

## 钨氧键价参数的研究

洪麒明 周朝晖 胡盛志\*

(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 根据键价理论中的指数方程  $s_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/B]$ , 利用晶体结构报告中不同氧化态  $n$  的 329 个 W—O 键长数据, 选取不同的  $B$  值对键价参数  $R_0$  进行了拟合, 建立了一系列  $R_0-n$  线性方程, 并进而得到与 W 氧化态无关的键价参数  $R_0 = 0.1896$  nm 和  $B = 0.028$  nm. 与文献数据比较, 本文拟合的键价参数取得了较好的键价和计算结果, 讨论了几个应用的实例.

**关键词** 键价参数, W—O 键, 氧化态, 键价和

## Study on the Bond Valence Parameters for Tungsten-oxygen Bonds

HONG, Qi-Ming ZHOU, Zhao-Hui HU, Sheng-Zhi\*

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Based on the equation  $s_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/B]$  of bond valence approach and 329 W—O bond length data in literature, linear equations of bond valence parameter  $R_0$  with oxidation state  $n$  in different  $B$  for W—O bonds were established. The new bond valence parameters  $R_0 = 0.1896$  nm and  $B = 0.028$  nm independent of  $n$  were also derived. The parameters fitted in this work were proved to be more suitable for the bond valence calculations. Applications of these parameters to some examples were illustrated.

**Keywords** bond valence parameter, W—O bond, oxidation state, bond valence sum

键价理论是从 Pauling 第二规则发展起来的, 它继承了电价规则中“原子的价将分配在原子所连诸键上”这一基本概念, 同时允许原子(正离子或负离子)所连诸键的键价作不均匀的分配, 从而弥补了 Pauling 第二规则将一个离子的电价均匀分配在所连诸键上的不足之处. 键价理论可应用于晶体结构的解释和预测以及原子(或离子)微环境的研究, 包括确定原子的种类和价态, 以及判断配位原子的类型和配位饱和度等<sup>[1,2]</sup>.

键长与作为化学键强度的一种量度的键价呈反变关系. 描述两原子  $i, j$  间的键长  $r_{ij}$  与键价  $s_{ij}$  呈反变关系的两个重要经验方程是

$$s_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/B] \quad (1)$$

$$s_{ij} = (r_{ij}/R_0)^{-N} \quad (2)$$

式中  $s_{ij}$  为  $i, j$  间的键价,  $r_{ij}$  为  $i$  与  $j$  间的键长.  $R_0, B$  和  $N$  统称为键价参数, 其中  $R_0$  是  $s_{ij} = 1$  时的单价键长,  $B$  和  $N$  决定反变曲线的斜率, 它们都是每一化学键所特有的参数, 一般根据氧化态确定的实验键长数据拟合得到.  $N$  为大于 1 的正数, 与  $N$  相比, 不同成键原子的  $B$  变化较小, 一般处在  $(0.037 \pm 0.005)$  nm 范围. 现多采用(1)式, 通常将参数  $B$  指定为一“普适”值  $0.037$  nm<sup>[3]</sup>.

理论上, 氧化态为  $|Z_i|$  的原子  $i$  形成  $j$  个键的键价和满足下式:

$$\sum s_{ij} = |Z_i| \quad (3)$$

当键价和计算值与氧化态产生较大差异时, 大致可推断该晶体结构的描述存在着某种问题. 例如, 基于键价和计算, 曾预言晶体结构报道中原指定的  $\text{Na}^+$  应改为  $\text{H}_2\text{O}$ , 并发现纂

\* E-mail: szhu@xmu.edu.cn

Received April 4, 2004; revised May 31, 2004; accepted June 28, 2004.

国家重点基础研究发展规划(No. 001CB108906)资助项目.

改键长数据人为指定的稀土  $Y^{3+}$  实际上是  $Ni^{2+}$ , 从而导致了两个化学式的双重写<sup>[4]</sup>. 又如借助<sup>1</sup>H NMR 和 ESCA 等实验手段认为—Y—Al 稀土配合物 $[(CF_3CO_2)_3YAl(C_2H_5)_2]_2 \cdot 4THF$  中 Y 的价态为 +2, 但从 Y—O 键长数据通过简单键价和计算即可确定实际价态为 +3<sup>[5]</sup>. 还有中心原子配位多面体的配位数和次级键的正确认定等等<sup>[6]</sup>. 键价和有其深厚的理论基础<sup>[7]</sup>, 是结构化学中帮助我们理解、审定和预测晶体结构的相对简单而又非常有效的方法.

长期以来, 人们对键价参数的研究存在着与氧化态相关和无关两种对立的观点和手法. 1985 年 Brown 等<sup>[3]</sup>提出与成键原子无关的“普适”参数  $B = 0.037$  nm, 使(1)式在形式上变为单参数方程便于拟合而受到广泛的重视. 不过此时  $R_0$  和氧化态相关. 然而, 有学者认为  $R_0$  和  $B$  仅与键本质即与  $i, j$  两原子有关而独立于氧化态. 这样的参数在计算键价时无需事先知道原子价态, 显然具有极大的实用价值<sup>[8]</sup>. 但是在  $B$  为“普适”常数  $0.037$  nm 时  $R_0$  是否与氧化态有关始终未有明确的结论, 是键价法发展中亟待解决的一个悬案.

在探索键价参数规律性过程中, 不久前报道了 Mo—O 键价参数  $R_0$  和  $B$  分别与氧化态存在线性相关性, 首次将  $R_0$  与氧化态有关和无关的两种完全对立的观点统一了起来<sup>[9,10]</sup>. 最近对 Fe—O, V—O 和 Cu—O 等化学键的研究也证明了这种线性关系<sup>[11]</sup>, 本文进一步探讨 W—O 键价参数  $R_0$  与 W 氧化态之间的相关性. 通过 W—O 的大量键长数据,

按不同  $B$  值对  $R_0$  进行拟合, 我们建立了  $R_0-n$  线性方程组, 成功得到与 W 氧化态无关的键价参数  $R_0 = 0.1896$  nm 和  $B = 0.028$  nm. 价键分析证明, 本文提出的键价参数比文献数据具有较好的实际应用价值.

## 1 W—O 键价参数的拟合

### 1.1 $R_0, B$ 的文献数据

表 1 归纳了 W—O 键价参数文献值. 未加说明或适用于各氧化态的参数以黑体标明.

### 1.2 W—O 键价参数的拟合

为拟合不同氧化态的 W—O 键价参数, 采用了 314 个  $W^{VI}O_k$ , 2 个  $W^VO_k$  和 13 个  $W^{IV}O_k$  配位多面体的实验键长数据. 它们大部分为六配位, 其中  $W^V-O$  的键长数据很少, 而  $W^{III}-O$  的键长数据至今未见诸报道. 利用这些源于晶体结构的实测键长数据, 分别选取  $B = 0.024, 0.027, 0.034$  和  $0.037$  nm 进行拟合. 根据式(3)计算标准偏差  $\delta$  达到最小时对应的  $R_0$  为拟合值. 式中  $m$  为拟合 W 原子总数, 拟合的结果见表 2.

$$\delta = [ \sum (n - \sum s_{ij})^2 / m ]^{1/2} \quad (3)$$

表 1 W—O 键价参数  $R_0, B$  和  $N$  (nm)

Table 1 Bond valence parameters  $R_0, B$  and  $N$  (nm) for W—O bonds

Date	Author	$W^{VI}-O$	$W^V-O$	$W^{IV}-O$	Ref
1975	Allmann	0.191 (0.0356)			[12]
1976	Brown <i>et al.</i>	0.1904 (6.0) <sup>a</sup>			[13]
1978	Zachariasen	<b>0.1898 (0.0315)</b>			[14]
1985	Domenges	0.1903 (0.0330)	0.1903 (0.0330)		[15]
1985	Brown <i>et al.</i>	0.1917 (0.037)			[3]
1991	Brese <i>et al.</i>	0.1921 (0.037)			[16]
1991	Ó Keeffe <i>et al.</i>	<b>0.1932 (0.037)</b>			[17]
1999	Tytko	0.1916 (0.041)			[18]
This work		0.1906 (0.037)	0.1881 (0.037)	0.1851 (0.037)	
		<b>0.1896 (0.028)</b>			

<sup>a</sup> 括号中的值为  $N$  值, 其余均为  $B$  值.

表 2 给定  $B$  值下不同氧化态  $n$  的  $R_0$  (nm) 拟合值

Table 2  $R_0$  (nm) fitted in different oxidation states  $n$  with selected  $B$  values

$B$	$n$	$R_0$	$\delta$
0.037	4, 5, 6	0.1851, 0.1881, 0.1906	0.074, 0.130, 0.130
0.034	4, 5, 6	0.1866, 0.1886, 0.1903	0.091, 0.147, 0.141
0.028	4, 5, 6	0.1896, 0.1894, 0.1896	0.211, 0.194, 0.176
0.027	4, 5, 6	0.1900, 0.1896, 0.1894	0.242, 0.205, 0.184
0.024	4, 5, 6	0.1914, 0.1901, 0.1889	0.356, 0.245, 0.218

以上键价和计算借助 Brown 教授提供的 VALENCE 程序完成<sup>[19]</sup>. 从表 1 和 2 不难看出,  $B = 0.037 \text{ nm}$  时  $W^{VI}-O$  的  $R_0 = 0.1906 \text{ nm}$  比 Brown 值短  $0.01 \text{ nm}$ , 而与 Allmann 值接近, 但与 O'Keeffe 估算值相差悬殊. 应当指出的是,  $B = 0.037 \text{ nm}$  的  $W^V-O$  和  $W^V-O$  键价参数是本文首次提出.

### 1.3 $R_0'-n$ 线性方程

利用表 2 给定  $B$  值下的不同  $n$  的  $R_0$  值分别进行拟合得到  $R_0-n$  线性方程组. 例如,  $B = 0.037 \text{ nm}$  时,  $R_0 = 0.00275n + 0.17418$ , 相关系数  $x^2 = 0.9973$ ;  $B = 0.034 \text{ nm}$  时,  $R_0 = 0.00185n + 0.17925$ ,  $x^2 = 0.9978$ ;  $B = 0.027 \text{ nm}$  时,  $R_0 = -0.0003n + 0.19117$ ,  $x^2 = 0.9643$ ;  $B = 0.024 \text{ nm}$  时,  $R_0 = -0.00125n + 0.19638$ ,  $x^2 = 0.9995$ . 因此, 线性相关性相当好, 见图 1.

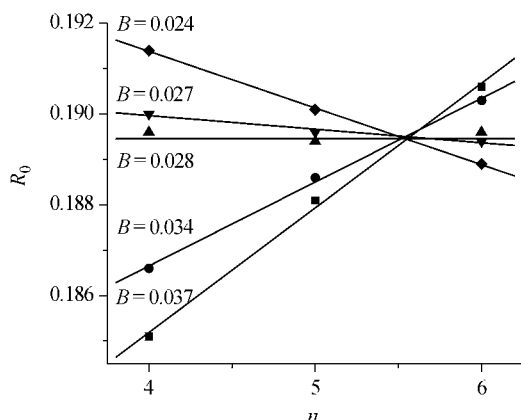


图 1 不同  $B$  值下的  $R_0-n$  线性关系

Figure 1 Linear correlation between  $R_0$  and  $n$  with selected  $B$  values

### 1.4 氧化态无关的键价参数

当  $B = 0.027 \text{ nm}$  时, 拟合直线的斜率为  $-0.0003(1)$ . 当  $B = 0.028 \text{ nm}$ , 进一步拟合得到  $R_0 = 0.1896(4) \pm 0.0001(1)$ , 此时的  $R_0/B$  可认为与  $n$  无关, 见表 2 与图 1.

现在可以得出如下重要结论: 与氧化态无关的键价参数  $R_0-n$  不过是系列线性相关中的一个特例, 即线性方程中斜率为零的一套  $R_0/B$  值. 实际上,  $R_0$  是否与氧化态有关的关键决定于参数  $B$  值的选择. 一般地说, “普适” 参数  $B =$

$0.037 \text{ nm}$  不属此特殊情况. 有些文献报道的所谓独立于氧化态而且  $B = 0.037 \text{ nm}$  的  $R_0$ , 并不是真正与氧化态无关的键价参数, 而是在  $B = 0.037 \text{ nm}$  时线性关系的一个  $R_0$  平均值, 用它计算键价极可能导致失误<sup>[11]</sup>.

表 3 为不同键价参数的标准偏差比较. 对于不同价态的  $WO_K$  键长数据, 分别应用 Brown, Zachariasen 和 Domenges 等提出的参数, 以及本文拟合的与  $n$  相关和无关的参数计算  $\sum \delta_{ij}$  及所对应的偏差, 不难看到我们所拟合的  $W^{VI}-O$  键价参数值可能是 Brown 建议的  $R_0 = 0.1917 \text{ nm}$  的一个修正. 对于与氧化态无关的参数, 一般来说不及与氧化态相关参数的键价和计算结果, 但可与 Zachariasen 参数的计算结果比较. Domenges 认为他所提出的参数对于五价和六价  $W$  均可适用, 但计算发现, 该参数并不比 Zachariasen 的参数有多大的改进. 为了节省篇幅, 表 3 中键价和计算的全部结果存编辑部以备查询.

## 2 键价分析实例

键价分析在结构化学中有其重要的地位, 现就几个化合物的计算结果进行初步讨论.

### 2.1 $H_8[H_2W_{12}O_{40}]^{4-}$ , $Fm3m$ , $a = 2.2051(5) \text{ nm}$ <sup>[20]</sup>

配合物  $H_8[H_2W_{12}O_{40}]^{4-}$  的晶体结构中曾报道存在两种类型的金属原子. 在总共十二个  $W$  原子中有九个为  $W^{VI}$ , 而另外三个为  $W^V$ . 其中  $W^{VI}$  形成三个  $W_3^{VI}O_{13}$  基团, 而  $W^V$  形成一个  $W_3^V O_{13}$  基团,  $W^{VI}$  与  $W^V$  的占有率分别为  $2/3$  和  $1/3$ , 平均氧化价态为  $5.50$ . 当用不同的键价参数进行计算并计及占有率时, 不难看出我们提出的与氧化态相关的参数计算结果最为理想, 而与氧化态无关的键价参数与 Zachariasen 参数计算结果相同(表 4).

### 2.2 $P_4W_8O_{32}$ , $P2_12_12_1$ , $a = 0.5285(2) \text{ nm}$ , $b = 0.6569(1) \text{ nm}$ , $c = 1.7351(3) \text{ nm}$ <sup>[21]</sup>

与  $H_8[H_2W_{12}O_{40}]^{4-}$  无序结构不同,  $P_4W_8O_{32}$  中有两种类型  $W$  的有序分布, 在表 5 中列出了两种类型  $W$  的  $W-O$  键长, 根据它们得到了  $W$  原子的键价和. 在此化合物中明显存在着两种不同价态的  $W$ , 说明还原电子是处于定域状态. 我们再次看到, 本文所建议的键价参数计算结果较好, 根据它们可得出明确的结论.

表 3 不同键价参数(nm)的键价和计算结果

Table 3 Bond valence sum calculations with different bond valence parameters (nm)

Parameter	$n$	$R_0$	$B$	$\delta$
Brown's	6	0.1917	0.037	0.194
Zachariasen's	4, 5, 6	<b>0.1898</b>	<b>0.0315</b>	0.282, 0.216, 0.143
Domenges's	5, 6	0.1903	0.0330	0.292, 0.130
This work ( $n$ dependent)	4, 5, 6	0.1851, 0.1881, 0.1906	0.037	0.074, 0.130, 0.130
This work ( $n$ independent)	4, 5, 6	<b>0.1896</b>	<b>0.028</b>	0.211, 0.196, 0.176

表 4  $H_8[H_2W_{12}O_{40}]^{4-}$  的键价和分析Table 4 Bond valence sum analysis for  $H_8[H_2W_{12}O_{40}]^{4-}$ 

Bond	$r_{ij}/nm$	Parameter by			This work
		Brown	Zacharisen	Domenges	$n$ -independent/dependent
$W^{VI}-O$	0.232, 0.1905, 0.197 0.1905, 0.197, 0.169	5.982	5.745	5.810	5.779/ 5.807
$W^{IV}-O$	0.188, 0.204, 0.204 0.18, 0.18, 0.213	5.846	5.542	5.628	5.506/ 4.891
$\sum S_{ij}$		5.936	5.677	5.749	5.688/ 5.502

表 5  $P_4W_8O_{32}$  的键价和计算Table 5 Bond valence sum calculations for W atoms in  $P_4W_8O_{32}$ 

Bond	$r_{ij}/nm$	Parameter by			This work
		Brown	Zacharisen	Domenges	$n$ -independent/dependent
$W(1)-O$	0.1876, 0.1876, 0.1975 0.1950, 0.1878, 0.1811	6.447	6.159	6.242	6.148/ 6.258
$W(2)-O$	0.1958, 0.1807, 0.1870 0.2029, 0.2038, 0.1933	5.794	5.450	5.549	5.373/ 5.257

### 2.3 $[(CH_3)_4N]_2H_2[ZnW_{11}SnO_{39}] \cdot 9H_2O$ , $P2_1/m$ , $a = 1.3164(3) nm$ , $b = 2.1502(4) nm$ , $c = 1.3234(3) nm$ , $\beta = 91.70(3)^\circ$ <sup>[22]</sup>

曾报道在  $[(CH_3)_4N]_2H_2[ZnW_{11}SnO_{39}] \cdot 9H_2O$  中的 W 均为 +6 价, 且其中 10 个 W 为六配位, 而 W(8) 为五配位. 但它的键价计算结果仅为 5.11, 表明结构分析可能存在某种问题.

通过原文给出的原子坐标进而对结构中各个 W—O 键长核算时又发现, 除了文中列出的 W(1)—O 键长与计算结果相符外, 其他 W 原子的配位情况与文中提到的六配位并不完全一致, 其中 W(7) 为七配位, W(10), W(11) 为八配位,

而 W(5) 只有三个 O 原子与之配位. 更为严重的问题是 Sn 为十配位而 Zn 为五配位, 见表 6.

利用本文的 W—O 参数和 Zn, Sn 的 Brown 参数<sup>[3]</sup>进行键价分析时, W 的键价与六价相差太大, Zn 与 Sn 的结果更是反常, 见表 6. 经查询剑桥晶体数据库后得知, 此结构 (Refcode PALQOI) 的空间群为  $P2_1$ , 并有多个原子的分数坐标需要更正, 但未见正式更正文章发表. 修正后有关 W—O 键价大部分趋于正常, 然而 Sn 的键价和仍为 5.04, 据此我们预测它很可能是一 W 原子, 样品实际上是二元杂多酸化合物. 上述分析证明该晶体结构报道存在比较严重的问题, 值得从头再作测定.

表 6  $[(CH_3)_4N]_2H_2[ZnW_{11}SnO_{39}] \cdot 9H_2O$  的 W—O 键长 (nm) 及键价分析Table 6 Bond length data and bond valence analysis for  $[(CH_3)_4N]_2H_2[ZnW_{11}SnO_{39}] \cdot 9H_2O$ 

Bond	$r_{ij}/nm$							$\sum s_{ij}$	
W(1)—O	0.1725	0.1816	0.2191	0.1958	0.2052	0.1797		6.21	
W(2)—O	0.2172	0.1716	0.1945	0.2010	0.1995	0.2110		5.18	
W(3)—O	0.2034	0.2225	0.1989	0.1689	0.1791	0.2035		5.82	
W(4)—O	0.1961	0.1919	0.2041	0.1792	0.1782	0.1522		8.14	
W(5)—O	0.2476	0.1844	0.1724					3.06	
W(6)—O	0.1850	0.1910	0.2159	0.1867	0.1868	0.1697		6.61	
W(7)—O	0.1829	0.1859	0.1931	0.2142	0.1816	0.1696	0.2064	7.632	
W(8)—O	0.1893	0.2177	0.1735	0.2054	0.1801	0.1981		5.865	
W(9)—O	0.2149	0.1773	0.1940	0.1839	0.1731	0.2392		6.010	
W(10)—O	0.1912	0.2218	0.1774	0.1914	0.1756	0.1730	0.1145	0.2391	21.99
W(11)—O	0.2178	0.1947	0.1900	0.1798	0.1937	0.1747	0.1338	0.2182	13.87
Zn—O	0.1885	0.1867	0.1845	0.1966	0.1700				3.443
Sn—O	0.2045	0.1950	0.1974	0.2197	0.1615	0.2217	0.2120	0.1853	10.68
	0.1471	0.2393							

### 3 结束语

本文揭示了 W—O 键价参数与氧化态间的线性相关性, 与其它 M—O (M: Mo, Fe, V 或 Cu) 键的线性关系一起, 加深了人们对键价参数的了解, 与此同时提出了与氧化态相关和独立的 W—O 键价参数, 具有重要的理论和实践意义. 应该看到, “普适”参数  $B = 0.037 \text{ nm}$  的确是适合很多化学键的一种键价参数选择, 但它并不具有唯一性. 事实证明, 我们所提出的探寻独立于氧化态键价参数的新途径已经取得了系列成果, 值得推广到更多化学键参数的研究, 以促进键价法的进一步发展.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

### References

- 1 Shao, M.-C. *Pauling Rule and Bond Valence Theory*, Higher Education Press, Beijing, **1993** (in Chinese).  
(邵美成, 鲍林规则与键价理论, 高等教育出版社, 北京, **1993**.)
- 2 Unusov, V. S. *Acta Crystallogr.* **1995**, B51, 641.
- 3 Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 244.
- 4 Ng, S. W.; Hu, S. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, 17, 1040 (in Chinese).  
(Ng S. W., 胡盛志, 物理化学学报, **2001**, 17, 1040.)
- 5 Jin, Y.-T.; Lin, Y.-H.; Jin, S.-C.; Hu, G.; Li, Z.-X.; Zhang, X.-T. *Appl. Chem.* **1989**, 6, 67 (in Chinese).  
(金鹰泰, 林永华, 金松春, 胡刚, 李振祥, 张喜田, 应用化学, **1989**, 6, 67.)
- 6 Chen, M.-D.; Hu, S.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, 18, 1104 (in Chinese).  
(陈明旦, 胡盛志, 物理化学学报, **2002**, 18, 1104.)
- 7 Mohri, F. *Acta Crystallogr.* **2003**, B59, 190 and references cited therein.
- 8 Palenik, G. J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 122.
- 9 Chen, M.-D.; Zhou, Z.-H.; Hu, S.-Z. *Chin. Sci. Bull.* **2002**, 47, 978.
- 10 Zocchi, F. *Solid State Sci.* **2002**, 4, 149.
- 11 Hu, S.-Z.; Zhou, Z.-H. *Z. Kristallogr.*, in press.
- 12 Allmann, R. *Monatsh. Chem.* **1975**, 106, 779.
- 13 Brown, I. D.; Kang, K. W. *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 1957.
- 14 Zachariasen, W. H. *J. Less-Common Met.* **1978**, 62, 1.
- 15 Domenges, B.; McGuire, N. K.; O'Keeffe, M. *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 94.
- 16 Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192.
- 17 O'Keeffe, M.; Brese, N. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3226.
- 18 Tytko, K. H.; Mehmke, J.; Kurad, D. *Chemistry Structure and Bonding* **1999**, 93, 1.
- 19 Brown, I. D. *Acta Crystallogr.* **1996**, 29, 479.
- 20 Jeannin, Y.; Launay, J. P.; Seid, S. M. A. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2933.
- 21 Girollet, J. P.; Goreaud, M.; Labbe, P.; Raveau, B. *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 2139.
- 22 Yang, Q. H.; Dai, H. C.; Liu, J. F. *Chin. J. Struct. Chem.* **1998**, 17, 31.

(A0404055 PAN, B. F.; LING, J.)