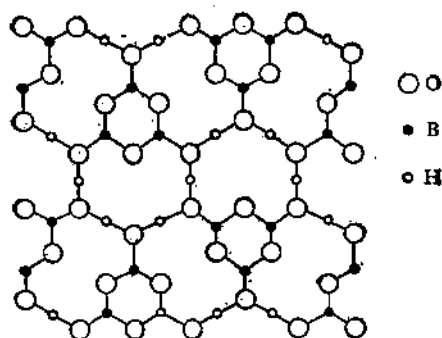


图 9.3.4  $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$  的结构

#### 4. 含有链型的 $[\text{B}_2\text{O}_4]_n^{2n-}$ 离子

$[\text{B}_2\text{O}_4]_n^{2n-}$  为一维链型的硼氧骨干, 其结构如图 9.3.6 所示.  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  等的结构中, 均为链型硼氧骨干. 在  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  中  $\text{B}-\text{O}$  键长为  $1.372 \text{ \AA}$ . 在  $\text{LiBO}_2$  中  $\text{B}-\text{O}$  键长为  $1.373 \text{ \AA}$

#### 5. 三维骨架型的结构

将熔融的  $\text{B}_2\text{O}_3$  在  $10-15 \text{ Kbar}$  压力下, 仔细地控制冷却条件可得  $\text{B}_2\text{O}_3$  晶体, 晶体由平面三角形  $[\text{BO}_3]$  基团公用氧原子连接成三维骨架, 如图 9.3.6 所示. 在晶体中  $\text{B}-\text{O}$  键长为  $1.38 \text{ \AA}$ . 每个晶胞包含六个硼原子. 在弯曲的链中, 有  $\text{B}_{10}\text{O}_{10}$  等的环状结构. 晶体密度为  $2.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

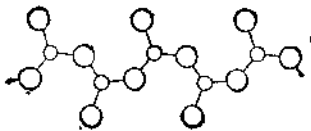


图 9.3.5  $[B_2O_4]^{2-}$  骨干结构

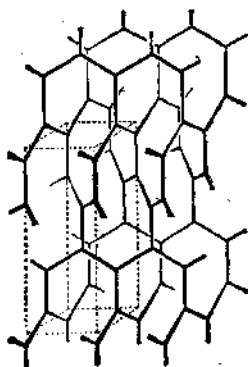


图 9.3.6  $B_2O_3$  晶体的结构

### 9.3.3 只含四配位硼原子硼酸盐的结构

#### 1. 包含分立的 $BO_3^-$ 和 $B(OH)_4^-$ 基团

$Fe_3BO_6$  晶体的化学式宜写成  $Fe_2BO_4 \cdot FeO_2$ , 因其中硼原子全部为四配位, 而铁原子全部为六配位。

在若干种硼酸盐中已发现  $B(OH)_4^-$  基团。  $Na_2B(OH)_4Cl$  晶体由  $Na^+$ ,  $Cl^-$  和  $B(OH)_4^-$  组成,  $B-OH$  键长为  $1.41 \text{ \AA}$ 。  $CuB(OH)_4Cl$  晶体由  $Cu^{2+}$ ,  $B(OH)_4^-$ ,  $Cl^-$  组成,  $B-OH$  键长为  $1.42 \text{ \AA}$ 。  $LiB(OH)_4$  晶体由  $Li^+$  和  $B(OH)_4^-$  组成,  $B-OH$  键长为  $1.48 \text{ \AA}$ 。

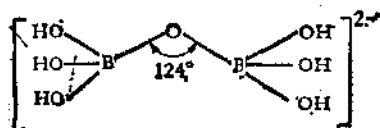
在若干硼酸盐中, 既含有结晶水, 又含有  $B(OH)_4^-$ , 例如  $NaB(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$  和  $Li(H_2O)_4 \cdot B(OH)_4$  等晶体的组成就是这样。 在这些晶体中依靠  $O-H \cdots O$  氢键, 将各种基团连接起来。

在  $BPO_4$ ,  $BA_3O_4$  晶体中, 硼原子和磷(或砷)原子均是四面体配位, 共同以四面体连接成骨架。 但若只看硼原子, 则形成分立的硼氧四面体。 在  $CaBSiO_4(OH)$  晶体中, 硼原子和硅原子均是四面体配位, 共同以四面体连接成无限的层型结构。 但若只看硼原子, 则形成分立硼氧四面体。

#### 2. 含有分立的二聚离子



在  $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$  晶体中, 包含有  $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$  离子, 其构型如下:



### 3. 包含三维的骨架

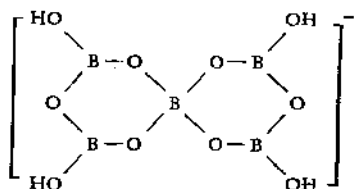
立方晶系的偏硼酸  $\text{HBO}_2$  晶体由  $[\text{B}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]_n$  组成, 晶体中每个硼原子均为四配位, 硼原子和两个氧原子及两个  $\text{OH}$  连接, 晶体中有较强的氢键,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  氢键为  $2.487 \text{ \AA}$ .

$\text{SrB}_4\text{O}_7$  及  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  中,  $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$  骨干系由四配位硼原子组成三维骨架。

## 9.3.4 包含三配位和四配位硼原子硼酸盐的结构

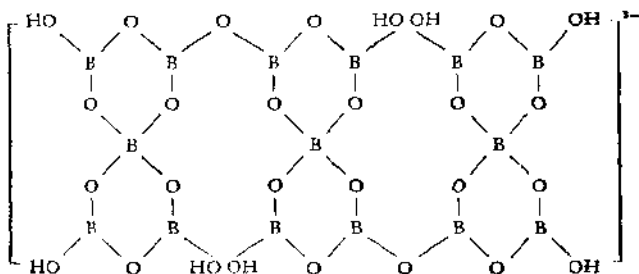
### 1. 包含分立的硼氧骨干

在  $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中, 三配位的硼原子和四配位的硼原子数之比为  $4:1$ . 结构的组成者是  $\text{K}^+$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}^+$  由八个氧原子配位,  $\text{K}-\text{O}$  距离平均为  $2.92 \text{ \AA}$ . 离子  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$  的结构如下:

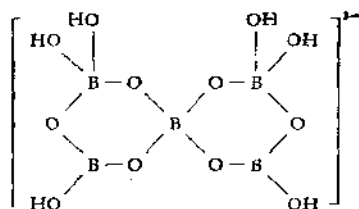


在该离子中, 存在两个相连的六元环, 环的平面互相垂直, 如图 9.3.2 中  $c_4$  所示. 在  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$  等晶体中均存在同样的离子。

在  $(\text{NH}_4)_3[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中, 负离子  $[\text{B}_{15}\text{O}_{20}(\text{OH})_8]^{3-}$  是由三个  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$  缩合而成, 其化学式如下:



在  $\text{Na}_2\text{CaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体中含有  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]^{2-}$  离子，离子的结构式如下：



这个离子的结构图形如图 9.3.2 中  $\text{C}_6$  所示。

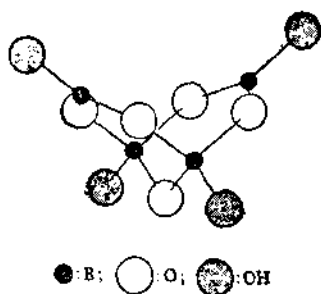
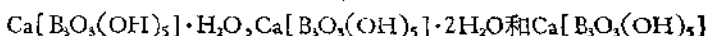


图 9.3.7  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  的立体构型

硼砂是为人熟悉的硼酸盐，天然硼酸盐常制成硼砂作为工业原料。硼砂中硼氧骨干是由两个  $\text{B}(\text{OH})_3$  和两个  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  缩聚成的一个含四个硼原子的离子，其化学式为  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。离子  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  的立体构型如图 9.3.7 所示。

在晶体中上述硼氧骨干，通过氢键连成链状的氢键体系，如图 9.3.8 所示。

在  $\text{K}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中，离子  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  的立体构型和硼砂中的离子相司。



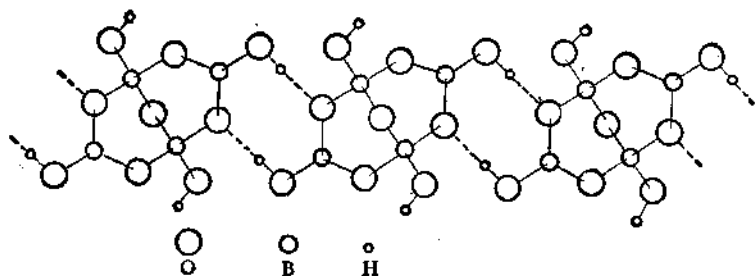
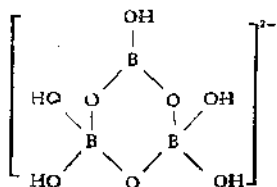


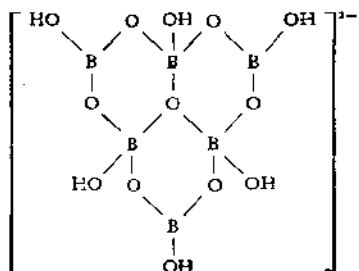
图 9.3.8 硼砂中连结  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$  离子的链型氢键体系

$\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等晶体中,都含有  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$  离子. 其连接方式为

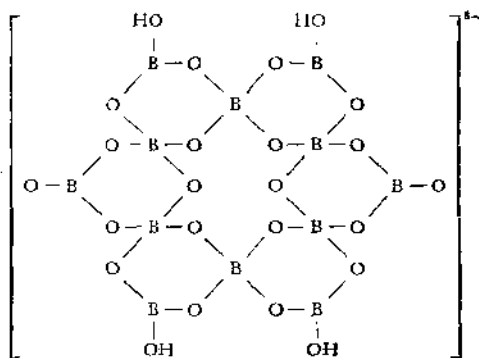


$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$  的结构图形如图 9.3.2 中  $a_5$  所示.

$\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  晶体中包含分立的  $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$  离子,在该离子中有三个三配位的硼原子,三个四配位的硼原子,有一个氧原子和三个硼原子配位,其连接方式如下:



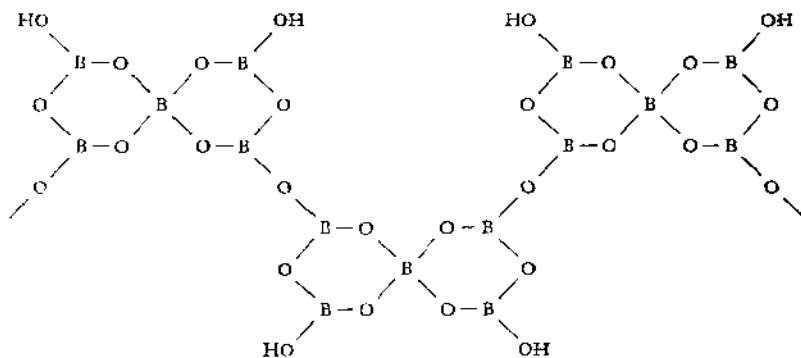
$\text{Na}_3[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{3-}$  晶体系由分立的  $[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{3-}$  离子和  $\text{Na}^+$  离子组成.  $[\text{B}_{12}\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{3-}$  离子由六个  $[\text{BO}_4]$  四面体及四个  $[\text{BO}_2(\text{OH})]$  三角形和两个  $[\text{BO}_3]$  三角形组成. 该离子具有中心对称的对称性,其结构式可表达如下:



## 2. 链型的硼氧骨干

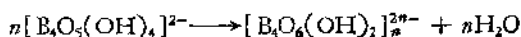
许多硼酸盐是由三配位的硼原子与四配位的硼原子组成链型的硼氧骨干，骨干中三配位硼原子与四配位硼原子的比例不同，连接方式不同，形成多种形式的硼酸盐。下面举些实例说明。

在  $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  晶体中， $[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]^{2-}$  为无限链型的硼氧骨干，它的连接情况可由下式表示：

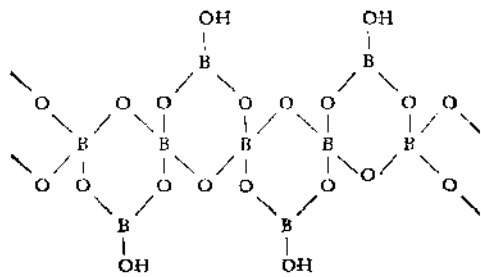


链中三配位硼原子和四配位硼原子的数目之比为 4:1。

四水硼砂  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  是由链型硼氧骨干  $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]^{2-}$  及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等组成的晶体。从化学组成来看，链型硼氧骨干可看作是由硼砂中的硼氧离子  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  缩合而成

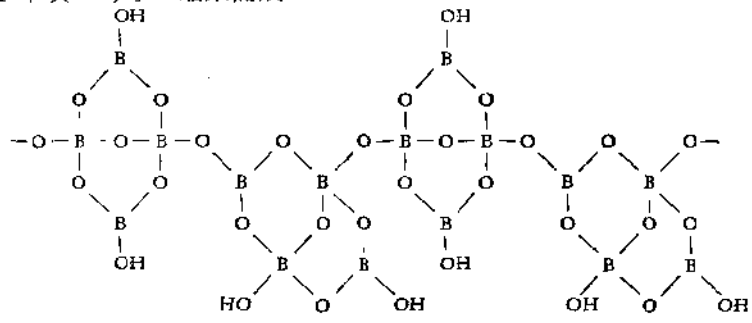


链型硼氧骨干的连接方式如下：

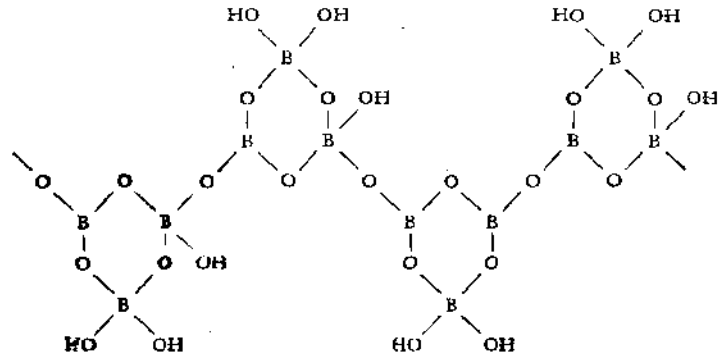


从链的结构来看,四水硼砂和硼砂之间实际上并无共同之处,所以对硼酸盐要通过结构理解它的化学组成和性能。

在人工合成的  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]$  晶体中,链的组成虽然同样为  $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]^{2-}$ ,但链的连接方式可看作是由硼砂中的负离子  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]^{2-}$  缩聚而成



硬硼酸钙  $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的结构中包含有链型的硼氧骨干  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]^{2-}$ ,链的连接方式如下:



链的结构图形示于图 9.3.9 中。

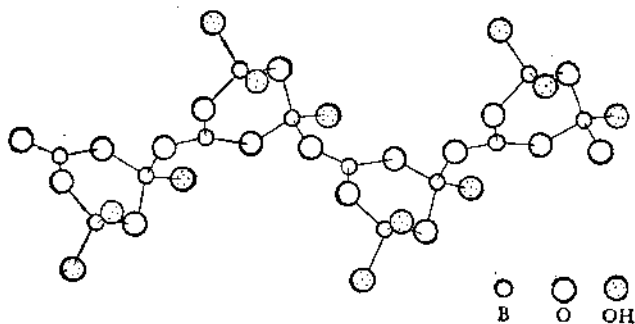
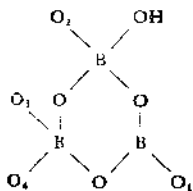


图9.3.9 硬硼酸钙  $\text{CaB}_3\text{O}_6(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中的链型硼氧骨干  $[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_3]_n^{2n-}$  的结构

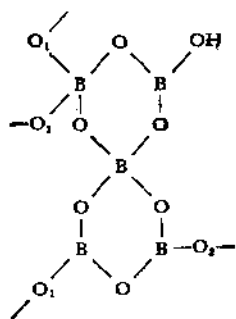
在硼钠钙石  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体中, 硼氧骨干  $[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4]_n^{3n-}$  为链型硼氧骨干, 三配位硼原子和四配位硼原子的数目之比为 2:3。

### 3. 包含层型的硼氧骨干

一水三硼酸钙  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})]$  为层型结构的硼酸盐, 硼氧骨干中三配位硼原子和四配位硼原子的数目之比为 1:2, 其结构可看作图 9.3.2 中  $a_5$  型的六元环单位(如下式所示)通过共用 1 至 4 这四个氧原子连接成无限的层型结构。



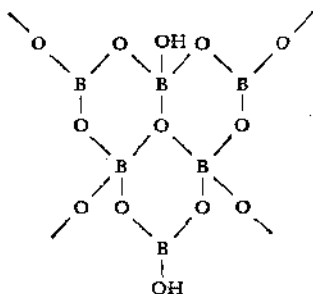
五水硼钙石  $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})] \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 水硼锶石  $\text{Sr}_2 \cdot [\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 钾五硼酸盐  $\text{K}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等晶体中均包含有层型  $[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_n^{2n-}$  的硼氧骨干, 这一骨干是由  $[3\Delta \cdot 2\tau]_\infty$  层形成的。其连接方式示意如下:



按上式所示,  $[\text{B}_5\text{O}_9(\text{OH})]^{2-}$  是通过  $\text{O}_1$  连接成长链, 再通过  $\text{O}_2$  连接成层。

在上述五水硼钙石和水硼锶石的结构中,  $\text{B}(\text{OH})_3$  分子作为结构的组成者, 与其它硼氧骨干一起共同地存在于晶体之中, 它的作用与晶体中的结晶水相似, 这也是硼酸盐结构的一个重要特点。

图硼锶石  $\text{SrB}_5\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的结构系由  $[\text{B}_5\text{O}_9(\text{OH})_2]^{2-}$  的层组成, 其中每一  $[\text{B}_5\text{O}_9(\text{OH})_2]$  单位有四个氧原子与其它相同单位连接成层型结构, 每一单位的结构如下式所示:

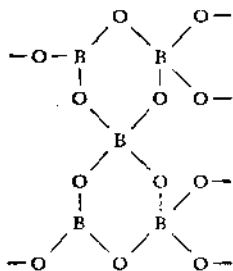


#### 4. 包含骨架型硼氧骨干

在图 9.3.2 的 (a<sub>4</sub>), (b<sub>4</sub>), (c<sub>4</sub>) 中, 它们均有四个环外氧原子, 若这些氧原子均和其它单位共用, 按不规则的四面体向和它的环相连接, 则可组成三维骨架。

在水氯硼钙石  $\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中, 硼氧骨干  $[\text{B}_5\text{O}_9]^{3-}$  系由  $[2\Delta \cdot 3f]$  组成的六元环单位(如下式所示)每个单位都有六个

顶点去和另一单位连接，相当于一个变形的八面体用其顶点去和其它八面体连接成三维骨架，这个骨架如沸石中的硅氧骨架。在骨架的孔穴中安放  $\text{Cl}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等离子和分子。



## 9.4 固体离子导体的结构化学

### 9.4.1 概述

固体离子导体是一种晶体，但其中的一部分离子却能够导电，是一种以离子形式导电的晶体。由于电荷的携带者是离子，传电和传质同时进行，所以又称为固体电解质。

从结构特征来看，固体离子导体具有部分无序的结构。在其中，一部分离子按照正常的点阵特征排列，而另一部分离子处于无序的结构状态。当把固体离子导体放到电场之中，这些无序分布的离子在电场作用下能定向迁移、输送电流，如同电解质溶液或熔盐中的离子一样。所以固体离子导体的主要结构特征是一部分离子按严格的点阵规律构成不动的三维骨架，在此骨架中具有大量空隙可容纳离子，并提供离子扩散运动的通道，通道的大小比较合适，使导电离子在其中可以顺利地通行。

在固体离子导体中，离子的运动是推填式的运动，当第一个处于某个空隙位置的离子移动  $l$  距离到空穴处，自己原来的位置留下空位，第二个离子移动  $l$  来填补这个空位，从而使空隙又移动  $l$  的距离，依此类推，当  $n$  个离子中的每个离子运动了  $l$  距离，空位



移动了长距离  $nl$ 。这种推填式的运动可使势垒大大降低,而且增加了迁移的距离。所以导体中相互连通的通道结构和导电离子的特性,都和固体离子导体的导电性能有关。

在某些情况下,固体离子导体比液态电解质优越,它本身既是导电的电解质,又不需要容器,可用以设计成电池或其它器件。利用固体离子导体作为燃料电池、蓄电池、离子选择电极、电子器件、传感器等的电解质部分,在电化学、分析化学及某些工业生产和科研工作中,应用的面日益广泛。

已知重要的固体离子导体已有几十种,表 9.4.1 列出若干重要

表 9.4.1 若干重要的固体离子导体<sup>1)</sup>

导电离子	化合物	温度范围(°C)	导电离子	化合物	温度范围(°C)
氧 (O <sup>2-</sup> )	ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	600—1600	Ag <sup>+</sup>	$\alpha$ -AgI	150—450
	ThO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	600—1100		$\beta$ -AgI	100—140
	CeO <sub>2</sub> (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	500—1500		AgCl	100—400
F <sup>-</sup>	CaF <sub>2</sub>	600—1400	AgBr	100—400	
	NaF	330—980	Ag <sub>3</sub> SBr	10—300	
	LiF	350—700	Ag <sub>3</sub> SI	250—400	
	PbF <sub>2</sub>	200	Ag <sub>2</sub> I <sup>+</sup> gI <sub>4</sub>	50—100	
	SrF <sub>2</sub>	500—700	KAg <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	20—220	
	BaF <sub>2</sub>	500	RbAg <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	25—200	
	PbCl <sub>2</sub>	200—450	Cu <sup>+</sup>	$\beta$ -CuI	369—407
BaCl <sub>2</sub>	400—700	CuCl		250—400	
SrCl <sub>2</sub>	500—780	$\beta$ -CuBr		385—469	
Br <sup>-</sup>	BaBr <sub>2</sub>	350—450	$\gamma$ -CuBr	250—385	
	PbBr <sub>2</sub>	250—365	7CuBr·C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> Br	20—130	
I <sup>-</sup>	KBr	605	KCu <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	260—325	
	PbI <sub>2</sub>	255	Li <sup>+</sup>	LiAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	25—800
Na <sup>+</sup>	KI	610	Li(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	25—100	
	NaF	500	Li <sub>0.2</sub> Zr <sub>1.8</sub> Ta <sub>0.2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	25—200	
	NaCl	300—600	H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> OClO <sub>4</sub>	-20—40
	NaBr	435	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> ·1.73H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150—200	
	NaAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub>	20—700			
	Na <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> PSi <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	20—450			

1) 本表数据引自: H. Rickert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 37(1978).

的固体离子导体。

在表 9.4.1 中所列的这些固体离子导体，值得注意的是  $\alpha$ -AgI,  $\text{NaAl}_3\text{O}_7$  和  $\text{ZrO}_2$  三种，很多离子导体是在研究这三种化合物的基础上派生出来的，它们的结构也具有代表性，所以这一节只着重介绍这三种固体离子导体及其有关化合物的结构特征和性质。

### 9.4.2 $\alpha$ -AgI 的结构和性能

AgI 有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  等多种晶型。它们的结构和性质如表 9.4.2 所示。

表 9.4.2 AgI 的结构和性质

	$\gamma$ -AgI	$\beta$ -AgI	$\alpha$ -AgI
制备法	沉淀法	从熔盐结晶	从 $\beta$ -AgI 转变
稳定温度范围	$\rightarrow 136^\circ\text{C}$	136—146 $^\circ\text{C}$	146—555 $^\circ\text{C}$ (m.p.)
结构型式	立方 ZnS 型	六方 ZnS 型	体心立方
导电率 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )		$3.4 \times 10^{-4}$	1.31

在水溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  沉淀，通常出现  $\gamma$ -和  $\beta$ -AgI 的混合物，到 136 $^\circ\text{C}$  全变为  $\beta$ -AgI，再升高温度至 146 $^\circ\text{C}$ ，即可转变为  $\alpha$ -AgI。由  $\beta$ -AgI 转变为  $\alpha$ -AgI 时， $\text{I}^-$  的堆积形式由六方密堆积变为体心立方堆积，而导电性能迅速增大近万倍，达到液体电解质的范围。迁移数的实验发现载流子全为  $\text{Ag}^+$ ，而不是电子导电。为什么  $\alpha$ -AgI 导电性能这样好呢？可从  $\text{I}^-$  体心立方堆积的空隙分布来分析。 $\text{I}^-$  按体心立方堆积后，空隙的分布如图 9.4.1 所示。

这些空隙可分三种，它们的数目和性质分述如下：

1. 八面体空隙 每个  $\text{I}^-$  平均可以摊到三个八面体空隙。这空隙呈扁形，若  $\text{I}^-$  离子的半径为  $R$ ，则空隙的短轴半径为  $0.154R$ ，长轴半径为  $0.633R$ 。这种空隙的分布位置如图 9.4.1 中“ $\times$ ”处所示。

2. 四面体空隙 每个  $\text{I}^-$  平均可以摊到六个四面体空隙。这

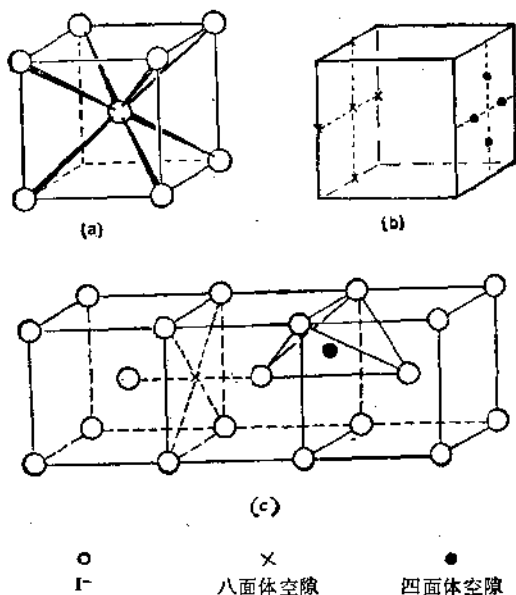


图 9.4.1 体心立方堆积中空隙的分布

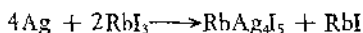
空隙的半径为  $0.291R$ ，它的分布位置如图中“●”处所示。这些四面体空隙均共面连接。

3. 三角形的中心（变形的三方双锥空隙） 每个  $I^-$  离子平均可以摊到 12 个，其分布位置在图 9.4.1(a) 中三个原子围成的中心点上。

由以上可见，每个  $I^-$  离子平均共有 21 个空隙。这些空隙都可以作  $Ag^+$  的栖身之所。根据 X 射线粉末法测定结果， $Ag^+$  离子统计地分布在所有这些位置上，而根据中子衍射实验，发现  $Ag^+$  离子主要分布在以四面体位置为中心，向相邻的八面体位置伸展的六个椭圆形区域中，所以  $Ag^+$  有许多位置可供选择。当然，按照电中性原理， $I^-$  和  $Ag^+$  的数目应当相等，显然，这些位置不能全占。但由于适合  $Ag^+$  离子栖身的空隙很多，相互连续地连接，形成三维的通道，当  $Ag^+$  从一个位置移动到另一个位置时，并不需

要克服太大的阻力,在一定的电场作用下,  $\text{Ag}^+$  即可发生迁移而导电。

探索固体离子导体的一个出发点是以  $\text{AgI}$  为基础,通过适宜的正离子或负离子取代或混合取代,以期在低温下稳定  $\alpha\text{-AgI}$  相。用一价正离子部分取代  $\alpha\text{-AgI}$  中的  $\text{Ag}^+$  离子,得通式为  $\text{M}_x\text{AgI}_{1+x}$  的化合物,在室温附近具有较高的电导。 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  就是这类化合物中杰出的代表,它的室温电导为  $0.27(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ ,到目前为止,它是所知道的固体离子导体中室温电导最高的一种。 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  可用于固态电池中,例如阳极为金属银,阴极为  $\text{RbI}$ ,组成电池,其电池反应为



这一化学反应的化学能可在电池中转化为电能。此电池适用的温度范围较宽,  $-55^\circ\text{C} \rightarrow +200^\circ\text{C}$ ,寿命长,抗震力强,适用于各种微型器件中所需的电源。

许多包含  $\text{AgI}$  的复盐,如  $5\text{AgI}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{NHI}$ ,  $13\text{AgI}\cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ ,  $44\text{AgI}\cdot 3\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{I}_3$ ,  $21\text{AgI}\cdot 2\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{I}_2$ ,  $11\text{AgI}\cdot\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{I}_2$  等,在室温下具有很高的离子导电性。在这些复盐的结构中,  $\text{I}^-$  堆积所形成的共面的四面体空隙数目远比  $\text{Ag}^+$  的数目多,  $\text{Ag}^+$  统计地、无序地分布在这种晶体学上并不等同的空隙中,并为  $\text{Ag}^+$  的迁移提供通道。胺分子中的  $\text{N}^+$  能稳定  $\text{I}^-$  的堆积,并与相邻的  $\text{I}^-$  形成多面体空隙。

### 9.4.3 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 的结构和性能

$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  是  $\beta$ -氧化铝的代表,是层型结构的固体离子导体,导电离子是  $\text{Na}^+$ 。早在六十多年前发现时,认为它是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的一种晶型,并命名为  $\beta$ -氧化铝,一直沿用到现在,后来才知道它含有钠,实际上是一种层型结构的含钠(或锂等)氧化铝。 $\beta$ -氧化铝是结构上和化学性质上都相近似的一族层型结构的含钠(或锂等)氧化铝的总称,其中两个最重要的相为  $\beta$  和  $\beta'$ 。 $\beta$  相属于六方晶系,由晶体结构推导的理论分子式为  $\text{Na}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$  (即  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ),

但实际上  $\text{Na}^+$  常常是过量的。  $\beta''$  相属于三方晶系，通常要掺  $\text{MgO}$  来稳定，由单晶结构分析所得的分子式为  $\text{Na}_{1.67}\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ ，可推出近似的理想的化学式为  $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ （如果只看  $\text{Na}$  和  $\text{Al}$  之比，

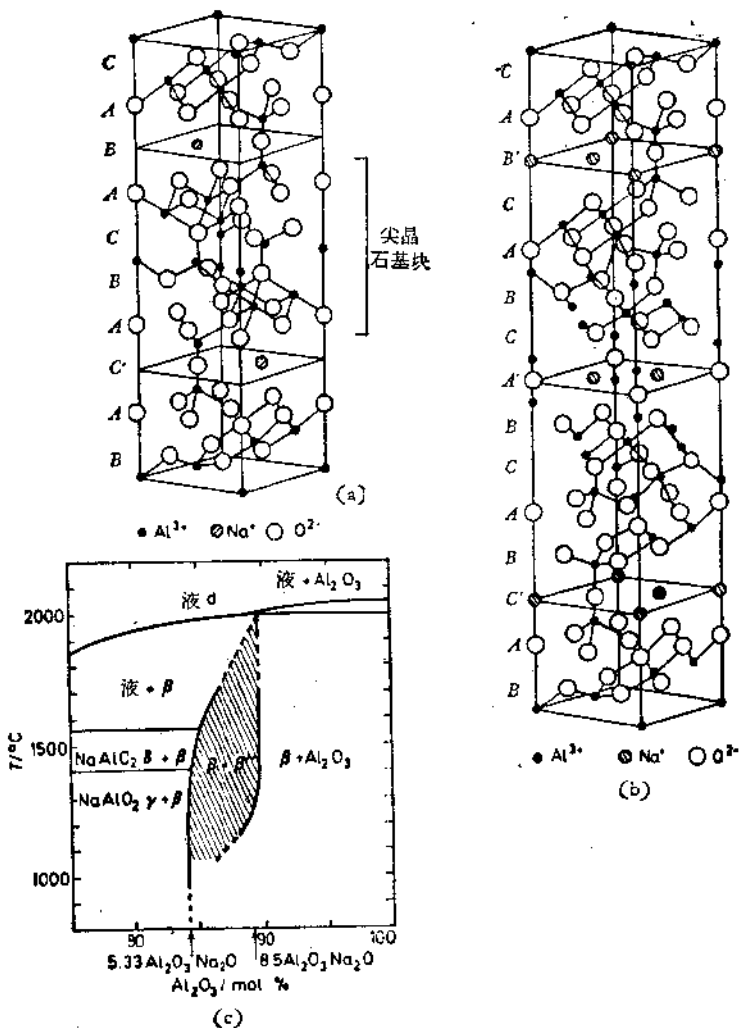


图 9.4.2  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  结构

(a)  $\beta$  相 (b)  $\beta''$  相 (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  相图

应表达为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  晶体结构的主要特点是含有  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  所组成的层型尖晶石基块, 基块中  $\text{O}^{2-}$  按立方密堆积型式排成  $ABCA$  四层,  $\text{Al}^{3+}$  按尖晶石的结构填在八面体和四面体的空隙位置上, 其相对位置相当于尖晶石中铝和镁的位置, 所以称它为尖晶石基块. 它是无限延伸的, 厚度为  $6.6 \text{ \AA}$  的层(由第一层  $A$  位置排列的  $\text{O}^{2-}$  离子中心到第四层  $A$  位置的  $\text{O}^{2-}$  离子中心计算), 这种层和晶胞中的  $c$  轴垂直. 层和层间靠  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键与  $\text{Na}^+$  连接成三维晶体.  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键好象柱子将尖晶石基块分开, 相邻两基块间的距离约为  $4.7 \text{ \AA}$ , 为  $\text{Na}^+$  提供了大量的位置,  $\text{Na}^+$  可在这基块之间的二维空间中运动. 所以垂直于  $c$  轴方向有很高的电导; 而平行于  $c$  轴, 因尖晶石基块堆积得很紧密, 离子电导很低.

在  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  的  $\beta$  相中, 相邻两基块由  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  “柱”联系起来, 通过  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  柱中心和基块平行的平面, 具有镜面对称性, 重复的周期是两层, 如图 9.4.2(a) 所示, 所以  $\beta$  相又可称为“二基块”.  $\beta$  相晶体属于空间群  $D_{6h}^{2h}-P6_3/mmc$ , 晶胞参数为  $a = 5.604 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.53 \text{ \AA}$ .

在  $\beta''$  相的结构中, 层型尖晶石基块也是通过  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键连接成三维骨架, 基块和基块间的相对位置由三重反轴联系, 重复周期是三层, 所以  $\beta''$  相又可称为“三基块”. 晶体结构的空间群为  $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ , 六方晶胞参数为  $a = 5.604 \text{ \AA}$ ,  $c = 33.81 \text{ \AA}$ , 如图 9.4.2(b) 所示.

由于  $\beta$  相和  $\beta''$  相层间的连接方式不同, 层间的结构也有差异, 在  $\beta$  相中, 上下两基块的  $\text{O}^{2-}$  正好以镜面对称地相对, 这些  $\text{O}^{2-}$  组成一个个共面的三棱柱形的空隙. 而在  $\beta''$  相中, 上下两基块的  $\text{O}^{2-}$  位置错开成不规则的多面体. 图 9.4.2 中所注明的  $A, B, C$  等即表示  $\text{O}^{2-}$  密堆积层中的相对位置. 由于尖晶石基块均由  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  键连接, 所以  $\beta$  相和  $\beta''$  相中层间距离基本上相同, 电导性能也基本上相同,  $\beta''$  相略大一些.

在图 9.4.2(c) 中还示出  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  体系在  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  附近

区域内的相图,有利于了解这些相的生成条件。

$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  这种固体离子导体,目前主要用于钠硫电池。将这种固体离子导体烧制成管状容器,内装熔融的金属钠作阳极,管外与不锈钢壳之间为熔融的硫和石墨纤维混合物,该混合物作阴极,放电时,阳极的钠失去电子变成  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Na}^+$  可通过作为管状容器的  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  晶体,和管外的硫起反应,而电子则通过外电路输送能量并到达阴极。相反的方向操作,就使电池充电,由于  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  能传导  $\text{Na}^+$ ,而  $\text{Ca}^{2+}$  等在这种固体离子导体中电导性能很差,因此,这种装置也可用以提纯金属钠或作其它测试元件使用。

#### 9.4.4 金属氧化物型的固体离子导体

金属氧化物存在  $\text{O}^{2-}$  的导电性,近年来已引起人们的注意和研究。这类固体离子导体的性质和前两者不同,它主要依靠  $\text{O}^{2-}$  的空穴导电,在高温时,晶体中缺陷增加,从而使其导电性加强。

在这类固体离子导体中,萤石型的  $\text{MO}_2$  和钙钛矿型的  $\text{MM}'\text{O}_3$  研究较多。萤石型结构的  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$  以及具有变形的萤石型结构的  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{HfO}_2$  等都是固体离子导体。掺有稀土氧化物和碱土金属氧化物的  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , 由于掺杂原子能稳定萤石型的结构,并能引入  $\text{O}^{2-}$  的空位,具有较高的  $\text{O}^{2-}$  离子导电性。表 9.4.3 列出若干这类氧化物的成分、导电性和离子运动的活化能等数据。

纯的  $\text{ZrO}_2$  在室温下为单斜晶系晶体,晶胞参数为  $a=5.12 \text{ \AA}$ ,  $b=5.17 \text{ \AA}$ ,  $c=5.29 \text{ \AA}$ ,  $\beta=99^\circ 11'$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  为七配位,有三个  $\text{Zr}-\text{O}$  距离为  $2.07 \text{ \AA}$ , 另外四个  $\text{Zr}-\text{O}$  距离为  $2.21 \text{ \AA}$ 。在约  $1150^\circ\text{C}$  时转变为四方晶系晶体,它系变形的萤石型的结构,  $\text{Zr}^{4+}$  为八配位,四个  $\text{Zr}-\text{O}$  距离为  $2.065 \text{ \AA}$ , 另外四个  $\text{Zr}-\text{O}$  距离为  $2.455 \text{ \AA}$ 。约在  $2300^\circ\text{C}$  时可变为立方晶系晶体,属于萤石型结构,  $\text{Zr}^{4+}$  为八配位,  $\text{Zr}-\text{O}$  距离为  $2.20 \text{ \AA}$ 。

在萤石型的  $\text{MO}_2$  结构中,  $\text{M}^{4+}$  呈面心立方排列,  $\text{O}^{2-}$  离子占据全部四面体空隙位置,每个  $\text{O}^{2-}$  离子由四个金属离子配位。

表 9.4.3 若干金属氧化物的固体离子导体的性质<sup>1)</sup>

固体离子导体 (at. %)	1000°C 时的电导率 ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	活化能 (eV)
ZrO <sub>2</sub> + 12%CaO	0.055	1.1
ZrO <sub>2</sub> + 9%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.8
ZrO <sub>2</sub> + 10%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.058	0.95
ZrO <sub>2</sub> + 8%Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.088	0.75
ZrO <sub>2</sub> + 10%Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.65
ThO <sub>2</sub> + 8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0048	1.1
ThO <sub>2</sub> + 5%CaO	0.00047	1.1
CeO <sub>2</sub> + 11%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.91
CeO <sub>2</sub> + 15%CaO	0.025	0.75
HfO <sub>2</sub> + 8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.029	1.1
HfO <sub>2</sub> + 12%CaO	0.004	1.4

1) 本表数据引自: P. Hagemuller, W. van Gool, "Solid Electrolytes" Academic Press(1978).

包含四个  $M^{4+}$  的面心立方晶胞中, 有八个四面体空隙和四个八面体空隙, 八个四面体空隙全部为  $O^{2-}$  所占据, 而四个八面体空隙是全空的。这些八面体空隙和四面体空隙相连, 为  $O^{2-}$  的迁移创造一定的几何条件。但是只有在  $MO_2$  中掺入少量 CaO 和  $Y_2O_3$  等杂质, 出现了  $O^{2-}$  的空缺, 才显示出较高的导电性。

ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 是较好的负离子型固体离子导体, 能通过  $O^{2-}$  离子, 它作为电解质, 可以做成器件, 用来测量金属熔体, 如钢液中氧的含量, 测定汽车尾气中的氧含量, 还可作为高温燃料电池中的电解质。

## 9.5 混合价态化合物的结构化学

### 9.5.1 概述

在一种化合物中, 同一种元素有着不同的氧化态, 是常遇见的一类无机化合物, 称为混合价态化合物或包含同聚异价离子化合物。它们具有一定的特性, 研究它们存在的规律, 了解其内部结构



和相应的性质,在理论上和实际应用上都有一定的意义。

生成混合价态化合物,需要有容易变价的原子存在,它们以两种或两种以上的氧化态形式存在于晶体或络合离子之中。金属元素中,过渡金属元素的变价性比较强,大多数混合价态化合物系由它们所组成。P区的重元素也容易变形形成混合价态化合物。在混合价态化合物中,电子容易在配位体和不同价态的离子间进行转移,为电子提供广阔的活动范围,而使这类化合物稳定存在。

混合价态化合物,在物理性质上有许多特点:第一,由于晶体中包含有同素异价离子,它们由配位体联系交替地排列,在不很强的外电场作用下,电子就能由一种价态的离子,转移到另一种价态的离子上,导电性比较强,其数值常较同一类型单一价态的化合物高出几个数量级。第二,这些化合物大多数在可见光区域有很强的吸收作用,具有较深的颜色,从橙、蓝、红、紫而至棕黑,颇引人注目。第三,这类化合物由于由不同价态的离子组成,电子层的结构和单一价态的离子不同,磁学性质也不相同。上述这些电性、磁性和光性的特殊性质,使得这类化合物在生产技术和科学研究上得到广泛应用,也成为鉴定、研究这类化合物的重要手段。此外,利用不同价态离子微观结构的特性,如键长、键角和配位情况的差异,也可用以研究和鉴别这类化合物。

混合价态化合物中的异价离子,在一定条件下,可以由一种氧化态变到另一种氧化态,便于吞吐电子。因此它可用作氧化还原反应的催化剂。许多氧化物催化剂(如五氧化二钒催化剂)往往与同素异价离子的存在密切相关。在电化学中,几种常见的蓄电池如铅蓄电池、银锌电池、铁镍电池等,其中用作电极材料的氧化铅、氧化银、氧化铁、氧化镍等往往都含有同素异价离子,它们可以吞吐电子,导电性好,用作电极材料,同时兼具蓄电和导电的优良条件。

混合价态化合物,在组成上可分为两种情况:一种是异价离子有确定的比例,合乎简单倍数的计量关系,即组成确定的化合物。另一种是不同价态离子的比数,可在一定范围内连续改变,不

合乎简单的计量关系,即组成可变的化合物。

在化合物中,同素异价离子和其它原子可以按共价键结合,也可按离子键结合。其价态可以在元素符号后标以 I, II, III, ... 数字表示,或以  $M^I$ ,  $M^{II}$ ,  $M^{III}$ , ... 或以  $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$ , ... 表示。

混合价态化合物可在许多类型的化合物中发现,例如非整比化合物(如  $Fe_{1-x}O$ )、矿物(如磁铁矿)、金属间化合物(如  $In_2Te_3$ )、氧化物(如  $Pb_2O_3$ )、硫化物(如  $CuS$ )、卤化物(如  $GaCl_2$ ) 和盐类(如  $CuSO_4 \cdot Cu_2SO_4 \cdot 2H_2O$ )等。也可存在于多种材料之中,如带色玻璃(含铁的蓝玻璃)、磁性材料(如  $LaMnO_3$ )、电极材料(如铅电极)、颜料和染料(如普鲁士蓝)等。混合价态化合物也可采用掺杂方式,在基质中加入掺杂物,促使基质的易变价原子发生变价,形成混合价态化合物。表 9.5.1 列出若干通过掺杂方法形成混合价态的半导体。

表 9.5.1 混合价态的半导体

基 质	掺 杂 物	出现新的价态	晶体结构型式
$Ni^{II}O$	$Li_2O$	$Ni^{III}$	NaCl 型
$Mn^{II}S$	$Li_2O$	$Mn^{III}$	NaCl 型
$CaTi^{IV}O_3$	$La_2O_3$	$Ti^{III}$	钙钛矿型
$BaTi^{IV}O_3$	$La_2O_3$	$Ti^{III}$	钙钛矿型
$CaMn^{IV}O_3$	$La_2O_3$	$Mn^{III}$	钙钛矿型
$LaMn^{III}O_3$	$CaO$	$Mn^{IV}$	钙钛矿型
$LaFe^{III}O_3$	$SrO$	$Fe^{IV}$	钙钛矿型
$Fe_2^{II}ZnO_4$	$TiO_2$	$Fe^{II}$	尖晶石型
$Fe_2^{III}O_3$	$SnO_2$	$Fe^{II}$	赤铁矿型
$Ti^{IV}O_2$	$Ta_2O_5$	$Ti^{III}$	金红石型
$MgW^{VI}O_4$	$Cr_2O_3$	$W^V$	黑钨矿型

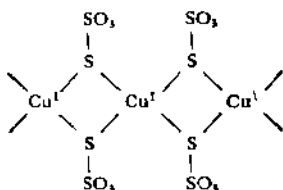
下面将分别按形成混合价态化合物的元素,分类加以叙述。

## 9.5.2 铜、银、金的混合价态化合物

### 1. 铜的混合价态化合物

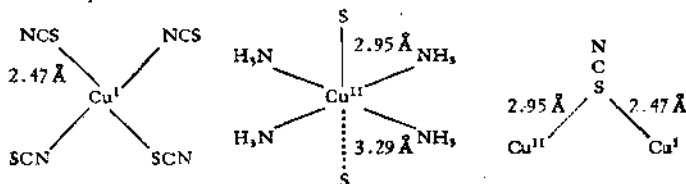
若干铜的化合物含有两种氧化态的铜  $Cu^I$  和  $Cu^{II}$ 。

$\text{Na}_4[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2$  是紫色晶体。晶体的组成者是  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  和  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ 。  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  是平面型的正离子,  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$  是链型的负离子, 链型负离子的连接方式如下:



$\text{Cu}^{\text{I}}$  与四个硫原子呈四面体配位,  $\text{Cu}-\text{S}$  键长为  $2.36 \text{ \AA}$ 。

$\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2$  是墨绿色晶体, 其颜色既与淡黄色的  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{NCS}$  不同, 也与淡蓝色的  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$  不同。晶体中  $\text{Cu}^{\text{I}}$  呈四面体配位 (两个为 S, 两个为 N),  $\text{Cu}^{\text{II}}$  呈四方锥形的五配位,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  和  $\text{Cu}^{\text{II}}$  通过 SCN 连接, 配位和连接情况如下:



$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{SO}_3 \cdot \text{Cu}^{\text{II}}\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体呈紫红色, 晶体中  $\text{Cu}^{\text{II}}$  是六配位, 呈变形八面体, 其中有两个为  $\text{H}_2\text{O}$  分子,  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}$  键长为  $1.92 \text{ \AA}$ , 其它为亚硫酸根中的氧原子,  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}$  键长为两个  $2.03 \text{ \AA}$ , 两个  $2.47 \text{ \AA}$ 。  $\text{Cu}^{\text{I}}$  为变形四面体配位, 其中三个为亚硫酸根中的氧原子,  $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{O}$  键长为  $2.11-2.14 \text{ \AA}$ , 另一个为硫原子,  $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{S}$  键长为  $2.14 \text{ \AA}$ 。 这晶体可看作铜磺酸铜。

氯化亚铜  $\text{CuCl}$  的浓盐酸溶液是无色的, 氯化铜的盐酸溶液呈淡绿色, 但当这两种溶液混合时, 则得到颜色很深的棕色或黑色溶液, 溶液的吸收光谱证明, 溶液中含有  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl} \cdot \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ 。

若干铜的硫化物中包含混合价态的铜。  $\text{CuS}$  具有中等的导电性, 其结构比较特殊。 结构中有  $1/3$  铜原子为  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , 与三个硫原子

呈平面三角形配位,  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{S}$  键长为  $2.19 \text{ \AA}$ 。  $\frac{2}{3}$  铜原子为  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , 与四个硫原子呈四面体配位,  $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{S}$  键长为  $2.32 \text{ \AA}$ 。 对于硫原子,  $\frac{1}{3}$  以单个硫原子存在,  $\frac{2}{3}$  以  $\text{S}_2$  基团出现, 象黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 中的  $\text{S}_2$ , 所以它的结构式应写为  $\text{Cu}_2^{\frac{1}{3}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}_2)\text{S}$ 。

组成介于  $\text{CuS}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$  之间的一系列物相  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x = 0.0-0.2$ ), 如  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.98}\text{S}$  等, 均具有金属光泽, 还具有延展性和半导性, 估计与结构中存在不同氧化态的铜有关。

## 2. 银的混合价态化合物

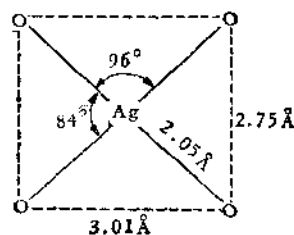
若干银化合物中含有不同氧化态的  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , 或  $\text{Ag}^{\text{III}}$ 。

$\text{AgO}$  大多数组成为  $\text{MO}$  的氧化物,  $\text{M}$  为二价, 但  $\text{AgO}$  则认为系由  $\text{Ag}^{\text{I}}$  和  $\text{Ag}^{\text{III}}$  组成的晶体。  $\text{AgO}$  晶体呈深黑色, 反磁性物质, 磁化率

$$x = -0.155 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

从反磁性看来, 不象是  $\text{Ag}^{\text{II}}$ , 而可能是  $\text{Ag}^{\text{I}}$  和  $\text{Ag}^{\text{III}}$ , 因为银原子外层电子结构为  $4d^{10}5s^1$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  和  $\text{Ag}^{\text{III}}$  显反磁性,  $\text{Ag}^{\text{II}}$  含不成对电子显顺磁性。 反磁性质证明  $\text{AgO}$  晶体中不含  $\text{Ag}^{\text{II}}$ 。 晶体的 X 射线衍射和中子衍射测定晶体属于单斜晶系, 为变形的  $\text{PtS}$  型结构, 与  $\text{CuO}$  相似, 可参看图 7.4.6。 在结构中,  $\text{Ag}$  有两种价态的配位,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  为直线形二配位,  $\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}$  键长为  $2.18 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ag}^{\text{III}}$  为平面四方形四配位,  $\text{Ag}^{\text{III}}-\text{O}$  键长为  $2.05 \text{ \AA}$ 。  $\text{AgO}$  晶体的导电性较强, 粉末晶体在  $12000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$  压力下压制成的样品, 其电导率可达  $0.07 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 所以  $\text{AgO}$  的化学式为  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 。

$\text{Ag}[\text{Ag}_6\text{O}_8]\text{NO}_3$ , 这一化合物系电解硝酸银溶液时所得的阳极氧化产物。 当电流密度较低时, 可得完整的八面体外形的晶体, 黑色而有光泽, 具有微弱的顺磁性, 导电性很强, 在室温下达  $2.1 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 晶体结构属于立方晶系,  $a = 9.89 \text{ \AA}$ 。 在晶体中,  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}_2^{\text{II}}\text{O}_8]_n$  构成三维骨架, 每个银原子均按  $dsp^2$  轨道与四个氧原子形成四个共面键, 四个氧原子构成如右图所示的矩形,  $\text{Ag}-\text{O}$



键长为  $2.05 \text{ \AA}$ 。每个氧原子公用于三个矩形之间，按氧原子的电价计算，每个银原子的平均氧化价态为  $8/3$ 。上述矩形通过公用顶点形成三维骨架，如图 9.5.1 所示。骨架中有两种孔穴：大的为二十六面体，小的为立方体，分别容纳大小不同的  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Ag}^+$ 。  $\text{Ag}^+$  处在立方体孔穴中，和八个氧原子配位，  $\text{Ag}^+-\text{O}$  距离为  $2.60 \text{ \AA}$ 。

从上述结构可见，在这个晶体中银原子有着三种不同的氧化态，化学式为  $\text{Ag}^1[\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_8]\text{NO}_3$ ，这种含有三种不同氧化态的化合物是很少见的。

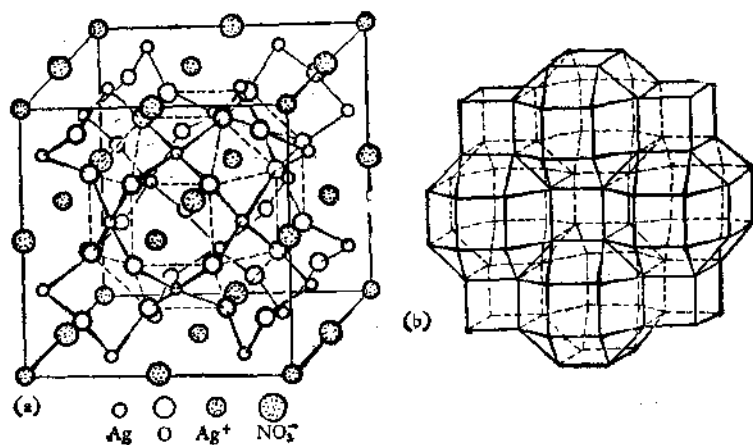


图 9.5.1  $\text{Ag}^1[\text{Ag}_2\text{O}_8]\text{NO}_3$  的结构

(a) 晶体结构图 (b)  $[\text{Ag}_2\text{O}_8]_n$  骨架图

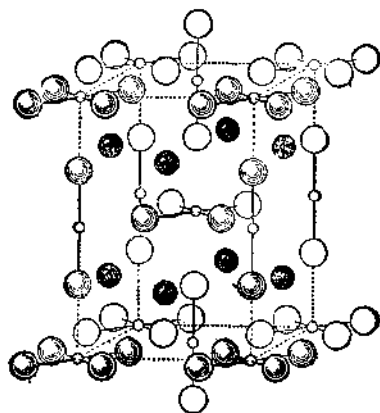


图 9.5.2  $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  的晶体结构  
(图中小球为 Au 原子,大的白球为 Cl 原子,黑球为 Cs 原子)

### 3. 金的混合价态化合物

若干含有  $\text{Au}^{\text{I}}$  和  $\text{Au}^{\text{III}}$  的化合物的结构情况如下:

$\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  这种晶体为深黑色反磁性物质,属于四方晶系,  $a = 7.49 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.87 \text{ \AA}$ ,晶体由  $\text{Cs}^+$ ,  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$ ,  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  所组成.  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  为直线形离子,  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  为平面四方形离子. 它们沿着晶体的  $c$  轴交替地排列,  $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Cl}$  距离为  $2.31 \text{ \AA}$ , 另外有四个距离较远的  $\text{Cl}^-$  和它配位, 距离为  $2.98 \text{ \AA}$ ; 在四方形  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  离子中,  $\text{Au}^{\text{III}}-\text{Cl}$  距离为  $2.42 \text{ \AA}$ , 另外有两个距离较远的  $\text{Cl}^-$  和它配位, 距离为  $3.13 \text{ \AA}$ . 晶体结构示于图 9.5.2 中.

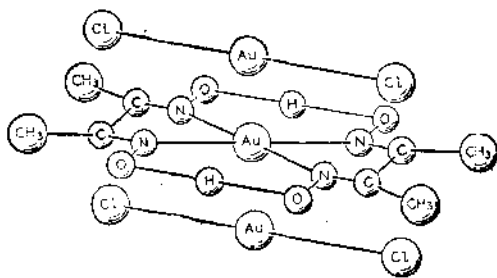
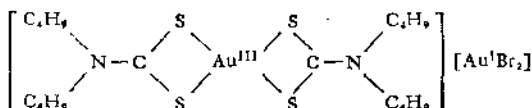


图 9.5.3  $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{DMG})_2][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$  的结构

$[\text{Au}^{\text{III}}(\text{DMG})_2][\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$  晶体呈琥珀色 (DMG 为二甲基乙二肟的一价离子), 由两种离子组成. 在离子  $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{DMG})_2]^+$  中,  $\text{Au}^{\text{III}}$  形成平面四方配位; 在离子  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  中,  $\text{Au}^{\text{I}}$  形成直线型二配位. 在晶体中, 这两种离子交替排列, 如图 9.5.3 所示.  $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{III}} \cdots \text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$  交替地排列成链型,  $\text{Au}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{III}}$  间的距离为  $3.26 \text{ \AA}$ .

结构式为



的化合物中,  $\text{Au}^{\text{I}}$  为直线型二配位,  $\text{Au}^{\text{III}}$  为平面四方配位, 包含同素异价离子. 但由于  $\text{Au}^{\text{I}}$  和  $\text{Au}^{\text{III}}$  被配位基团隔离, 相互间没有作用, 电子不容易由一种价态原子转移到另一种价态原子, 没有一般混合价态的特征, 颜色较浅, 是黄色针状晶体.

### 9.5.3 第一长周期过渡金属元素的混合价态化合物

过渡金属元素的一氧化物  $\text{MO}$ , 其组成常常出现和计量化学式偏离的现象, 如  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\cdots$ .  $\text{FeO}$  合乎化学式量的很难获得, 真正的组成为  $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $x$  常介于  $0.91-0.96$  之间, 即晶体中的  $\text{Fe}$  是不足数的. 每当晶体中少一个  $\text{Fe}^{2+}$ , 相应地有两个  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 以满足电价要求, 因此要将  $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$  的氧化态表示出来, 化学式应写成  $\text{Fe}_{0.78}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.13}^{\text{III}}\text{O}$ .

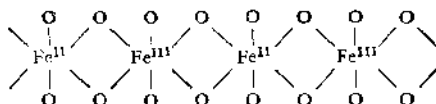
过渡金属元素的一氧化物许多都是半导体, 而 P 型的  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  等正是由于正离子的空缺所致. 空缺的存在, 不仅影响其导电性, 而且由于同素异价离子的生成, 颜色也有显著变深的趋向. 纯净的  $\text{NiO}$  是浅绿色的晶体, 如同水溶液中的  $\text{Ni}^{2+}$ . 计量的  $\text{NiO}$  是绝缘体, 但若在  $\text{O}_2$  气中加热或与少量  $\text{Li}_2\text{O}$  共热至  $1200^\circ\text{C}$ , 产生同素异价离子  $\text{Ni}^{\text{II}}$  和  $\text{Ni}^{\text{III}}$ , 变为灰黑色晶体, 有半导体性质, 前者化学式可表示为  $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  或为  $\text{Ni}_9^{\text{II}}\text{Ni}_{1-2x}^{\text{III}}\text{O}$ ; 后者为  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  或为  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-2x}^{\text{II}}\text{Ni}_x^{\text{III}}\text{O}$ .  $\text{Li}$  的置换数量与导电能力的大

小密切相关,可从下列数据看出:

$\delta(\text{Li}_9\text{Ni}_{1-x}\text{O})$	0	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
电导率 ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$<10^{-10}$	$2\times 10^{-4}$	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 1$

$\text{Li}^+$  离子的置换作用比较普遍,是由于  $\text{Li}^+$  离子的半径合乎氧化物中八面体配位的要求,这种置换在其它金属氧化物中也同样存在,通式可以写为  $\text{Li}_9\text{M}_x^{\text{II}}\text{M}_{1-2x}^{\text{III}}\text{O}$ , 式中 M 可以为 Mn, Fe, Co, Ni 等。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  为广泛存在的一种化合物,天然的磁铁矿,日常铁器物件表层上“发蓝”的黝黑物质都是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 它是反式尖晶石型结构,已在 7.6 节中讨论。在结构中,八面体  $[\text{FeO}_6]$  基因共边连接,形成无限长链



链中  $\text{Fe}^{\text{II}}$  和  $\text{Fe}^{\text{III}}$  交替排列,电子容易转移,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  有较好导电性,在室温下电导率  $200\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在晶体中的  $\text{Fe}^{\text{II}}$  其性质并不象单独存在时的低铁盐那样容易氧化,化学性质十分稳定,在自然界中能长期存在,在碱液中不起变化,电解时,作为阳极材料也不会使  $\text{Fe}^{\text{II}}$  氧化。  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是重要的铁磁体材料和电极材料。

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  常温下为紫红色四方晶系晶体,具有变形的尖晶石型结构,在  $1160^\circ\text{C}$  转变为立方晶系,和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结构相似。因此将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  混合,置于密闭容器内加热至  $1160^\circ\text{C}$  以上,可得一系列组成可变的混晶体。

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  为  $\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ , 其结构可看作由  $[\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_6]$  按  $\text{CdI}_2$  那样的层型结构组成,在层中有  $1/4$  金属原子空缺,在空缺位置的上、下均填  $\text{Mn}^{\text{II}}$  原子,并将层连接成三维结构。在结构中,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  呈变形的八面体配位,  $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}$  键长平均为  $1.87\text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  呈三方棱柱配位,  $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{O}$  键长平均为  $2.22\text{ \AA}$ 。

$\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  中 Cr 有两种价态  $\text{Cr}^{\text{III}}$  和  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  占八面体配位,



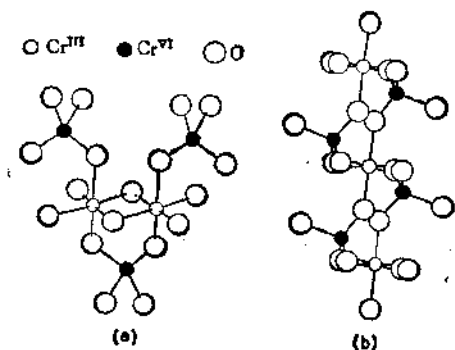


图 9.5.4  $\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{KCr}_3\text{O}_{12}$  晶体中 Cr 的配位情况  
(a)  $\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  (b)  $\text{KCr}_3\text{O}_{12}$

$\text{Cr}^{\text{III}}-\text{O}$  键长为  $1.97 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  占四面体配位,  $\text{Cr}^{\text{VI}}-\text{O}$  键长为  $1.65 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}^{2-}$  作近似于立方最密堆积, 其化学式可写为  $\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4)_3$ , Cr 的配位示于图 9.5.4(a) 中。

$\text{KCr}^{\text{III}}(\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4)_2$  为黑色金属状晶体, 由  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{CrO}_3$  在  $\text{O}_2$  气氛中加热得到,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  为八面体配位,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  为四面体配位, 形成  $[\text{Cr}_3\text{O}_{12}]$  的层, 再由  $\text{K}^+$  连接成三维结构。Cr 的配位示于图 9.5.4(b) 中。

$\text{V}_6\text{O}_{13}$  包含  $\text{V}^{\text{IV}}$  和  $\text{V}^{\text{V}}$ , 化学式可写为  $\text{V}_4^{\text{IV}}\text{V}_2^{\text{V}}\text{O}_{13}$ , 在工业生产中, 将  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ , 或将萘氧化为苯酐, 常用的五氧化二钒催化剂, 可以认为  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  在这种催化剂中起重要作用。 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  的结构示于图 9.5.5 中。其结构可看作由  $[\text{VO}_6]$  八面体先按  $\text{ReO}_3$  结构方式以顶点相连, 组成截面为六个八面体 ( $3 \times 2$ ) 的长链, 如图 9.5.5(a), 这些长链在同一水平上以图 9.5.5(b) 的方式共边连接成层, 然后再以图 9.5.5(c) 的方式共边连接成三维骨架, 如图 9.5.5(d) 所示。

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ,  $n = 4 - 10$ , 这一系列化合物也是包含同素异价离子的化合物, 在这些结构中, Ti 的配位数为 6,  $[\text{TiO}_6]$  八面体不仅共顶点、共边相连, 还有共面相连的特征。

铁氰化合物 低铁离子 ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) 与高铁氰离子  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$

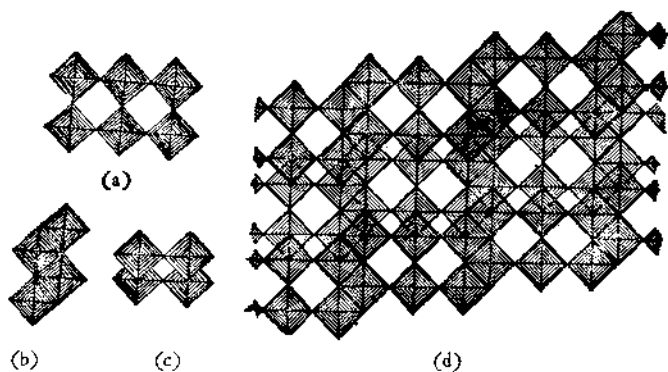


图 9.5.5  $V_4O_{13}$  的结构

作用,产生藤氏蓝;而高铁离子( $Fe^{III}$ )与低铁氰离子 $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ 作用,产生普鲁士蓝。它们是分析化学中用以区分和鉴别  $Fe^{II}$  和  $Fe^{III}$  的重要方法。根据 X 射线结构分析的结果,普鲁士蓝和藤氏蓝均属于立方晶系,晶体中都有如图 9.5.6 所示的铁氰骨架的结构存在,骨架由  $Fe-C \equiv N-Fe$  为边围成的小立方体(不是晶胞),立方体边长约为  $5.1 \text{ \AA}$ 。立方体中心有较大的孔穴,可以容纳离子(如  $K^+, Na^+, Rb^+, \dots$ )或分子(如  $H_2O$ )。由于包含离子或分子的成分不同,普鲁士蓝和藤氏蓝实际上是一系列化合物的总称。从生成

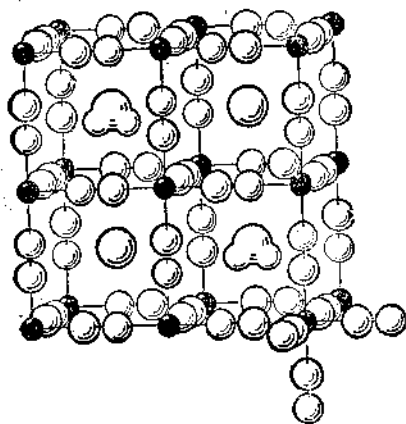


图 9.5.6 普鲁士蓝晶体中的铁氰骨架

的过程来看,由于反应物的成分不同,两种化合物似应有所差别,前者原子的连接方式应为  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$ ,而后者则为  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ,但是从化合物的性质来看,藤氏蓝和普鲁士蓝实际上是一种化合物.利用 Mössbauer 谱的研究说明普鲁士蓝和藤氏蓝都是水合  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ,其中高自旋的  $\text{Fe}^{\text{III}}$  和低自旋的  $\text{Fe}^{\text{II}}$  之比都为 4:3.普鲁士蓝在工业上是重要的颜料,不同价态的铁的存在,正是颜色形成的根源.

过渡金属的氢氧化物也可存在两种价态.用  $\text{NaOH}$  沉淀亚铁盐,可得白色的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,放置不久,即能被空气氧化,形成灰黑色的包含有  $\text{Fe}^{\text{II}}$  和  $\text{Fe}^{\text{III}}$  的沉淀.但若继续氧化,则颜色又会变淡,最后变成棕色的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀.和  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  相似,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  部分受氧化,也有类似的现象出现.

#### 9.5.4 p 区重元素混合价态化合物

由于惰性电子对效应, P 区重元素化合物中,常出现低价离子,例如  $\text{Ga}^{\text{I}}$ ,  $\text{In}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$ ;  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ;  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$  等.在化合物中有时这些低价离子可与高价离子一起存在,形成混合价态化合物.今将结构已经测定的若干这类化合物的结构和性质,叙述于下.

$\text{GaCl}_2$  晶体是反磁性物质,在晶体中,一半的 Ga 被四个 Cl 按四面体配位,这种 Ga 认为是三价的  $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}-\text{Cl}$  键长为 2.19 Å; 另一半则为一价的  $\text{Ga}^{\text{I}}$ ,由八个 Cl 按不规则的十二面体配位,  $\text{Ga}^{\text{I}}-\text{Cl}$  键长为 3.2—3.3 Å,所以化学式应为  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ .  $\text{Ga}^{\text{I}}-\text{Cl}$  的距离较大,可能是与 Cl 和 Cl 原子之间的排斥力有关.图 9.5.7 示出在  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  晶体中 Ga 的配位情况.  $\text{GaCl}_2$  晶体熔化后,其 Raman 光谱显示存在大量的  $[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  离子,和  $\text{GaCl}_3$  的 HCl 溶液一致,熔体的导电性也很好,和其它离子化合物一样.但是  $\text{GaCl}_2$  晶体的电阻很高(约  $4.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ),其颜色和组成晶体的离子的颜色一致,说明晶体中电子不容易转移.

Ga 的溴化物和碘化物晶体也同样可看作  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Br}_4]$  和  $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{I}_4]$ .  $\text{InF}_2$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InBr}_2$  均是反磁性物质,但无完整数据确

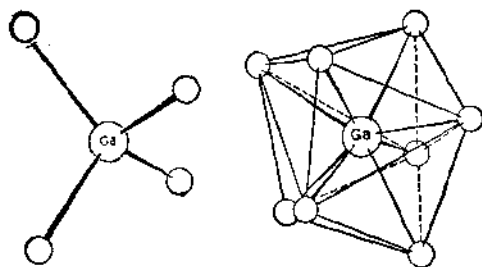


图 9.5.7 在  $\text{GaI}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  晶体中 Ga 的配位  
(a)  $\text{Ga}^{\text{III}}$  (b)  $\text{Ga}^{\text{I}}$

定它究竟是  $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{X}_4]$  或是  $\text{X}_2\text{In}-\text{InX}_2$ 。

$\text{Sb}^{\text{III}}$  和  $\text{Sb}^{\text{V}}$  的卤化物单独存在时,并不显色,但是将等分子的  $\text{SbCl}_5$  加入  $\text{SbCl}_3$  的盐酸溶液中,溶液立即变为棕黑色。若在这溶液中加入  $\text{RbCl}$  或  $\text{CsCl}$ ,则可以得到棕黑色的  $\text{Rb}_2\text{SbCl}_6$  或  $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6$  的结晶。晶体属于立方晶系,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  型的结构。在结构中  $[\text{SbCl}_6]$  离子团系由  $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^-$  和  $[\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{2-}$  交替组成,  $\text{Sb}-\text{Cl}$  间的平均距离为  $2.47 \text{ \AA}$ 。晶体的反磁性性质,说明是含有同素异价的离子  $\text{Sb}^{\text{III}}$  和  $\text{Sb}^{\text{V}}$ 。

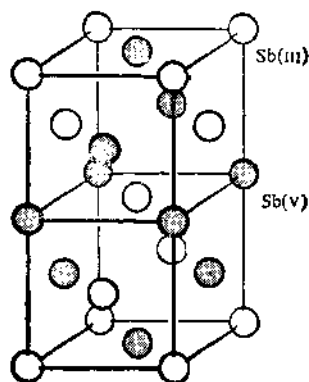


图 9.5.8  $(\text{NH}_4)_4(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6)(\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)$  中  $\text{Sb}^{\text{III}}$ (○) 和  $\text{Sb}^{\text{V}}$ (●) 的排列

和氯化物相似,紫黑色的  $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$  和  $\text{Cs}_2\text{SbBr}_6$  也为具有类似上述结构的反磁性晶体,其结构式实际上是  $(\text{NH}_4)_4(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Br}_6) \cdot (\text{Sb}^{\text{V}}\text{Br}_6)$ 。这一晶体是  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  型的超结构,八面体的离子交替地为  $\text{Sb}^{\text{III}}$  和  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,如图 9.5.8 所示。其晶胞参数比简单的  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  结构沿  $c$  轴加大一倍。虽然在  $[\text{SbBr}_6]^{2-}$  中  $\text{Sb}^{\text{III}}$  含有孤对电子,但八面体并不变形,  $\text{Sb}^{\text{III}}-\text{Br}$  键长为  $2.795 \text{ \AA}$ 。在  $[\text{SbBr}_6]^-$  中,八面体略有变形,  $\text{Sb}^{\text{V}}-\text{Br}$  键长为  $2.564 \text{ \AA}$ 。

$(C_5H_5NH)_6(Sb^{III}Br_6)(Sb^VBr_6)_2$  也是混合价态化合物,  $Sb-Br$  键长和  $(NH_4)_4(Sb^{III}Br_6)(Sb^VBr_6)_2$  极相近。

$Sb_2O_4$  有  $\alpha$  和  $\beta$  两种晶型, 前者属于正交晶系, 后者属于单斜晶系, 这两种晶体均为混合价态化合物, 化学式可写为  $Sb^{III}Sb^VO_4$ 。在两种晶体结构中,  $Sb$  的配位均相近似,  $Sb^V$  由六个氧原子形成略为变形的八面体配位,  $Sb^V-O$  键长为  $1.956-1.990 \text{ \AA}$ , 这些八面体共顶点连接成层。层和层之间通过  $Sb^{III}$  连接,  $Sb^{III}$  有四个氧原子配位,  $Sb^{III}-O$  距离两个为  $2.032 \text{ \AA}$ , 两个为  $2.218 \text{ \AA}$ , 图 9.5.9 示出  $\beta-Sb_2O_4$  的结构。图中 (a) 表示由  $[Sb^VO_6]$  共顶点连接成层, (b) 表示  $Sb^{III}$  将层连接在一起, (c) 表示  $Sb^{III}$  的配位结构。

将金属铋溶于熔化的  $BiCl_3$  中, 可生成  $Bi_{24}Cl_{28}$  晶体, 在这个不寻常的晶体中, 包含有三种结构单位  $Bi_3^+$ ,  $(BiCl_5)^-$  和  $(Bi_2Cl_9)^{2-}$ , 所以  $Bi_{24}Cl_{28}$  的化学式又可写成  $(Bi_3^+)_2(BiCl_5)_4^{2-}(Bi_2Cl_9)_2^{2-}$ 。这三种结构单位的结构示于图 9.5.10 中。

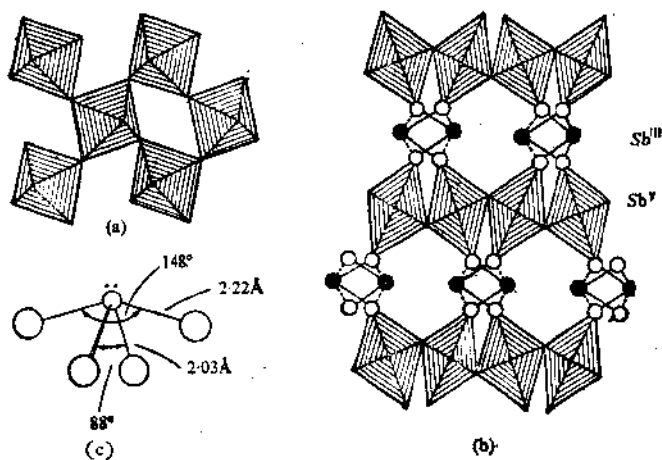


图 9.5.9  $\beta-Sb_2O_4$  的结构

- (a) 由  $[Sb^VO_6]$  八面体共顶点连接成层, 八面体中心为  $Sb^V$ , 图中未标明  
 (b) 层间  $Sb^{III}$  的连接情况, 黑球代表  $Sb^{III}$ , 虚线代表较长的  $Sb^{III}-O$  键, 白球为  $[Sb^VO_6]$  八面体顶点上的氧原子  
 (c)  $Sb^{III}$  的配位图

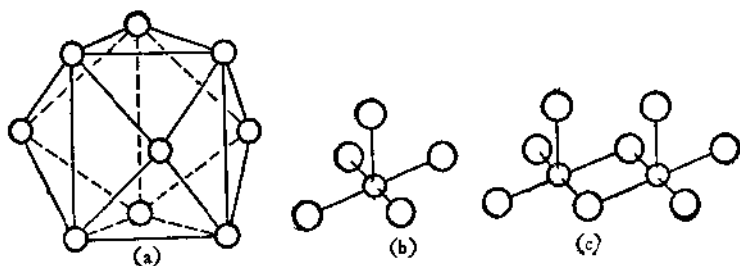


图 9.5.10  $\text{Bi}_2\text{Cl}_7$  中三种结构单位  
 (a)  $\text{Bi}^{3+}$  (b)  $(\text{BiCl}_2)^{2+}$  (c)  $(\text{Bi}_2\text{Cl}_7)^{-}$

$\text{Pb}_3\text{O}_4$  的结构示于图 9.5.11 中, 结构中包含  $\text{Pb}^{\text{II}}$  和  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ , 化学式可写为  $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$ .  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  配位数为 6, 八面体配位,  $\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}$  键长为  $2.14 \text{ \AA}$ ;  $\text{Pb}^{\text{II}}$  配位数为 3, 三角锥形,  $\text{Pb}^{\text{II}}-\text{O}$  键长两个为  $2.18 \text{ \AA}$ , 一个为  $2.13 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{Pb}-\text{O}$  键角平均为  $76^\circ$ .  $[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6]$  八面体以两对面的棱互相共用连接成链, 然后  $\text{Pb}^{\text{II}}$  以三角锥形配位连接成三维骨架。

$\text{Pb}_2\text{O}_3$  为黑色氧化物, 晶体由  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  和氧原子所组成.  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  处在变形的  $[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6]$  八面体中,  $\text{Pb}^{\text{IV}}-\text{O}$  距离  $2.08-2.28 \text{ \AA}$ ,

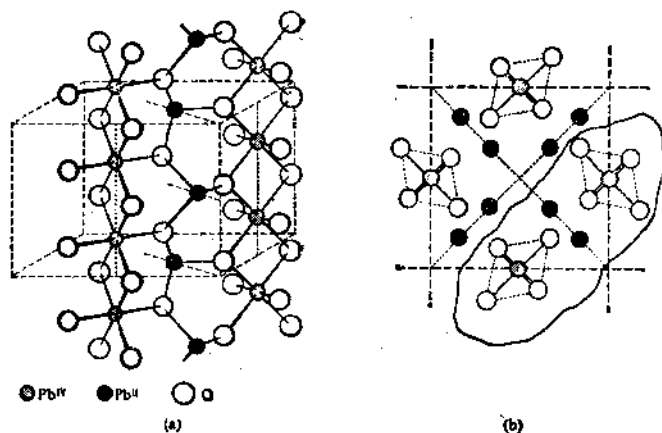


图 9.5.11  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的晶体结构  
 (a)  $[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6]$  八面体连接成链再由  $\text{Pb}^{\text{II}}$  连接情况  
 (b) 沿链轴投影

平均为  $2.18 \text{ \AA}$ 。  $\text{Pb}^{II}$  处在极不规则的变形立方体的八个顶角中的六个位置上， $\text{Pb}^{II}-\text{O}$  的距离三个较短 ( $2.31, 2.43$  和  $2.44 \text{ \AA}$ )，三个较长 ( $2.64, 2.91$  和  $3.00 \text{ \AA}$ )。

### 9.5.5 其它混合价态化合物

由第二和第三长周期过渡金属以及镧系和铜系金属参加形成的混合价态化合物，为数不少，有的结构已经测定，现选择一些叙述于下。

#### 1. 钨和钼

钨和钼金属氧化物与金属一起共热，可受还原而产生同素异价离子的氧化物。象  $\text{MoO}_3$  和钼粉密封于玻管中加热至  $700^\circ\text{C}$ ，经过不同的时间，即可得组成不同、颜色很深的化合物，常称为钼蓝。若将  $\text{WO}_3$  用钠等金属还原，可制得一系列组成可变、具有青铜那样色泽的化合物，常称为钨青铜，组成为  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 。钨、钼、铌、钽等“氧化物青铜”可用通式  $\text{A}_x\text{MO}_3$  表示。

$\text{A}_x\text{MO}_3$  在结构上具有下列特点：(1)  $\text{MO}_3$  中 M 通常是八面体配位，M—O 间常以共价键相连，八面体进一步连接形成开放的具有多面体孔穴的骨架结构。(2)  $\text{A}_x\text{MO}_3$  的结构中骨架部分和  $\text{MO}_3$  相似。(3) A 常是正电性原子，填入骨架的孔穴中。(4) 随着 A 的填入，出现同素异价离子，例如  $\text{Na}_x\text{W}^V\text{W}^{VI}_x\text{O}_3$ 。这样， $\text{A}_x\text{MO}_3$  显示出共同的性质：很深的颜色，较高的导电性，通常能抵抗无氧化性的酸等。

#### (1) 钼蓝 $\text{MoO}_x$

将金属 Mo 和  $\text{MoO}_3$  在真空中加热至约  $700^\circ\text{C}$ ，经过不同的时间，可得到若干种组成处于  $\text{MoO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  之间的混合价态化合物，其组成和性质列于表 9.5.2 中。

表中所列的晶体，其结构大部分已经测定。其中  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  属于正交晶系，晶体中有  $3/4$  的 Mo 为六配位，而其余的  $1/4$  的 Mo 为四配

表 9.5.2 MoO<sub>x</sub> 的组成和性质<sup>[14]</sup>

x	化学式	相	电阻 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ , 300°K)
3.000	MoO <sub>3</sub>	$\alpha$	$>10^7$
2.889	Mo <sub>13</sub> O <sub>31</sub>	$\xi$	250
2.889	Mo <sub>9</sub> O <sub>24</sub>	$\beta'$	3.7
2.875	Mo <sub>9</sub> O <sub>25</sub>	$\beta$	1.2
2.800	Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$\theta$	$<0.05$
2.765	Mo <sub>17</sub> O <sub>47</sub>	$\chi$	0.2
2.750	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	$\eta$	0.25

位,前者可能为 Mo<sup>VI</sup>,后者可能为 Mo<sup>IV</sup>。其结构可看作由六配位的八面体共顶点按 ReO<sub>3</sub> 中的方式连接成层,再由四面体连接成三维晶体。

Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 和 Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> 具有较复杂的结构,Mo 有八面体和五角双锥两种配位方式,图 9.5.12 示出 Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的结构

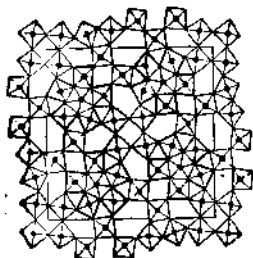


图 9.5.12 Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的结构

(图中小黑球代表钼原子,多面体顶点为氧原子,粗黑线代表共边连接的配位多面体)

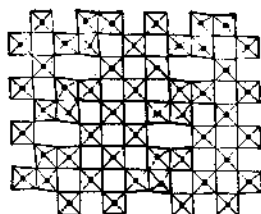


图 9.5.13 Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub> 的结构

(图中小黑球代表 Mo,多面体顶点为氧原子,粗黑线代表共边连接的配位多面体)

Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub> 和 Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> 的结构中,Mo 的配位体全部为六配位的八面体,整个结构由八面体共顶点和共边连接而成。图 9.5.13 示出 Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub> 的结构。

## (2) 钨青铜 A<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>

组成为 NaWO<sub>3</sub> 的结构示于图 9.5.14 中,这种结构与 BaTiO<sub>3</sub> 的结构相似。组成为 Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 的晶体,有 1-x 个钨原子空缺,而



每缺一个钠原子, 则相应地有一个  $W^V$  氧化成  $W^{VI}$ , 以保持电中性, 结构式为  $Na_x W_x^{VI} W_{1-x}^{V} O_3$ , 随着  $x$  的改变, 晶体的颜色和结构也相应有改变. 今将  $Na_x WO_3$  这一系列的组成和某些性质的关系, 列于表 9.5.3 中.

对于  $A^+$ , 离子半径较大的  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$   $I_3^-$  等, 可形成六方晶系的结构.  $A^+$  处在六角形孔道中. 图 9.5.15 为六方  $A_x WO_3$  和四方 (I) 型  $A_x WO_3$  的结构示意图, 图中只示出  $[WO_4]$  八面体的连接方式.

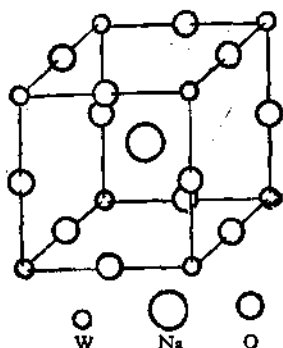


图 9.5.14  $NaWO_3$  的晶体结构

### (3) 钼青铜 $A_x MoO_3$

下面描述三种钼青铜的结构特点:

(i)  $K_{0.33} MoO_3$  晶体显红色, 其结构可理解为由六个  $[MoO_6]$  八面体共边连接的  $[Mo_6O_{21}]$  单位, 共顶点连接成无限的带状结构, 带和带再共顶点连接成层,  $K^+$  将这些层结合成三维晶体,  $K^+$  占据不规则的八配位的位置上. 其结构示于图 9.5.16(a) 中, 图中

表 9.5.3  $Na_x WO_3$  的组成和性质

$x$ 的范围	典型化学式	颜色	晶体结构型式	晶胞参数 ( $\text{\AA}$ )
1.0	$NaWO_3$	亮黄	立方	$a = 3.8662$
0.3—1.0	$Na_{0.81} WO_3$	黄	立方	3.851
	$Na_{0.70} WO_3$	橙	立方	3.842
	$Na_{0.63} WO_3$	红	立方	3.838
	$Na_{0.54} WO_3$	紫	立方	3.832
	$Na_{0.44} WO_3$	蓝	立方	3.821
0.26—0.35	$Na_{0.23} WO_3$	蓝	四方(I)	$a = 17.10$ $c = 7.496$
<0.28	$Na_{0.10} WO_3$	暗蓝	四方(II)	$a = 5.25$ $c = 3.90$

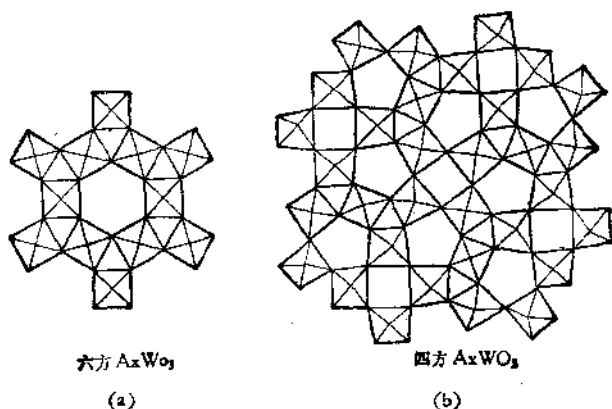


图 9.5.15  $A_xWO_3$  的结构

(a) 六方 (b) 四方 (I) 型

示出层的结构, 没有示出  $K^+$  的位置。

(ii)  $K_xMoO_3$  ( $0.28 \leq x \leq 0.30$ ) 晶体显蓝黑色, 其结构可理解为由 10 个  $[MoO_6]$  八面体共边连接的  $[Mo_{10}O_{36}]$  单位, 共顶点连接成无限的带状结构, 带和带再共顶点连接成层,  $K^+$  将这些层结合成晶体。  $K^+$  所占据的配位有七配位和十配位两种。 其结构示意于图 9.5.16(b) 中。 图中只表示出八面体连接成层的方式, 没有示出  $K^+$  的位置。

(iii)  $Cs_{0.25}MoO_3$  其结构可看作由  $[MoO_6]$  八面体共边连接成

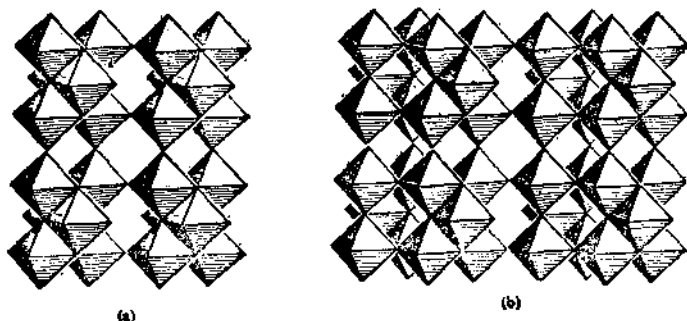


图 9.5.16 两种铜青铜的结构

(a)  $K_{0.33}MoO_3$  (b)  $K_{0.30}MoO_3$

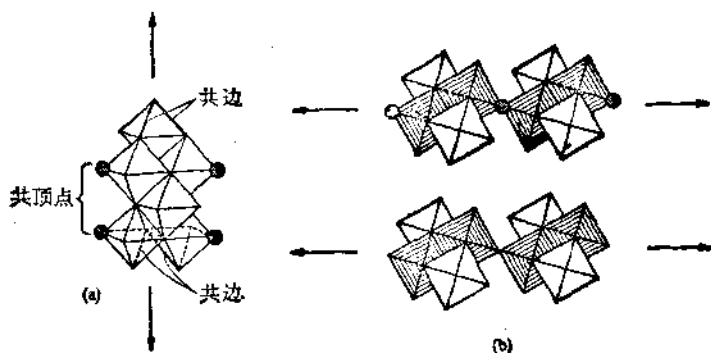


图 9.5.17  $\text{Cs}_{0.2}\text{MoO}_3$  的结构

- (a) 六个  $[\text{MoO}_6]$  八面体共边连接成链  
 (b) 长链连接成层, 层和纸面垂直

长链, 链的重复单位为  $[\text{Mo}_6\text{O}_{24}]$ , 如图 9.5.17(a) 所示, 这些长链共顶点连接成层, 再依靠  $\text{Cs}^+$  结合成三维晶体,  $\text{Cs}^+$  处在八重配位位置, 其结构示意于图 9.5.17(b) 中,

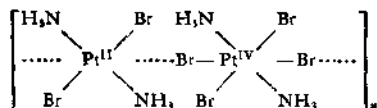
在高压下, 钼青铜的层型结构可转变为更紧密堆积的、和钨青铜相似的隧道型结构。

其它铌、钽、钒等也可形成  $\text{A}_x\text{NbO}_3$ ,  $\text{A}_x\text{TaO}_3$ ,  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  等氧化物青铜。

## 2. 铂和钯

不同价态的  $\text{Pt}^{\text{II}}$  和  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  同时共存的混合价态化合物有  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{en})\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{en})\text{Br}_4$ ,  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  等。

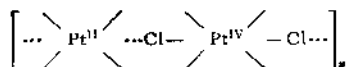
在青铜色的  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$  晶体中, 包含平面型的  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$  和八面体型的  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$ , 它们互相交替地排列成链状, 如下式所示:



其中  $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Br}$  键长为  $2.62 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NH}_3$  键长为  $2.16 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Br}$

键长为  $2.45 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{NH}_3$  键长为  $2.01 \text{ \AA}$ . 此外,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  尚与两个距离较远的  $\text{Br}$  配位,  $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{Br}$  距离为  $3.01 \text{ \AA}$ . 图 9.5.18 示意出这种排列.

红色的  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体属于四方晶系,  $a = 13.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.39 \text{ \AA}$ . 晶体中不同价态的  $\text{Pt}$ , 交替地排列如下:



其中每个  $\text{Pt}$  均和四个  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  基团连接, 在式中未写明. 这种排列方式和图 9.5.18 相似.  $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{Cl}$  键长为  $2.26 \text{ \AA}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}\cdots\text{Cl}$  距离为  $3.13 \text{ \AA}$ .

和上述化合物相似, 黑色的  $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Pd}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$  具有和  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$  相似的结构.  $\text{Pd}$  尚可取代  $\text{Pt}$  而成混晶体.

上述这几种晶体的磁学性质、光学性质和晶体中的无序结构均已较详细的研究.

### 3. 镧系和铀系元素

镧系元素的氧化物中, 存在许多混合价态的化合物, 例如根据  $\text{Pr}$  和  $\text{O}$  的相图, 可得一系列组成复杂的晶体  $\text{Pr}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr}_9\text{O}_{16}$ ,  $\text{Pr}_5\text{O}_9$ ,

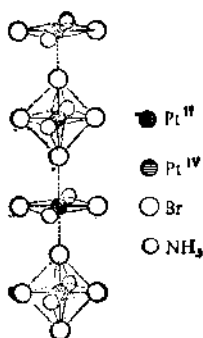


图 9.5.18  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_4$  晶体中的长链结构

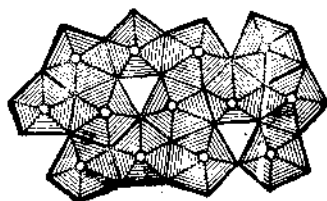


图 9.5.19  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  的晶体结构 (图中小球代表五角双锥的顶点)

Pr<sub>11</sub>O<sub>20</sub> Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 等。又如将 CeO<sub>2</sub> 在高温下用 H<sub>2</sub> 还原,可生成蓝黑色的混合价态化合物 Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Ce<sub>9</sub>O<sub>16</sub>, Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub> 等。单一价态的 Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为白色,而 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 为暗棕色,利用 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 在颜色上的特性,可用以检验少量含 Tb 化合物的存在。混合价态的 Ce<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 结构属立方晶系 CaF<sub>2</sub> 型,系负离子有序空缺形成的结构。Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Pr<sub>7</sub>O<sub>12</sub>, Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> 等 M<sub>7</sub>O<sub>12</sub> 型化合物的化学式可写成 M<sup>III</sup>M<sub>3</sub><sup>IV</sup>O<sub>12</sub>, 而 Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的化学式可写成 Eu<sup>II</sup> Eu<sup>III</sup>O<sub>4</sub>。

UO<sub>2</sub> 在常温下具有 CaF<sub>2</sub> 型的结构,在空气中或氧气中加热时,结构中的立方体空隙可进入氧原子,组成发生改变,成为 UO<sub>2+x</sub>。用中子衍射研究 UO<sub>2.13</sub> 发现氧原子有三种位置, O<sub>(1)</sub> 与原来 CaF<sub>2</sub> 型的结构相近, O<sub>(2)</sub>, O<sub>(3)</sub> 在距离立方体空隙约 1 Å 附近的位置上。至 UO<sub>2.25</sub>(U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) 这三种氧原子有序排列,形成超结构,晶体属于体心立方点阵,晶胞比 UO<sub>2</sub> 大 64 倍。

U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 为黑色晶体,在自然界中能稳定存在,它有两种晶型 α 和 β,两种晶型结构相似,在 α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中,全部铀原子均为七配位,六个 U—O 距离为 2.07—2.23 Å,第七个较远,  $\frac{1}{3}$  的铀为 2.44 Å,  $\frac{2}{3}$  的铀为 2.71 Å, 其结构投影示于图 9.5.19 中。β-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中铀原子有两种不规则配位,即变形八面体和五角双锥,结构中三种铀的氧原子配位情况如下:

U<sub>(1)</sub>: 1.89 Å (2个), 2.11 Å (1个), 2.30 Å (2个), 2.37 Å (2个)

U<sub>(2)</sub>: 2.09 Å (4个), 2.28 Å (2个)

U<sub>(3)</sub>: 2.02 Å (1个), 2.03 Å (2个), 2.29 Å (2个), 2.40 Å (2个)

每种铀的价态尚不清楚。

U<sub>2</sub>F<sub>9</sub> 是一种黑色晶体,可由淡绿色的 UF<sub>4</sub> 和无色的 UF<sub>6</sub> 混合加热制得,在晶体中全部铀原子均处在晶体学的等同位置,为九配位, U—F 距离平均为 2.30 Å, 化学式为 U<sup>IV</sup>U<sup>VI</sup>F<sub>9</sub>。

## 参 考 书 目

- [ 1 ] D. M. Adams, "Inorganic Solids", Wiley (1974).
- [ 2 ] R. M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press (1978).
- [ 3 ] W. L. Bragg, G. F. Claringbull, "Crystal Structures of Minerals", Bell (1965).
- [ 4 ] D. W. Breck, "Zeolites Molecular Sieves", Wiley (1974).
- [ 5 ] P. G. Dickens, P. J. Wiseman, "Oxide Bronzes and related Phases", in Solid State Chemistry (Inorganic Chemistry Series 2, Vol. 10), Butterworths, 181—210, (1975).
- [ 6 ] W. Eitel, "Silicate Science", Vol. I, Silicates Structures, Academic (1964).
- [ 7 ] R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", 2nd ed., Cambridge University Press (1976).
- [ 8 ] K. Funke, "Prog. in Solid State Chemistry", 11, 345(1976).
- [ 9 ] R. F. Gould (ed.), Adv. Chem. Ser., Vol. 101—102, "Molecular Sieves Zeolites" I—II, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C. (1971).
- [ 10 ] P. Hagenmuller, W. Van Gool (ed.), "Solid Electrolytes", Academic Press (1978).
- [ 11 ] E. Mandelcorn (ed.), "Nonstoichiometric Compounds", Academic Press (1964).
- [ 12 ] J. A. Rabo (ed.), "Zeolites Chemistry and Catalysis" (ACS Monography 171), Amer. Chem. Soc. (1976).
- [ 13 ] A. Rich, N. Davidson, "Structural Chemistry and Molecular Biology", Freeman, San Francisco (1968).
- [ 14 ] M. B. Robin, P. Day, "Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.", Vol. 10, Academic Press, 247—422, (1967).
- [ 15 ] Society of Chemical Industry (London), "Molecular Sieves" (1968).
- [ 16 ] B. C. H. Steele, G. J. Dudley, "Solid State Chemistry" (Inorganic Chemistry Series 2, Vol. 10), Butterworths, 181—210, (1975).
- [ 17 ] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., Clarendon Press (1975).
- [ 18 ] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组编著, «沸石分子筛», 科学出版社 (1978).

# 化学式索引\*

AcOF 347

Ag 206

Ag<sub>2</sub> 70

AgBr 288

AgCN 154

Ag(CN)<sub>2</sub>K 289

AgCd 220

AgCl 288

AgF 288

AgF<sub>2</sub><sup>-</sup> 157

AgI 288, 468

AgInS<sub>2</sub> 350

AgMX<sub>2</sub> 350

AgMg 221

AgNbF<sub>6</sub> 346

AgO 478

AgSCN 154, 288

AgZn 221

AgZn<sub>3</sub> 221

Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>·6AgNO<sub>3</sub> 289

Ag<sub>2</sub>ClNO<sub>3</sub> 289

Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> 350, 467

Ag<sub>2</sub>F 319

Ag<sub>2</sub>O 323

Ag<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 420

Ag<sub>3</sub>Al 221

Ag<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> 221

Ag<sub>5</sub>Cd<sub>4</sub> 221

Ag<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub> 221

Ag<sub>6</sub>O<sub>4</sub>·AgNO<sub>3</sub> 478

Al 206

Al(acac)<sub>3</sub> 123

AlAs 314

AlB<sub>3</sub> 259

Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 103

AlCl<sub>3</sub> 327

AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 334

AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 255, 335

AlH<sub>3</sub>·2N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 255

AlN 314

Al{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> 255

Al(Ni,Al)O<sub>3</sub> 310

Al(OH)<sub>3</sub> 399

AlOOH 400, 402

AlP 314

AlSb 314

Al<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> 255, 260

Al<sub>2</sub>CdS<sub>4</sub> 350

Al<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 96, 260

Al<sub>2</sub>I<sub>4</sub> 260

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 310, 327, 357, 402

Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 340

Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 342

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Na 470

Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 342

AmO<sub>2</sub> 317

Am<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 329

As 239

As<sub>2</sub> 70

As<sub>4</sub> 268

AsCl<sub>3</sub> 148

AsCl·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 267

AsF<sub>3</sub> 267

AsF<sub>5</sub> 267

\* 本索引按化学式英文字母的次序排列, 有些矿物(主要是硅酸盐)未编入化学式索引, 但可在内容索引中查找。

$\text{AsF}_7^-$  267  
 $\text{AsH}_3$  89  
 $\text{As}_2\text{N}$  73  
 $\text{As}_2\text{O}$  73  
 $\text{AsO}_4^{3-}$  286, 334  
 $\text{AsPh}_4^+$  267  
 $\text{AsPh}_3$  268  
 $\text{AsR}_3$  148  
 $(\text{As}_2\text{O}_5)_n\text{H}_x$  310  
 $\text{As}_2\text{O}_3$  266  
 $\text{As}_2\text{S}_3$  266  
 $\text{As}_2\text{S}_4$  266  
 $\text{As}_2\text{Se}_3$  266  
 $\text{As}_2\text{Se}_4$  266  
  
 $\text{Au}$  206  
 $\text{Au}_2$  70  
 $\text{AuAl}_2$  222  
 $\text{AuCd}_3$  221  
 $\text{AuCl}_4^-$  334  
 $\text{AuCu}$  213  
 $\text{AuCu}_2$  214  
 $\text{Au}^{\text{III}}(\text{DMG})_2 \cdot \text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}$  480  
 $\text{AuF}_3$  188  
 $\text{AuI}$  187  
 $\text{AuSb}_2$  224, 321  
 $\text{AuSn}$  224  
 $\text{AuZn}$  221  
 $\text{AuZn}_2$  221  
 $\text{Au}_2\text{Cl}_4$  156  
 $[\text{Au}_7\text{Cl}_6]^{2-}$  480  
 $\text{Au}_3\text{Al}$  221  
 $\text{Au}_3\text{Sn}$  221  
  
 $\text{B}_2$  70  
 $\text{B}_{10}$  234  
 $\text{B}_{12}$  81, 231  
 $\text{B}_{18}$  234  
 $\text{BAs}$  314  
 $\text{BAsO}_4$  458  
 $\text{BCl}_3$  80  
 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  103  
 $\text{BCl}_4^-$  255  
 $\text{BClF}_2$  83

$\text{BF}$  73  
 $\text{BF}_3$  83  
 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  96  
 $\text{BF}_4^-$  83, 286  
 $\text{BH}$  73  
 $\text{BH}_4^-$  106, 255  
 $(\text{BH}_4)_2\text{Al}$  106  
 $(\text{BH}_4)_2\text{Be}$  106  
 $(\text{BH}_4)_2\text{Zr}$  107  
 $\text{BM}$  258  
 $\text{BM}_2$  258  
 $\text{BN}$  73, 187, 257, 314  
 $(\text{BN})_n$  257  
 $\text{BO}$  73  
 $\text{B}(\text{OH})_3$  79, 174, 454  
 $\text{B}(\text{OH})_4^-$  458  
 $\text{BO}_2^-$  255  
 $(\text{BO}_2)_2\text{Li}$  457  
 $(\text{BO}_2)_2\text{Ca}$  457  
 $\text{BOH}_2^+$  335  
 $\text{BO}_3^{3-}$  286, 334  
 $(\text{BO}_3)_2\text{CaSn}$  456  
 $(\text{BO}_3)_2\text{In}$  456  
 $(\text{BO}_3)_2\text{La}$  456  
 $(\text{BO}_3)_2\text{Sc}$  456  
 $(\text{BO}_3)_2\text{Y}$  456  
 $[\text{BO}_3(\text{OH})]\text{Be}_2$  456  
 $\text{BO}_4^{4-}$  458  
 $(\text{BO}_4)_2\text{Fe}_2\text{FeO}_2$  458  
 $[\text{B}(\text{OH})_4]_2\text{Li}$  458  
 $[\text{B}(\text{OH})_4]\text{CuCl}$  458  
 $[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl} \cdot \text{Na}_2$  458  
 $[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  186, 458  
 $\text{BP}$  314  
 $[\text{BSiO}_4(\text{OH})]\text{Ca}$  458  
 $\text{BTa}$  258  
 $\text{BTa}_2$  258  
 $\text{U}_2\text{Cl}_4$  256  
 $\text{B}_2\text{F}_4$  256  
 $\text{B}_2\text{H}_6$  96  
 $\text{B}_2\text{M}$  258  
 $\text{B}_2\text{M}_2$  258  
 $\text{B}_2\text{Mg}$  83  
 $\text{D}_2\text{O}_2$  458



$[B_7O_4]_n^{2n-}$  458  
 $[B_7O_4]Ca$  457  
 $[B_7O(OH)_6]Mg$  459  
 $B_7O_2(OH)_3$  459  
 $(B_7O_2)_2Co$  456  
 $B_7Ta$  258  
 $B_7H_8$  96  
 $B_8C_2H_7$  102  
 $B_8M_4$  258  
 $B_8N_4H_4$  257  
 $B_8O_3(OH)_3$  457  
 $[B_8O_3(OH)_3] \cdot Ca \cdot H_2O$  460  
 $[B_8O_3(OH)_3] \cdot Ca \cdot 2H_2O$  460  
 $[B_8O_3(OH)_3] \cdot Ca \cdot 4H_2O$  460  
 $[B_8O_4(OH)_2] \cdot Ca \cdot H_2O$  464  
 $[B_8O_3(OH)_3]Ca$  464  
 $[B_8O_4]K_3$  457  
 $[B_8O_4]Na_3$  457  
 $B_8CH_7^-$  102  
 $B_8Cl_4$  256  
 $B_8H_{10}$  99, 102  
 $B_8M$  258  
 $B_8O_4(OH)_4^-$  460  
 $[B_8O_4(OH)_4]Na_3 \cdot 8H_2O$  186, 464  
 $[B_8O_4(OH)_2]_n^{2n-}$  463  
 $[B_8O_4(OH)_2]Na_2 \cdot 3H_2O$  462  
 $[B_8O_7]Pb$  459  
 $[B_8O_7]Sr$  459  
 $B_8Ta_3$  258  
 $B_8H_9$  98  
 $B_8H_{11}$  98  
 $[B_8O_4(OH)_4]K \cdot 2H_2O$  459  
 $[B_8O_4(OH)_4]CaNa \cdot 5H_2O$  460  
 $[B_8O_7(OH)_2]NH_4 \cdot H_2O$  462  
 $[B_8O_7(OH)_4]CaNa \cdot 3H_2O$  454  
 $[B_8O_4(OH)_3][B(OH)_3]Ca \cdot 3H_2O$  464  
 $[B_8O_9]ClCa \cdot 2H_2O$  454, 465  
 $B_8H_7^-$  102  
 $B_8H_{10}$  96  
 $B_8M$  258  
 $[B_8O_4(OH)_4]_2Mg_2 \cdot 9H_2O$  461  
 $[B_8O_4(OH)_2]_2Sr \cdot 3H_2O$  465  
 $B_8N_2H_{13}$  102  
 $B_8Cl_4$  256  
 $B_9H_{14}$  102  
 $B_9Ru_{11}$  258  
 $B_9C_2H_7^-$  102  
 $[(B_9C_2H_{11})_2Co]^-$  103  
 $[(B_9C_2H_{11})_2Fe]^-$  103  
 $[(B_9C_2H_{11})_2Ni]^-$  103  
 $(B_9C_2H_{11})Fe(C_6H_5)$  103  
 $[(B_9C_2H_{11})Mn(CO)_3]^-$  103  
 $B_9C_2H_7^-$  102  
 $B_9Cl_4$  256  
 $B_9H_{19}$  99  
 $B_{10}C_2H_{13}$  102  
 $B_{10}H_7^-$  102  
 $B_{10}H_{14}$  99  
 $B_{10}H_{18}$  102  
 $B_{10}H_7^-$  83, 102  
 $B_{10}M$  258  
 $[B_{10}O_{10}(OH)_4]Na_3$  461  
 $B_{10}As_2$  258  
 $B_{10}P_2$  258  
 $[B_{10}O_{20}(OH)_8](NH_4)_3 \cdot 4H_2O$  459  
 $B_{22}Cu$  258  
  
 $Ba$  206  
 $BaCO_3$  355  
 $BaC_2$  322  
 $BaCd_{11}$  218  
 $BaCl_2$  317, 467  
 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  382  
 $BaF_2$  317, 467  
 $BaFeSi_4O_{10}$  420  
 $BaMnF_4$  307  
 $BaMnO_3$  308, 343  
 $BaNiO_3$  308, 343  
 $BaO$  73  
 $BaO_2$  322  
 $BaRuO_3$  308  
 $BaSi_2$  216  
 $BaTiO_3$  343, 353  
 $BaTiSi_3O_9$  409  
 $Ba_2[Ni(NO_2)_2]$  349  
  
 $Be$  206  
 $Be(CH_3)_2$  106

BeCl<sub>2</sub> 95  
BeF 73  
BeF<sub>2</sub><sup>-</sup> 334  
[BeF<sub>4</sub>]Li<sub>2</sub> 181  
BeH 73  
Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> 379  
BeO 73, 307, 314  
Be(OH)<sub>2</sub> 395  
BeS 314  
BeSe 314  
Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 312  
BeTe 314  
[Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]La<sub>2</sub> 306

Bi<sub>3</sub> 70  
BiBr<sub>3</sub> 267  
BiCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 267  
BiCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
BiF<sub>3</sub> 186  
BiI<sub>3</sub> 307, 327  
BiO<sub>3</sub><sup>-</sup> 286  
BiPO<sub>4</sub> 181  
Bi<sub>3</sub>Cl<sub>18</sub> 488

Br<sub>2</sub> 70, 248  
Br<sub>3</sub><sup>-</sup> 274  
BrCl 73  
BrCl<sub>2</sub><sup>+</sup> 274  
BrF 73  
BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> 274  
BrF<sub>3</sub> 274  
BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> 273  
BrF<sub>5</sub> 273  
BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 286, 334  
Br<sub>2</sub>SO 86

C (金刚石) 235  
C (石墨) 236  
C<sub>2</sub> 70  
C<sub>2</sub><sup>2-</sup> 333  
CCl<sub>4</sub> 83, 254  
CF 73  
CH 73  
(CH<sub>3</sub>Li)<sub>4</sub> 105

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO 86  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> 86  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> 86  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>M 103  
CHCl<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O 378  
CH<sub>4</sub> 85, 200, 361  
CH<sub>4</sub>·5  $\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O 377  
CN 73  
CN<sup>+</sup> 73  
CN<sup>-</sup> 73  
CNO<sup>-</sup> 286  
CNS<sup>-</sup> 286  
CO 71, 73 142  
CO<sup>+</sup> 73  
COS 83  
CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 363  
COCl<sub>2</sub> 261  
(COOD)<sub>2</sub>·2D<sub>2</sub>O 366  
CO<sub>2</sub> 83, 89, 95, 119, 323  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 286  
CS 73  
CS<sub>2</sub><sup>+</sup> 334  
CS<sub>2</sub> 73  
CP 73  
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 145  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 261  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 119  
C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>INO<sub>2</sub> 181  
C<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>-</sup> 151  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 151, 257  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·AgClO<sub>4</sub> 289  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>SiCl<sub>3</sub> 108  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO 86  
C<sub>6</sub>K 262  
C<sub>6</sub>M 262  
C<sub>24</sub>M 261  
C<sub>36</sub>M 261  
C<sub>48</sub>M 261  
C<sub>60</sub>M 262  
Ca 206  
CaC<sub>2</sub> 261, 321  
CaCl<sub>2</sub> 285

$\text{CaCO}_3$  354  
 $\text{CaCrF}_4$  347  
 $\text{CaCuF}_4$  347  
 $\text{CaCu}_2$  216  
 $\text{CaF}_2$  316  
 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  308  
 $\text{CaGa}_2$  90  
 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  390  
 $\text{CaI}_2$  319  
 $\text{CaMnO}_3$  476  
 $\text{CaNi}_2$  217  
 $\text{CaO}$  73  
 $\text{CaO}_2$  322  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  398  
 $\text{CaS}$  313  
 $\text{CaSiO}_3$  417  
 $\text{CaSi}_2$  90  
 $\text{CaTa}_2\text{O}_4$  308  
 $\text{CaTiO}_3$  352, 476  
 $\text{CaWO}_4$  181  
 $\text{CaZn}_2$  217  
 $\text{Ca}_2(\text{Fe}_2\text{O}_4)$  310  
 $\text{Ca}_3\text{N}$  319  
 $\text{Ca}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  403  
 $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_2$  181  
  
 $\text{Cd}$  206  
 $\text{CdCl}_2$  307, 318  
 $\text{CdCl}_2^{2-}$  158  
 $\text{CdF}_2$  317  
 $\text{CdGeAs}_2$  350  
 $\text{CdI}_2$  307, 318  
 $\text{CdO}_2$  321  
 $\text{Cd}(\text{OH})_2$  308  
 $\text{CdS}$  314  
 $\text{CdSe}$  314  
 $\text{CdTe}$  314  
 $\text{CdZnSe}_2$  350  
  
 $\text{Ce}$  206  
 $\text{CeCO}_3$  217  
 $\text{CeN}$  226  
 $\text{CeO}_2$  317, 467, 495  
 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  329

$\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$  307  
 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  495  
 $\text{Ce}_2\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$  404  
 $\text{Ce}_2\text{O}_{11}$  495  
 $\text{Ce}_2\text{O}_{16}$  495  
 $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$  495  
  
 $\text{Cl}_2$  70, 248  
 $\text{Cl}_2^+$  70  
 $\text{ClF}$  73  
 $\text{ClF}_2^+$  274  
 $\text{ClF}_3$  88  
 $\text{ClF}_4^+$  274  
 $\text{ClF}_5$  274  
 $\text{ClIBr}^-$  274, 333  
 $\text{ClNO}$  83  
 $\text{ClNO}_2$  83  
 $\text{ClNH}_2$  83  
 $\text{ClO}_2^-$  273  
 $\text{ClO}_2$  274, 286  
 $\text{ClO}_2^+$  275, 286  
 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  185, 378  
 $\text{Cl}_2\text{O}$  270  
  
 $\text{CmO}_2$  317  
 $\text{Cm}_2\text{O}_3$  329  
  
 $\text{Co}$  206  
 $\text{CoAl}$  221  
 $\text{CoBr}_2$  319  
 $\text{Co}(\text{bzacen})_2(\text{O}_2)$  147  
 $\text{CoCO}_3$  355  
 $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$  146  
 $\text{CoC}(\text{CO})_2\text{CH}_3$  166  
 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$  152  
 $\text{Co}[\text{C}_2\text{S}_2(\text{CN})_2]_2$  157  
 $\text{Co}[\text{C}_2\text{HS}_2(\text{CH}_3)_2]_2$  157  
 $\text{CoCl}_2$  319  
 $\text{CoCl}_2^{2-}$  334  
 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$  123  
 $\text{CoF}_2$  317  
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  133  
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  133  
 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$  379  
 $\text{CoI}_2$  319

$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	133	$[\text{Cr}_3\text{O}_8]\text{K}$	483
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	134	$\text{Cr}_2\text{O}_7$	311, 482
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{TcCl}_4$	346		
$\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPH}_2)(\text{O}_2)$	147		
$\text{CoS}$	315	$\text{Cs}$	206
$\text{CoS}_2$	321	$\text{Cs}_2$	70
$(\text{Co}, \text{Cu})_3\text{S}_4$	357	$\text{CsBr}$	73
$\text{CoSb}$	224, 315	$\text{CsCd}_{13}$	218
$\text{CoSe}$	224, 315	$\text{CsCl}$	73, 313
$\text{CoSe}_2$	321	$\text{CsCoF}_3$	307
$\text{CoX}_4^{2-}$	157	$\text{CsCuCl}_3$	307, 343
$\text{CoX}_2 \cdot 2\text{L}$	157	$\text{CsF}$	73
$\text{CoZn}_3$	221	$\text{CsH}$	73
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	144	$\text{CsI}$	73
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$	341	$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	383
$\text{Co}_3\text{O}_4$	358	$\text{CsMnF}_3$	343
$\text{Co}_3\text{S}_4$	357	$\text{CsNiCl}_3$	308, 343
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	167	$\text{CsO}_2$	322
$\text{Co}_4\text{Zn}_3$	221	$\text{CsPF}_6$	346
		$\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	190
$\text{Cr}$	206	$\text{Cs}_2\text{O}$	319
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	143	$\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_3$	343
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$	152	$\text{Cs}_3\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{HBr}_2$	363
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	152, 483	$\text{Cs}_3\text{CoCl}_3$	159
$\text{CrCl}_3$	327	$\text{Cs}_3\text{Ti}_3\text{Cl}_3$	343
$\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2\text{K}$	483		
$\text{CrF}_2$	307	$\text{Cu}$	207
$\text{CrF}_6^{3-}$	307	$\text{Cu}_2$	70
$\text{CrFO}_5$	335	$\text{CuBe}$	221
$\text{Cr}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_3$	155	$\text{CuBr}$	314, 467
$\text{CrOCl}_7^-$	335	$\text{CuBr}_2$	323
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	395	$\text{CuCl}$	314, 467
$\text{CrO}_2$	317	$\text{CuCl}_2$	323
$\text{CrO}_4^{2-}$	286, 334	$\text{CuCl}_3^-$	334
$\text{CrO}_5^{2-}$	336	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl} \cdot \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	477
$\text{CrS}$	314	$\text{CuF}$	314
$\text{Cr}(\text{Py})\text{O}(\text{O}_2)_2$	147	$\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	363
$\text{CrSb}$	224, 314	$\text{CuFeS}_2$	350
$\text{CrSb}_2$	321	$\text{CuFe}_2\text{S}_3$	350
$\text{CrSe}$	224, 314	$\text{CuH}$	314
$\text{CrTe}$	224, 314	$\text{CuI}$	314
$\text{Cr}_2\text{Al}$	223	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_4)_2]\text{Na}_4$	477
$\text{Cr}_2\text{Cl}_3^{2-}$	163	$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_2$	477
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	337	$\text{CuO}$	316
		$\text{Cu}(\text{OH})_2$	396

$\text{Cu}(\text{OH})\text{IO}_3$  403  
 $\text{Cu}(\text{OH})\text{PO}_4$  403  
 $\text{CuS}$  477  
 $\text{Cu}[\text{SPPb}_3]_2\text{ClO}_4$  155  
 $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2\text{Cl}$  155  
 $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  467, 477  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  381  
 $\text{CuSn}$  223  
 $\text{CuZn}$  214  
 $\text{CuZn}_3$  221  
 $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  164  
 $\text{Cu}_3\text{FeSnS}_4$  350  
 $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3$  477  
 $\text{Cu}_2\text{O}$  322  
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  307  
 $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$  350  
 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  403  
 $\text{Cu}_3\text{Au}$  214  
 $\text{Cu}_3\text{N}$  325  
 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  220  
 $\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4$  168  
 $\text{Cu}_4[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2 \cdot \text{PS}_2]_4$  168  
 $\text{Cu}_4\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{S}_2)_2\text{S}_2$  478  
 $\text{Cu}_4\text{Ir}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{CCPh})_4$  171  
 $\text{Cu}_3\text{Si}$  220  
 $\text{Cu}_3\text{Sn}$  220  
 $\text{Cu}_3\text{Zn}_3$  221  
 $\text{Cu}_3\text{Al}_4$  221  
 $\text{Cu}_3\text{Sn}_8$  221  
  
 $\text{DBr}$  385  
 $\text{DCl}$  385  
  
 $\text{Er}$  207  
  
 $\text{EuF}_2$  317  
 $\text{Eu}_3\text{O}_4$  495  
  
 $\text{F}_2$  70, 248  
 $\text{F}_2\text{O}$  270  
  
 $\text{Fe}$  206, 226  
 $\text{FeAl}$  222  
 $\text{FeAs}_2$  321

$\text{FeBr}_2$  319  
 $\text{FeCO}_3$  190  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  143  
 $\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_7)$  152  
 $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)$  152  
 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  153  
 $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  146  
 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_4]_4$  167  
 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  149, 152  
 $\text{FeCl}_2$  319  
 $\text{FeCl}_3$  185  
 $\text{FeCl}_4^-$  336  
 $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  186  
 $\text{FeCl}_4^-$  157  
 $\text{FeCl}_4(\text{NMe}_2)$  157  
 $\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}\text{H}$  168  
 $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  357  
 $\text{FeF}_3$  307  
 $\text{FeF}_4^-$  336  
 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SiF}_6)$  363, 380  
 $\text{FeI}_2$  319  
 $\text{Fe}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_4$  356  
 $\text{Fe}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\}_3$  155  
 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  481  
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  485  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  485  
 $\text{FeOOH}$  400, 402  
 $\text{FeP}_2$  321  
 $\text{FeS}$  315  
 $\text{FeS}_2$  321  
 $\text{FeSb}$  224, 315  
 $\text{FeSb}_2$  321  
 $\text{FeSe}$  224, 315  
 $\text{FeSe}_2$  321  
 $\text{FeSn}$  224  
 $\text{FeTe}$  224, 315  
 $\text{FeTe}_2$  321  
 $\text{FeTiO}_3$  342, 353  
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  144  
 $\text{Fe}_2\text{Cl}_2^-$  163  
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  357  
 $\text{Fe}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  168  
 $\text{Fe}_3\text{Al}$  214  
 $\text{Fe}_3\text{C}$  227

$\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$  166  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  358, 482  
 $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{1-}$  167  
 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  483  
 $\text{Fe}_4\text{N}$  226  
 $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$  168  
 $\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_4^{2-}$  168  
 $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$  169  
 $\text{Fe}_7\text{Zn}_{21}$  221

Ga 206

$\text{GaCl}_3$  187, 485

$\text{GaInSb}_2$  350

$\text{GaOCl}$  306

$\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  485

$\text{Ga}_2\text{Br}_4$  260

$\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  260

$\text{Ga}_2\text{I}_4$  260

$\text{Ga}_2\text{Cl}_6[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  260

$\text{Ga}_3\text{Cl}_{10}^-$  250

$\text{GdBr}_3$  327

$\text{GdI}_3$  327

Ge<sub>2</sub> 70

$\text{GeI}_2$  319

$\text{GeO}$  73

$\text{GeO}_2$  193, 317

$\text{Ge}(\text{OH})_4^{2-}$  335

$\text{GeS}_2$  306

$(\text{Ge}_3\text{O}_{10})\text{Na}_4$  311

$\text{H}_2$  70, 247

$\text{H}_2^+$  55, 70

$\text{HBr}$  73

$\text{HBr}^+$  73

$\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HBr}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HBr}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  388

$\text{HBrO}_3$  383

$\text{HCN}$  261, 363

$\text{HCOO}^-$  286

$\text{HCO}_3^-$  286

$\text{HCl}$  73

$\text{HCl}^+$  73

$\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  186, 363

$\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HClO}_2$  383

$\text{HClO}_3$  383

$\text{HClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HClO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HClO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  388

$\text{HClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  388

$\text{HClO}_4\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  388

$\text{HCo}(\text{CO})_4$  143

$\text{HCoN}_2(\text{PPh}_3)_3$  145

$\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  148

$\text{HF}$  72, 73, 364

$\text{HF}_2^-$  364, 364

$\text{HI}$  73

$\text{HIO}_3$  383, 386

$\text{HMn}(\text{CO})_5$  143

$\text{HNO}_3$  265, 383

$\text{HNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{HOBr}$  383

$\text{HOCl}$  83, 383

$\text{HOF}$  383

$\text{HOI}$  383

$\text{HPF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  378

$\text{HS}$  73

$\text{HS}^-$  396

$\text{HSO}_3\text{F}$  383

$\text{HSO}_3\text{NH}_2$  383

$\text{HW}_6\text{O}_{21}^{4-}$  337

$\text{H}_2\text{NNO}_2$  383

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$  383

$\text{H}_2\text{O}$  368, 378

$\text{H}_2\text{O}_2$  81, 270, 383

$\text{H}_2\text{S}$  83

$\text{H}_2\text{SO}_4$  386

$\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  387

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  384

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  384

$\text{H}_2\text{Se}$  89

$H_2SeO_3$  383, 386  
 $H_2SeO_4$  383  
 $H_2Si_2O_5$  420  
 $H_2Sn$  383  
 $H_2Te$  387  
 $H_3O^+$  389  
 $H_3PO_2$  383  
 $H_3PO_3$  383  
 $H_3PO_4$  383, 387  
 $H_4P_2O_6$  384  
 $H_4P_3O_{10}$  384  
 $H_4P_4O_{13}$  384  
 $H_5O_2^+$  387  
 $H_6CeMo_{11}O_{47}^-$  341  
 $H_7O_3^+$  387  
 $H_7O_4^+$  387  
  
 $He_2^+$  70  
  
 $HfC$  226  
 $HfI_3$  327  
 $HfN$  226  
 $HfO_2$  317, 467  
 $HfS_2$  319  
 $HfSe_2$  319  
  
 $Hg$  206  
 $HgBr_2$  154  
 $HgCl_2$  95, 154, 323  
 $HgCl_2$  154, 317  
 $Hg(CH_3Ph)(SOPh)_2$  155  
 $HgI_2$  323  
 $HgI_2[(C_6H_5)_2S]$  155  
 $HgS$  314  
 $HgSe$  314  
 $HgTe$  314  
 $Hg_2Cl_2$  83, 163  
  
 $HoOF$  347  
  
 $I_2$  70, 248  
 $I_3^-$  273, 332  
 $I_4^-$  274, 332  
 $I_5^-$  274, 332

$I_6^-$  274, 332  
 $I_7^-$  274, 332  
 $IBr$  73  
 $ICl$  73  
 $ICl_2$  334  
 $ICl_2^+$  273  
 $ICl_2^-$  273  
 $(ICl_2)(ICl_2)$  188  
 $ICl_3^-$  85, 87, 334  
 $ICl_3F^-$  274  
 $IF$  73  
 $IF_2^+$  273  
 $IF_4^-$  274  
 $IF_5$  85  
 $IF_6^-$  274  
 $IF_7$  273  
 $IOF_5$  273  
 $IO_2F_2^-$  273  
 $IO_2^-$  286  
 $IO_3^-$  286  
 $IO_3^+$  338  
 $I_2Br^-$  274  
 $I_2Cl_2Br^-$  274  
  
 $In$  206  
 $InAs$  314  
 $InBr_3$  485  
 $InCl_3$  485  
 $InCl_3 \cdot 2PPh_3$  255  
 $InF_3$  485  
 $InF_4^-$  255  
 $InN$  314  
 $In(OH)_3$  325, 399  
 $InOOH$  100  
 $InP$  314  
 $InSb$  314  
 $In_2Br_4$  260  
 $In_2CdSe_4$  350  
 $In_2Cl_4$  260  
 $In_2I_4$  255, 260  
 $IrCl_6^3-$  336  
 $IrCl(CO)(PPh_3)_2(O_2)$  147  
 $IrI(CO)(PPh_3)_2(O_2)$  147  
 $Ir(NH_3)_6^3+$  134

$\text{IrO}_2$  317  
 $\text{IrTe}$  315  
 $\text{IrTe}_2$  319  
 $\text{IrTe}_{2+x}$  321  
 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  167  
  
 $\text{K}$  206  
 $\text{K}_2$  70  
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  190  
 $\text{KAl}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  190  
 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  181  
 $\text{KBr}$  73  
 $\text{KCN}$  346  
 $\text{KCl}$  73  
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  190  
 $\text{KCr}_7\text{O}_{18}$  483  
 $\text{KCu}(\text{CN})_2$  155  
 $\text{KF}$  73  
 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  382  
 $\text{KGe}$  216  
 $\text{KH}$  73  
 $\text{KHCO}_3$  390  
 $\text{KHF}_2$  363, 395  
 $\text{KHSO}_4$  390  
 $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  190  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  365, 390, 393  
 $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$  390  
 $\text{KH}_4\text{F}_7$  363  
 $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$  390  
 $\text{KI}$  73  
 $\text{KNO}_2$  181  
 $\text{KNO}_3$  355  
 $\text{KO}_2$  322  
 $\text{KSH}$  396  
 $\text{KSbF}_6$  346  
 $\text{KSb}_2\text{F}_7$  268  
 $\text{KSn}$  216  
 $\text{KZn}_{13}$  218  
 $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$  357  
 $\text{K}_2\text{GeF}_6$  343  
 $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  357  
 $\text{K}_2\text{LiAlF}_6$  343  
 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  343  
 $\text{K}_2\text{NiF}_6$  307

$\text{K}_2\text{O}$  317  
 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  343, 349  
 $\text{K}_2\text{UF}_6$  347  
 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  357  
 $\text{K}_3\text{HG}_7\text{O}_{16}$  311  
 $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  163, 343  
  
 $\text{KrF}_2$  277  
  
 $\text{La}$  207  
 $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  161  
 $\text{LaFeO}_3$  476  
 $\text{LaMnO}_3$  476  
 $\text{LaN}$  226  
 $\text{LaOF}$  181  
 $\text{LaPO}_4$  181  
 $\text{LaZn}_{11}$  218  
 $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$  306  
 $\text{La}_2\text{O}_3$  307, 328  
  
 $\text{Li}$  206  
 $\text{Li}_2$  70  
 $\text{LiAl}$  215  
 $\text{LiAs}$  90  
 $\text{LiBr}$  73  
 $\text{LiCl}$  73  
 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  381  
 $\text{LiF}$  73  
 $\text{LiFeO}_2$  347  
 $\text{LiGa}$  90, 216  
 $\text{LiH}$  73  
 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$  390  
 $\text{LiHg}$  215  
 $\text{LiI}$  73  
 $\text{LiIn}$  216  
 $\text{LiInO}_2$  347  
 $\text{LiNO}_3$  355  
 $\text{LiNbO}_3$  342  
 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-3}\text{O}$  481  
 $\text{Li}(\text{OH})$  397  
 $\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  382  
 $\text{LiTl}$  215  
 $\text{LiZn}$  215  
 $\text{Li}_2\text{O}$  307, 317



$\text{Li}_2\text{S}$  317  
 $\text{Li}_2\text{Se}$  317  
 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  306, 420  
 $\text{Li}_2\text{Te}$  317  
 $\text{Li}_3\text{Bi}$  216  
 $\text{Li}_3\text{Pb}$  216  
 $\text{Li}_3\text{TaO}_4$  347  
  
 $\text{Ln}$  (镧系元素) 206  
 $\text{LnBr}_3$  327  
 $\text{LnC}_2$  322  
 $\text{LnCl}_3$  327  
 $\text{LnI}_3$  327  
  
 $\text{Mg}$  206  
 $\text{MgAl}_2(\text{CH}_3)_6$  105  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  355  
 $\text{MgBr}_2$  319  
 $\text{MgCO}_3$  355  
 $\text{MgC}_2$  322  
 $\text{MgCl}_2$  319  
 $\text{MgCu}_2$  219  
 $\text{MgF}_2$  317  
 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  356  
 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$  379  
 $\text{MgI}_2$  319  
 $\text{MgO}$  73, 286  
 $\text{MgS}$  223, 286  
 $\text{MgSe}$  223, 286  
 $\text{MgTe}$  215  
 $\text{Mg}_2\text{Ge}$  223  
 $\text{Mg}_2\text{Pb}$  223  
 $\text{Mg}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  363  
 $\text{Mg}_2\text{Si}$  223  
 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  223  
 $\text{Mg}_3\text{As}_2$  223  
 $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  223  
 $\text{Mg}_3\text{NF}_6$  347  
 $\text{Mg}_3\text{P}_2$  223  
 $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  223  
 $\text{Mg}_{12}(\text{Al}, \text{Zn})_{10}$  218  
  
 $\text{Mn}$  208  
 $(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Al}_2$  223  
 $\text{MnAs}$  224, 315

$\text{MnBi}$  224, 315  
 $\text{MnBr}_2$  319  
 $\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3$  146  
 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)$  152  
 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)^+$  152  
 $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NO}$  146  
 $\text{MnCl}_2$  319  
 $\text{MnCl}_4^-$  158  
 $\text{MnF}_2$  317  
 $\text{MnNb}_7\text{O}_{38}^{12-}$  339, 341  
 $\text{MnO}$  286  
 $\beta\text{-MnO}_2$  317  
 $\text{MnO}_2^-$  286  
 $\text{MnOOH}$  400, 401  
 $\text{MnS}$  286, 314, 476  
 $\text{MnS}_2$  321  
 $\text{MnSb}$  224, 315  
 $\text{MnSe}$  286, 314  
 $\text{MnTe}$  224, 314  
 $\text{MnTe}_2$  321  
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  144  
 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  329  
 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  357  
 $\text{Mn}_3\text{O}_8$  482  
  
 $\text{Mo}$  206  
 $\text{MoAl}_2$  223  
 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{2-}$  161  
 $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$  161  
 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)^+$  152  
 $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})_4$  148  
 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{P})_3$  148  
 $\text{Mo}(\text{CO})_6$  143  
 $\text{MoF}_3$  325  
 $\text{MoF}_5$  186  
 $\text{MoO}_2$  317  
 $\text{MoO}_3$  188, 490  
 $[\text{MoO}_3]_{\text{Cs}_x}$  493  
 $(\text{MoO}_3)_x\text{K}_x$  492  
 $\text{MoO}_4^{2-}$  286, 334  
 $(\text{MoO}_4)_2\text{Na}_2$  357  
 $\text{MoS}_2$  320  
 $\text{MoSi}_2$  322  
 $\text{MoTe}_2$  320

$\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{2-}$  163  
 $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$  307  
 $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{Na}_2$  310  
 $(\text{Mo}_2\text{O}_8)\text{M}_2^{1+}$  311  
 $(\text{Mo}_2\text{O}_{10})\text{K}_2$  310  
 $\text{Mo}_4\text{F}_{18}$  186  
 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  490  
 $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  490  
 $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$  170  
 $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}^{4+}$  170  
 $\text{Mo}_6\text{M}^{11+}\text{O}_{14}^{2-}$  339  
 $\text{Mo}_6\text{T}_2\text{O}_{24}^{2-}$  339, 341  
 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$  338  
 $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{4-}$  338  
 $\text{Mo}_9\text{O}_{21}$  341  
 $\text{Mo}_9\text{M}^{14+}\text{O}_{32}^{4-}$  339  
 $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$  490  
 $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$  490  
  
 $\text{N}_2$  70, 247  
 $\text{N}_2^+$  70  
 $\text{N}_2^-$  95  
 $\text{NF}(\text{CH}_3)_2$  264  
 $\text{NF}_3$  264  
 $\text{NH}$  73  
 $\text{NH}^+$  73  
 $\text{NH}_2$  264  
 $\text{NH}_2^-$  263, 286  
 $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$  264  
 $\text{NH}_2\text{OH}$  253, 264  
 $\text{NH}_3$  264  
 $\text{NH}_3\text{OHCl}$  363  
 $\text{NH}_4^+$  85  
 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  350  
 $\text{NH}_4\text{Br}$  346  
 $\text{NH}_4\text{Cl}$  346  
 $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$  307  
 $\text{NH}_4\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  190  
 $\text{NH}_4\text{HgCl}_3$  307  
 $\text{NH}_4\text{F}$  346, 363  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  366, 390  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{AsO}_4$  190  
 $\text{NH}_4\text{I}$  346  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{NO}_3)_2$  390

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  390, 392  
 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{IO}_6$  390, 394  
 $\text{NH}_4\text{N}_3$  363  
 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  192  
 $(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_6$  187  
 $\text{NH}_4\text{OOCCH}$  363  
 $\text{NO}$  73  
 $\text{NO}^+$  73  
 $\text{NO}_2$  95  
 $\text{NO}_2^+$  95  
 $\text{NO}_2^-$  265, 286  
 $\text{NO}_2^+$  265, 286  
 $\text{NOCH}_3$  265  
 $\text{NOX}$  264  
 $\text{NO}_2\text{Cl}$  265  
 $\text{NO}_2\text{F}$  265  
 $\text{NO}_2\text{NH}_2$  265  
 $\text{NP}$  73  
 $\text{NS}$  73  
 $\text{NS}^+$  73  
 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  266  
 $\text{N}_2\text{F}_2$  265  
 $\text{N}_2\text{F}_4$  264  
 $\text{N}_2\text{H}_4$  253  
 $\text{N}_2\text{H}_4\text{F}_2$  363  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$  363  
 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  363  
 $\text{N}_2\text{O}$  83, 266  
 $\text{N}_2\text{O}_3$  265  
 $\text{N}_2\text{O}_4$  253, 265  
 $\text{N}_2\text{O}_5$  266  
 $\text{N}_2^-$  95  
 $\text{N}_2\text{S}_4$  187  
  
 $\text{Na}$  206  
 $\text{Na}_2$  70  
 $\text{NaBr}$  73  
 $\text{NaCN}$  346  
 $\text{NaCl}$  73, 313  
 $\text{NaClO}_3$  181  
 $\text{Na}_2\text{FeCl}$  195  
 $\text{NaF}$  73  
 $\text{NaH}$  73  
 $\text{NaHCO}_3$  392

$\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$	392
$\text{NaHg}$	216
$\text{NaHg}_2$	216
$\text{NaI}$	73
$\text{NaIn}$	216
$\text{NaK}$	73
$\text{NaNO}_2$	181
$\text{NaNO}_3$	355
$\text{NaOH}$	397
$\text{NaPb}$	216
$\text{NaRb}$	73
$\text{NaSH}$	396
$\text{NaSi}$	216
$\text{NaTi}$	215
$\text{Na}_2\text{O}$	317
$\text{Na}_2\text{O}_2$	90
$\text{Na}_2\text{S}$	317
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	190
$\text{Na}_3\text{H}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	390
$\text{Na}_3\text{Hg}_2$	216
$\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	379
$\text{Na}_3\text{Pb}_2$	221
$\text{NbC}$	226
$\text{NbCl}_5$	186
$\text{NbI}_4$	307
$\text{NbN}$	226, 315
$\text{Nb}(\text{NC}_2\text{H}_{10})_3$	159
$\text{NbOF}_5^+$	150
$\text{NbOPO}_4$	310
$\text{NbO}_2$	317
$\text{NbO}_2\text{F}$	325
$\text{NbS}$	315
$\text{NbS}_2$	319
$\text{NbSe}$	224, 315
$\text{NbTe}$	224, 315
$\text{Nb}_4\text{Cl}_{10}$	186, 307
$\text{Nb}_2\text{F}_{11}^-$	307
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	311
$\text{Nb}_2\text{Cl}_4$	308
$\text{Nb}_2\text{S}_4$	308
$\text{Nb}_3\text{Sn}$	225
$\text{Nb}_4\text{Cl}_{12}^+$	170
$\text{Nb}_4\text{Cl}_{12}^-$	170
$\text{Nb}_4\text{Cl}_{12}^+$	170
$\text{Nb}_4\text{Cl}_{12}^-$	170
$\text{Nb}_4\text{O}_{12}^+$	170, 338
$\text{Nd}$	206
$\text{NdAl}$	222
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$	381
$\text{NdN}$	226
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	329
$\text{Ni}$	206
$\text{NiAl}$	222
$\text{NiAs}$	224, 315
$\text{NiAs}_2$	321
$\text{NiBi}$	224
$\text{NiBi}_3$	225
$\text{NiBr}_2$	319
$\text{Ni}(\text{CN})_4^-$	77, 157
$\text{Ni}(\text{CN})_5^+$	159
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	143, 153
$\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{Ph}_3$	152
$\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}_2\text{N}]_2$	363
$\text{NiF}_2$	317
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SnCl}_4)$	346
$\text{NiI}_2$	319
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$	349
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$	349
$\text{NiO}$	476, 481
$\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$	148
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	181
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	381
$\text{NiS}_2$	321
$\text{NiSb}$	224
$\text{NiSb}_2$	321
$\text{NiSe}$	224
$\text{NiSe}_2$	321
$\text{NiSn}$	224
$\text{NiTe}$	224
$\text{NiTe}_2$	319
$\text{Ni}_2\text{Al}_3$	222
$\text{Ni}_3\text{S}_4$	357
$\text{Ni}_3\text{TeO}_8$	181
$\text{Ni}_4[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2]_2$	167
$\text{Ni}_4(\text{CO})_{12}^-$	169

Np 206  
 NpO<sub>2</sub> 317  
 O<sub>2</sub> 70, 245  
 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 70  
 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 70, 333, 286  
 O<sub>1</sub> 95  
 OH 73  
 OH<sup>+</sup> 73  
 OH<sup>-</sup> 286  
 OsBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 336  
 OsCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 336  
 OsO<sub>3</sub> 317  
 OsP<sub>2</sub> 321  
 OsS<sub>2</sub> 321  
 OsSb<sub>2</sub> 321  
 OsSe<sub>2</sub> 321  
 OsTe<sub>2</sub> 321  
 O<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub><sup>-</sup> 167  
 P (黑磷) 238  
 P (单斜磷) 238  
 P (三方磷) 239  
 P (立方磷) 239  
 P<sub>2</sub> 70  
 P<sub>4</sub> 268  
 PBr<sub>3</sub> 186  
 P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 159  
 PCl(OR)<sub>2</sub> 148  
 PClR<sub>2</sub> 148  
 PCl<sub>2</sub>OR 148  
 PCl<sub>2</sub>R 148  
 PCl<sub>3</sub> 148  
 PCl<sub>4</sub> 186  
 PCl<sub>5</sub> 186  
 PF<sub>3</sub> 148  
 PF<sub>5</sub> 267  
 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 267  
 PH 73  
 PH<sub>3</sub> 83  
 PUI<sub>2</sub><sup>+</sup> 267  
 PN 73  
 PO 73

POCl<sub>3</sub> 267  
 P(OR)<sub>3</sub> 148  
 PO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 335  
 PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 286, 334  
 PO<sub>3</sub>Me(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 268  
 PPh<sub>3</sub> 268  
 PR<sub>3</sub> 148  
 P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 183  
 P<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 337  
 P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 266  
 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 267  
 P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> 266  
 P<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 266  
 P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> 266  
 P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 266  
 P<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> 266  
 PaF<sub>5</sub> 186  
 PaO<sub>2</sub> 317  
 Pb 206  
 Pb<sub>2</sub> 70  
 PbCO<sub>3</sub> 190  
 PbCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 335  
 PbF<sub>2</sub> 467  
 PbI<sub>2</sub> 319, 467  
 PbO 307  
 PbO<sub>2</sub> 317  
 PbSO<sub>4</sub> 190  
 Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 488  
 Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 488  
 Pb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>11</sub> 187  
 Pd 206  
 PdAs<sub>2</sub> 224, 321  
 PdBi<sub>2</sub> 321  
 PdCl<sub>2</sub> 324  
 PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 151  
 PdCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 334  
 PdF<sub>2</sub> 317  
 PdF<sub>3</sub> 187  
 PdF<sub>4</sub><sup>-</sup> 336  
 PdO 316  
 Pd(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 148

PdS	316
PdSb	224
PdSb <sub>2</sub>	321
PdSn	224
PdTe	224
PdTe <sub>2</sub>	319
Pd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	222
Pd <sub>2</sub> Zn <sub>21</sub>	221
α-Po	200
PoBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	336
PoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	336
α-PoO <sub>2</sub>	317
PrCl(terpy)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	162
PrN	226
PrO <sub>2</sub>	317
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	329
Pr <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	494
Pr <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	494
Pr <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	995
Pr <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	494
Pr <sub>11</sub> O <sub>20</sub>	495
Pt	206
PtAl <sub>2</sub>	222
PtAs <sub>2</sub>	224, 321
PtBi	224
PtBi <sub>2</sub>	224, 321
Pt <sup>II</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [Pt <sup>IV</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	493
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )·NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	150
PtCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> )	151
PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>-</sup>	149
PtCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )·K·2H <sub>2</sub> O	149
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	334
Pt <sup>II</sup> (en)Br <sub>2</sub> ·Pt <sup>IV</sup> (en)Br <sub>4</sub>	453
PtF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	336
Pt <sub>2</sub> Gas	222
Pt <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ·Pt <sup>IV</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	494
Pt <sub>7</sub> ·C <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	150
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	141
PrO	316
Pt(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	336
PtP <sub>2</sub>	224, 321
PtPb	224
Pt(PF <sub>6</sub> ) <sub>4</sub>	148
Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	155
PtS	315
PtS <sub>2</sub>	319
PtSb	224
PtSb <sub>2</sub>	224, 321
PtSe <sub>2</sub>	319
PtSn	224
PtTe	224
PtTe <sub>2</sub>	319
Pt <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	166
Pt <sub>2</sub> Zn <sub>21</sub>	221
PuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	336
PuO <sub>2</sub>	317
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	329
RaF <sub>2</sub>	317
Rb	206
Rb <sub>2</sub>	70
RbBr	73, 193
RbCl	73, 193
RbF	73
RbH	73
RbI	173, 193
RbZn <sub>13</sub>	218
Rb <sub>2</sub> O	317
ReBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	336
ReF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	161
ReH <sub>9</sub> <sup>3-</sup>	162
Re <sub>2</sub> I <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>2</sub>	164
ReO <sub>3</sub>	188, 307, 324
ReOCl <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	165
Re <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	164
Re <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	164
Re <sub>3</sub> Cl <sub>12</sub> <sup>3-</sup>	166
Re <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> H <sub>4</sub>	167
Rh	206
RhBi	315
RhBr <sub>3</sub>	327

RhCl<sub>3</sub> 327  
 Rh[(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 157  
 RhI<sub>3</sub> 327  
 Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> 134  
 Rh(Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PP<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) 147  
 RhS<sub>2</sub> 321  
 RhSe<sub>2</sub> 321  
 RhSn 3 5  
 RhTe 315  
 RhTe<sub>2</sub> 321  
 Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> 166  
 Rh<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> 221  
 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>14</sub> 170  
 [Rh<sub>12</sub>(CO)<sub>12</sub>H<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 171

Ru 206  
 Ru(CO)<sub>5</sub> 143  
 {Ru(cen)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>N<sub>3</sub>}PF<sub>6</sub> 146  
 Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 145  
 RuO<sub>2</sub> 317  
 RuP<sub>7</sub> 321  
 RuS<sub>2</sub> 321  
 RuSb<sub>2</sub> 321  
 RuSe<sub>2</sub> 321  
 RuTe<sub>2</sub> 321  
 Ru<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 145  
 Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>15</sub><sup>2-</sup> 167  
 Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>12</sub>H<sub>2</sub> 170

S (单斜) 241  
 S (正交) 241  
 S<sub>2</sub> 70  
 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> 333  
 S<sub>3</sub><sup>2-</sup> 333  
 S<sub>3</sub><sup>2+</sup> 332  
 S<sub>4</sub><sup>2-</sup> 333  
 S<sub>4</sub> 240  
 S<sub>8</sub><sup>2-</sup> 333  
 S<sub>8</sub> 80, 241  
 S<sub>11</sub> 242  
 S<sub>x</sub> 241  
 SCN<sup>-</sup> 333  
 SCl<sub>2</sub> 271  
 SClF<sub>3</sub> 83

SF<sub>4</sub> 271  
 SF<sub>6</sub>O 85, 93  
 SF<sub>6</sub> 81, 271  
 SO 73  
 SOCl<sub>2</sub> 271  
 SOF<sub>2</sub> 271  
 SOF<sub>3</sub><sup>+</sup> 271  
 SO<sub>2</sub> 271  
 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 271  
 SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 271  
 SO<sub>2</sub> 272  
 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 272, 334  
 SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> 335  
 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 286, 334  
 S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 187  
 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 272  
 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 272, 337  
 S<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> 272, 337  
 S<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> 272, 337  
 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 272  
 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 272  
 S<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 187  
 S<sub>2</sub>N<sub>4</sub>F<sub>4</sub> 80  
 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 272, 337  
 S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 272, 337  
 Sb 206  
 Sb<sub>2</sub> 70  
 SbBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 85  
 (SbBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub> 486  
 (SbBr<sub>4</sub>)(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 486  
 (Sb<sup>III</sup>Br<sub>4</sub>)(Sb<sup>V</sup>Br<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NH)<sub>4</sub> 487  
 Sb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 98, 159  
 SbCl<sub>3</sub> 267  
 SbCl<sub>5</sub> 267  
 SbCl<sub>5</sub>·NH<sub>3</sub>Ph 267  
 SbCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 335  
 SbCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
 (SbCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cs<sub>2</sub> 486  
 (SbCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Rb<sub>2</sub> 486  
 SbF<sub>7</sub><sup>-</sup> 269  
 SbF<sub>3</sub><sup>-</sup> 335  
 SbF<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
 SbH<sub>3</sub> 89

SbO 73  
SbO<sub>2</sub><sup>-</sup> 286  
Sb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> 335  
SbR<sub>3</sub> 148  
SbS<sub>3</sub><sup>-</sup> 334  
SbS<sub>5</sub><sup>-</sup> 335  
Sb<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> 269  
Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> 269  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 487

Sc 206  
ScF<sub>3</sub> 325  
ScN 226  
Sc(OH)<sub>3</sub> 307, 399  
ScTe 315

Se (单斜) 245  
Se (三方) 245  
Se<sub>2</sub> 70  
Se<sub>2</sub><sup>+</sup> 332  
SeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
SeCN<sup>-</sup> 333  
SeCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 335  
SeF<sub>4</sub> 271  
SeH<sub>4</sub> 89  
SeO<sub>2</sub><sup>-</sup> 334  
SeO<sub>3</sub><sup>-</sup> 286  
Se<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 306

Si 206  
Si<sub>3</sub> 70  
SiC 314  
SiClF<sub>3</sub> 108  
SiClH<sub>3</sub> 108  
SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 108  
SiCl<sub>2</sub>O 108  
SiCl<sub>3</sub>H 108  
SiCl<sub>3</sub>SH 108  
SiCl<sub>4</sub> 108  
SiCl<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> 108  
SiF 73  
SiF<sub>4</sub> 85  
SiH 73  
SiN 73  
SiO 73

SiO<sub>2</sub> 410  
(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 417  
SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 286  
Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·Ph 261  
Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH·Ph<sub>2</sub> 263  
SiS 73  
SiS<sub>2</sub> 307  
SiTe<sub>2</sub> 319  
Si<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 108  
(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 410, 418  
(Si<sub>3</sub>AlO<sub>8</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 410, 427  
Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup> 410  
(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 410  
(Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> 410  
Si<sub>11</sub>O<sub>36</sub><sup>-</sup> 410

Sm 206  
SmI<sub>3</sub> 327

Sn (白锡) 236  
Sn (灰锡) 237  
Sn<sub>2</sub> 70  
SnAs 313  
SnBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 261  
SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 357  
SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 237  
SnCl<sub>4</sub> 110, 156  
SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 237  
SnCl<sub>2</sub><sup>-</sup> 261  
SnF<sub>4</sub> 307  
SnH 73  
SnHPO<sub>4</sub> 390  
SnI<sub>2</sub><sup>-</sup> 335  
SnO 73  
Sn(OH)Me<sub>2</sub> 263  
[Sn(OMe)Me<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 261  
Sn(OH)<sub>2</sub> 396  
SnO<sub>2</sub> 317  
(SnO<sub>2</sub>)Na<sub>2</sub>  
SnP 313  
SnS 73  
SnS<sub>2</sub> 319  
SnSe<sub>2</sub> 319

Sr 206  
SrBe<sub>13</sub> 218  
SrCO<sub>3</sub> 355  
SrC<sub>2</sub> 322  
SrCd<sub>11</sub> 216  
SrCl<sub>2</sub> 317  
SrCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 382  
SrCrF<sub>4</sub> 347  
SrCuF<sub>4</sub> 347  
SrF<sub>2</sub> 317  
SrO 73  
SrO<sub>2</sub> 322  
Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 381  
SrZn<sub>13</sub> 216  
Sr<sub>2</sub>CuF<sub>8</sub> 348

Ta 206  
TaC 226  
TaF<sub>3</sub> 325  
TaF<sub>5</sub><sup>2-</sup> 160  
TaF<sub>7</sub><sup>-</sup> 336  
TaF<sub>8</sub><sup>2-</sup> 161  
TaO<sub>2</sub> 317  
TaO<sub>2</sub>F 325  
TaS 315  
TaS<sub>2</sub> 319  
TaSe 315  
TaTe 315  
Ta<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>2+</sup> 170  
Ta<sub>2</sub>Cl<sub>14</sub> 170  
Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 341

Tb 206  
TbO<sub>2</sub> 317  
Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 495  
Tb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 495  
Tb<sub>2</sub>O<sub>11</sub> 495

Tc 206  
TcCl<sub>4</sub> 307

Tc (三方) 245  
Tc<sub>2</sub> 70

Te<sup>2+</sup> 333  
TeBr<sub>6</sub><sup>2-</sup> 335  
TeCl<sub>4</sub> 85  
TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 335  
TeF<sub>3</sub><sup>-</sup> 335  
TeF<sub>6</sub> 271  
TeH<sub>2</sub> 83  
TeO<sub>2</sub> 317

Th 206  
ThAs 313  
ThC 226  
ThCo<sub>3</sub> 217  
ThI<sub>2</sub> 319  
ThO<sub>2</sub> 317,467  
Th(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 405  
ThSb 313  
ThTe  
ThZn<sub>13</sub> 217

Ti 206  
TiBr<sub>2</sub> 319  
TiC 226  
TiCl<sub>2</sub> 319  
TiCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 152  
TiCl<sub>3</sub> 188,325  
TiCl<sub>4</sub> 157  
TiCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 335  
TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 335  
TiI<sub>2</sub> 319  
TiN 226  
Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 161  
TiOF<sub>2</sub> 325  
TiO<sub>2</sub> 317  
TiS 315  
TiSe 315  
TiSe<sub>2</sub> 319  
TiTe 315  
TiTe<sub>2</sub> 319  
Ti<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>2+</sup> 163  
Ti<sub>2</sub>O 319

Tl 206  
TlBr 313



TlCl 313  
 TlI 313  
 Tl(OH)<sub>3</sub> 396  
 Tl<sub>2</sub>AlF<sub>7</sub> 159  
 Tl<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 163,337  
 Tl<sub>2</sub>O 319  
  
 Tm 206  
 TmI<sub>3</sub> 319  
  
 U 206  
 UAs<sub>3</sub> 313  
 UB<sub>17</sub> 259  
 UBi 313  
 U(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 152  
 UF<sub>4</sub> 495  
 UF<sub>5</sub> 186  
 UF<sub>6</sub> 336  
 UF<sub>6</sub><sup>-</sup> 161  
 (UF<sub>6</sub>)Na<sub>2</sub> 348  
 (UF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> 348  
 U(NCS)<sub>2</sub><sup>-</sup> 161  
 [U(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 161  
 UO<sub>2</sub> 317,495  
 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 334  
 UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 161  
 UO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 161  
 U(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 405  
 UO<sub>3</sub> 325  
 UP 313  
 USb 313  
 U<sub>2</sub>F<sub>8</sub> 494  
 U<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Sb 307  
 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 494  
 U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 495  
 U<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 404  
  
 V 206  
 VBr<sub>3</sub> 319,327  
 VC 226  
 V(CO)<sub>5</sub>NO 146  
 V(CO)<sub>6</sub> 143  
 VCl<sub>2</sub> 319  
 VCl<sub>3</sub> 327

VCl<sub>3</sub>·2N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 158  
 VCl<sub>4</sub> 157  
 VF<sub>3</sub> 307  
 VI<sub>2</sub> 319  
 VI<sub>3</sub> 327  
 VN 226  
 VO(acac)<sub>2</sub> 158  
 VOSO<sub>4</sub> 310  
 VO<sub>2</sub><sup>-</sup> 334  
 VP 315  
 VS 315  
 VSe 315  
 VTe 315  
 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 331  
 V<sub>4</sub>O<sub>13</sub> 483  
 V<sub>10</sub>O<sub>17</sub><sup>-</sup> 338  
  
 W 206  
 WAl<sub>12</sub> 223  
 W(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 161  
 W(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> 161  
 W(CO)<sub>6</sub> 143  
 WO<sub>2</sub> 317  
 WO<sub>3</sub> 325  
 WO<sub>4</sub><sup>-</sup> 335  
 (WO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> 490  
 (WO<sub>4</sub>)Mg 490  
 (WO<sub>4</sub>)Na<sub>2</sub> 357  
 WS<sub>2</sub> 320  
 WSe<sub>2</sub> 320  
 WSi<sub>2</sub> 322  
 W<sub>2</sub>C 319  
 W<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> 162  
 W<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>+</sup> 170  
 W<sub>12</sub>PO<sub>40</sub><sup>-</sup> 341  
 W<sub>18</sub>P<sub>2</sub>O<sub>62</sub><sup>-</sup> 339  
  
 Xe 249  
 Xe-5  $\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O 185,377  
 XeF<sub>2</sub> 85,88,275  
 XeF<sub>3</sub><sup>+</sup> 275  
 XeF<sub>4</sub> 275  
 XeF<sub>5</sub><sup>+</sup> 275

$XeF_4$ , 275  
 $XeOF_4^+$  275  
 $XeOF_4$ , 275  
 $XeO_2F_2$ , 275  
 $XeO_3$ , 275  
 $XeO_4^+$  275  
 $XeO_4$ , 275  
 $Xe_2F_4^+$  276  
  
**Y** 206  
 $YBr_3$ , 327  
 $YCl_3$ , 322  
 $YCl_3$ , 307, 327  
 $(YF_4)Na$  347  
 $YI_3$ , 327  
 $YOOH$  400  
 $Y_2Al_2O_7$ , 311  
 $Y_3Fe_2(FeO_4)_2$ , 311  
  
 $YbI_2$ , 319  
 $Yb(NO_3)_2(Me_2SO)_2$ , 162  
  
 $ZnBr_2$ , 319  
 $Zn_xCd_{1-x}S$  189  
 $ZnCl_4^+$  156  
 $ZnF_2$ , 317  
 $ZnFe_2O_4$ , 358  
 $ZnI_2$ , 319

$ZnO$  181  
 $Zn(OH)_2$ , 398  
 $ZnS$  314  
 $ZnSe$  314  
 $ZnSnAs_2$ , 350  
 $ZnTe$  314  
 $ZnX_3^-$  157  
 $Zn_2(OH)_2SO_4$ , 405  
 $Zn_3(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  408  
 $Zn_3(OH)_2(CO_3)_2$ , 311, 402  
 $Zn_4(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$  311  
  
**Zr** 206  
 $ZrBr_3$ , 327  
 $ZrC$  226  
 $ZrCl_4^+$  335  
 $ZrF_4^+$  161  
 $ZrI_4$ , 188, 308, 327  
 $ZrN$  226  
 $ZrO_2$ , 467, 473  
 $Zr(OX)_4^+$  161  
 $ZrS_2$ , 319  
 $ZrSe_2$ , 319  
 $ZrSiO_4$ , 414  
 $ZrTe_2$ , 315  
 $ZrTe_3$ , 319  
 $[Zr_4(OH)_6(H_2O)_{16}]Cl_4 \cdot 12H_2O$  186, 404

# 内 容 索 引

## 二 画

- 八面体配位 125
- 八面沸石 409, 432
- 十八电子结构规则 143, 151
- 十字沸石 434
- 几率密度 7
- 力常数 114, 115, 270, 364

## 三 画

- 三中心二电子键 100
- 马氏体 227, 229
- 大隅石 417
- 刃型位错 196

## 四 画

- 水化能 137, 285
- 水合物 368
- 水合电子 376
- 水合质子 387
- 水钙沸石 434, 451
- 水碲锶石 464
- 水氯硼钙石 465
- 分子 53
- 分子对称性 77, 81
- 分子构型 53, 83
- 分子轨道理论 61
- 分子轨道对称性 74
- 分子轨道对称守恒原理 74
- 分裂能 130, 132, 135
- 方石英 412
- 方沸石 432
- 方钠石 432, 442
- 方解石 354
- 方碱沸石 432
- 中沸石 434
- 不饱和烃络合物 148
- 气体水合物 377

- 文石 354
- 反键轨道 59, 62, 131
- 五水硼钙石 464
- 六方最密堆积 202
- 毛沸石 432, 444

## 五 画

- 电子自旋 16
- 电子自旋因子 17, 35
- 电子亲和能 42, 43, 283
- 电子组态 32, 46, 135
- 电气石 416
- 电负性 43-46
- 电离能 39-42, 283
- 四水硼砂 462
- 四极矩 51
- 四面体配位 130, 156
- 四面体络合物 156
- 四氢硼烷酸盐 106
- 对称元素 79
- 对称面 79
- 对称轴 79
- 对称操作 77
- 正多面体 304, 305
- 正长石 409, 426
- 立方最密堆积 202
- 节面 9, 18
- 石英 409, 410
- 石棉 419
- 石墨 236
- 石榴石 413
- 片沸石 433, 447
- 白云母 409, 422
- 叶蜡石 423

## 六 画

- 同多酸 337, 341
- 同晶置换 191

同晶型现象 190  
 同核双原子分子 66-70  
 同素异构体 231,235  
 共价键 60,108  
 共价半径 110  
 共析混合物 228  
 共晶混合物 228  
 多电子原子 28  
 多晶型现象 191  
 多核有限离子 336,337  
 多齿配位体 122  
 光谱项 37  
 价态 47,474  
 价电子对互斥理论 83  
 价键理论 54  
 杂化轨道 90  
 杂多酸 337,341  
 成对能 134  
 成键轨道 61  
 色中心 195  
 色散能 116  
 交沸石 434  
 交换积分 57  
 异极矿 409,414  
 异核双原子分子 71-73  
 合金 211  
 纤沸石 434  
 丝光沸石 432,446  
 尖晶石 355

## 七 画

角闪石 419  
 低自旋状态 134,135  
 汤河原石 433  
 形成最多氢键原理 367  
 籽沸石 434,449  
 位错 196

## 八 画

质子亲和能  
 金红石 317  
 金菊石 235  
 金属化合物 215  
 金属固溶体 212

金属间隙化合物 211,226  
 金属原子半径 208,210  
 金属烷基化合物 103  
 金属羰基化合物 141  
 金属键 198  
 单核有限离子 333  
 单齿配位体 121  
 非键轨道 61  
 非整比化合物 189,195  
 固体离子导体 466,467  
 空间群 182  
 极限半径比 302  
 斧石 409,416  
 图图硼石 465  
 环晶石 433,447  
 8-N 规则 250  
 实际晶体 193

## 九 画

稠不纯关系 6  
 氢氧化物 395  
 氢键 360,363,390  
 点群 79,181  
 点阵 173  
 点阵参数 174  
 点阵型式 179  
 点阵能 278,282  
 络合物 121  
 前线轨道理论 74  
 径向分布图 19  
 屏蔽常数 29  
 透导力 116  
 重叠积分 57  
 结构基元 174  
 钠长石 426  
 钠沸石 415  
 钠沸石 433,449  
 钠菱沸石 432,444  
 钙十字沸石 434,450  
 钙长石 426  
 钙钛矿 352  
 钙沸石 434  
 钙霞石 432,444  
 钙长石 426

萤沸石 434,449  
钽铁矿 352  
浊沸石 434,451  
珍珠陶土 423  
钢铁 226  
奇键 268

## 十 画

原子 1  
原子化热 199  
原子轨道 7  
原子轨道界面图 26  
原子轨道轮廓图 27  
原子轨道等值线图 25  
原子单位 18  
原子簇化合物 121,162  
配位多面体 300,303  
配位场理论 124  
配位场稳定化能 136,137,156,358  
配位数 154  
缺电子化合物 95  
缺电子多中心键 95  
缺陷 189,194  
能带理论 198  
能量最低原理 31,61,134  
核磁子 50  
核磁矩 50  
钻穿效应 30  
铁素体 228  
珠光体 228  
透闪石 409  
透辉石 409,417,418,419  
高自旋状态 134,135  
高岭石 423  
钾长石 426  
钾铝石 421  
氧化态 46,253

## 十 一 画

离子化合物 278  
离子半径 290  
离子热化学半径 286  
离子键 278  
离域 $\pi$ 键 94

密堆积 203  
密置层 203  
混合价态化合物 474  
混晶体 191  
偶极矩 81,116  
硅灰石 409,417  
硅线石 409  
硅酸盐 408  
硅酸钡钛矿 409,416  
硅酸铌钇矿 414  
渗碳体 227  
斜长石 426  
斜发沸石 433  
鱼眼石 409,420  
黑柱石 415  
符山石 415  
粒硅铝锂石 433,447  
理想晶体 193  
绿柱石 409,416  
绿帘石 415

## 十 二 画

量子数 14  
奥氏体 227,229  
晶体 173  
晶体场理论 125  
晶体学点群 178,181  
晶胞 177  
晶胞参数 178  
晶系 180  
普鲁士蓝 484  
等电子原理 89  
等径圆球密堆积 199  
稀有气体化合物 48,275  
最高占据分子轨道 (HOMO) 74  
最低未占分子轨道 (LUMO) 74  
超结构 213  
硬硅钙石 418  
硬硼酸钙 464  
滑石 422  
锆英石 413  
辉沸石 433,447  
葡萄石 409,425  
氟氧磁铁矿 417

插晶沸石 432,444

### 十三画

群轨道 127  
零点能 115  
解离能 70,114  
溶热化能 284  
硼砂 460  
硼氢化合物 96  
硼钙钙石 464  
硼酸盐 452,454  
炭脱土 422,424

### 十四画

键长 70,73,108,109  
键级 70,270,364  
键型变异现象 287  
键能 70,73,108,113,277  
酸 383,385  
酸式盐 383,389  
碱 395  
碱式盐 403  
静电力 116  
锆沸石 433,447  
镁碱沸石 433,447  
磁矩 15  
磁旋比 15

### 十五画以上

螯合配位体 122  
整拉石 409,416  
榉砧石 409,413  
蔷薇辉石 417  
霞石 416  
稠系收缩现象 295  
磷石英 410  
镶嵌结构 195  
A型分子筛 438

Bohr 半径 3  
Bohr 原子模型 1  
Bohr 磁子 16,35,16  
Born-Haber 循环 278  
Coulomb 积分 57  
Coulomb 作用能 278  
Frenkel 缺陷 195  
Hund 规则 31,37,61  
Jahn-Teller 效应 140  
Laue 点群 182  
L型分子筛 432  
Madelung 常数 279,282  
P型分子筛 434  
Pauli 斥力 84  
Pauli 原理 31,61  
Pauling 规则 310  
Pauling 离子半径 292  
 $p, d, \pi$  配键 252  
Rydberg 常数 2,4  
Schönflies 记号 182  
Schottky 缺陷 195  
Schrödinger 方程 8,28  
van der Waals 引力 115,117  
van der Waals 半径 117  
X型分子筛 440  
Y型分子筛 440  
Zeeman 效应 35  
ZK-5 型分子筛 432  
ZSM-5 型分子筛 446  
 $\beta$  积分 58,61  
 $\delta$  轨道 66  
 $\delta$  键 66,164  
 $\pi$  轨道 65  
 $\pi$  键 65  
 $\pi$  键配位体 124  
 $\sigma$  轨道 63  
 $\sigma$ - $\pi$  配键 141,150  
 $\sigma$  键 63  
 $\Omega$  型分子筛 432

## 物理常数表<sup>1)</sup>

物 理 常 数	符 号	数 值
真空中的光速	$c$	$2.9979250 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$
质子电荷	$e$	$4.803250 \times 10^{-10} \text{statcoul}$
Avogadro 数	$N$	$6.022169 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
电子静止质量	$m_e$	$9.109558 \times 10^{-28} \text{g}$
质子静止质量	$m_p$	$1.672614 \times 10^{-24} \text{g}$
中子静止质量	$m_n$	$1.674920 \times 10^{-24} \text{g}$
Planck 常数	$h$	$6.626196 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}$
Faraday	$F$	$9.648670 \times 10^4 \text{c} \cdot \text{mol}^{-1}$
Bohr 半径	$a_0$	$0.52917715 \times 10^{-8} \text{cm}$
Bohr 磁子	$\beta_e$	$9.274096 \times 10^{-21} \text{erg} \cdot \text{G}^{-1}$
核磁子	$\beta_N$	$5.050951 \times 10^{-24} \text{erg} \cdot \text{G}^{-1}$
电子的 $g$ 值	$g_e$	2.002319313
质子的 $g$ 值	$g_p$	5.585691
气体常数	$R$	$8.31434 \times 10^7 \text{erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann 常数	$k$	$1.380622 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$
Rydberg 常数(核质量无穷大)	$R_\infty$	$109,737.312 \text{cm}^{-1}$

1) 本表数据主要摘自: R. C. Weast (Ed.), "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed. (1974).