

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

导出铅(II)—卤素键价参数的一条新途径

胡盛志

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 基于精确的晶体结构数据并设定 $B=0.037\text{ nm}$ 以拟合经验参数 R_0 是通常采用的键价参数推导方法. 与此相反, 作者提出从分子气相电子衍射的键长设定经验参数 R_0 , 然后从晶体结构数据拟合经验参数 B . 以 Pb(II) —卤素键为例, PbX_2 气相电子衍射 $\text{Pb}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 键长分别为 $0.2036, 0.2447, 0.2598$ 和 0.2804 nm , 经拟合到最佳 B 值分别为 $0.0382, 0.040, 0.040, 0.0386\text{ nm}$, 与普适参数 B 值 0.037 nm 有一定的差距. 所提出的键价参数不仅得到比较理想的键价值和计算结果, 而且保留了键价参数 R_0 作为单价键长明确的物理意义.

关键词: 键价参数; 单价键长; 电子衍射; 铅(II)卤化物

中图分类号: O641

A New Approach to Bond Valence Parameters for Pb(II) —halide Bonds

HU Sheng-Zhi

(Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: The values of bond valence parameters R_0 for the bonds of main group metal halides are usually obtained by systematic analysis of the crystal structure data by assuming $B=0.037\text{ nm}$. In this work, conversely, the values of B were proposed to be fitted with crystal structure data on assuming the values of R_0 equal to the bond lengths of r_g accurately determined by gaseous electron diffraction. As an example, the new sets of R_0/B for the Pb(II) — X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bonds were obtained and fitted as $0.2036/0.0382, 0.2447/0.040, 0.2598/0.040,$ and $0.2804/0.0386$, respectively. Compared with the values of $R_0=0.203, 0.253, 0.264,$ and 0.278 nm based on $B=0.037\text{ nm}$ for Pb(II) — X bonds reported in the literature, these new parameters were not only accurate and reliable for bond valence calculations, but also revealed the physical meaning inherent in every R_0 as unit valence bond length.

Key Words: Bond valence parameter; Bond length of unit valence; Electron diffraction; Pb(II) dihalide

当今键价计算多采用指数方程, 它将两原子 i 和 j 之间的键价 s_{ij} 与实测键距 r_{ij} 借助两个经验的键价参数 R_0 和 B 联系起来:

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

氧化态为 $|Z_i|$ 的中心原子 i 形成多个键时

$$\sum_j s_{ij}=|Z_i| \quad (2)$$

公式(2)即“键价和规则”, 是键价理论的基础, 其成功应用基于两个可靠的经验键价参数. R_0 是 $s_{ij}=1$ 时的“单价键长”, 它与衡量化学键软度的参数 B 系根据氧化态确定的晶体结构精确键长数据拟合得到^[1].

迄今为止, 按原(离)子半径加和计算 R_0 并未获得具有实用价值的结果^[2], 是否有可能从实验直接测定 R_0 是有待回答的问题.

考虑到利用晶体结构的数据同时拟合两个键价参数 R_0 和 B 的困难, Brown 等^[3]巧妙地提出一个适用于各种类型化学键的“普适参数” B , $B=0.037\text{ nm}$, 从而在形式上使(1)式简化为一单参数方程, 极大地促进了键价参数 R_0 的数据拟合和键价方法的推广应用. 最近汇总的与氧化态相关和独立于氧化态的键价参数对(R_0/B)已达千余之多, 可在互联网上免费查询^[4].

Received: December 7, 2006; Revised: March 2, 2007; Published on Web: April 21, 2007.

* Corresponding author. Email: szhu@xmu.edu.cn.

近年来, 除根据我国积累的稀土化合物晶体结构数据对稀土—氧键价参数 R_0 ($B=0.037$ nm) 进行修订外^[5], 我们还对 $B=0.037$ nm 是否同时适用于不同的氧化态以拟合 R_0 的问题进行了质疑^[6]. 以 Mo—O 键为例, 令 n 表示 Mo 的氧化态, 在 $B=0.037$ nm 时 R_0 与 n 有如下线性关系:

$$R_0 = 0.0022n + 0.1768 \quad (3)$$

而与氧化态 n 无关的 $R_0=0.1880$ nm, 此时所对应的 $B=0.030$ nm. 它们是不同的 B 设置值下的 R_0 - n 直线方程组中斜率为零的一个特例, 从而明确地回答了键价参数 R_0 和普适参数 B 不能同时适用于不同氧化态这一原则性问题. 突破 $B=0.037$ nm 为普适常数的观点, R_0 的选择就出现多种的可能性, 但与此同时也增加了参数拟合的复杂性. 本文的中心思想是, 作为单价键长的 R_0 有可能从实验直接测定. 假如在固定 R_0 的前提下基于精确的晶体结构数据再拟合 B , 这无疑将提供一种键价参数拟合的新途径.

高挥发性的主族金属卤化物气相电子衍射实验所积累的大量精确键长数据为上述设想的实现提供了可能. 以 PbF_2 为例, 传统方法拟合的 Pb — F 键价参数为 $R_0=0.203$ nm, $B=0.037$ nm^[7]. PbF_2 单体分子的气相电子衍射键长为 0.2036 或 0.2041 nm^[8], 与 0.203 nm 非常接近, 但是它们的精度高且作为单价键长的物理意义非常明确. 本文将从 $Pb(II)$ 卤化物的气相电子衍射键长出发, 拟合出一套新的 $Pb(II)$ -卤素键价参数 B , 以实例说明这一与传统拟合键价参数不同的新路线.

1 键价参数拟合

1.1 原始数据

用于键价参数拟合的气相电子衍射数据必须满足样品的单体率为 100% 的首要条件. 其次, 在气相电子衍射所得到的键长数据中, 原子核在热平衡下的平均距离 r_g 最为重要, 它们可以作为单价键长的首选. 但是这个原子核间距并非总是可以得到的, 在一般文献中经常报道的是与 r_a 稍有不同的平均核

间距 r_g , 且一系列主族金属卤化物的 r_g 值^[9] 与现有的基于 $B=0.037$ nm 的 R_0 值^[4] 极为近似, 参见表 1.

与其它卤化物不同, $SbCl_5$ 分子呈三方双锥构型, 五个键并非等长. 赤道平面三个键长为 $0.2277(5)$ nm, 轴向的两键稍长一些, 为 $0.2338(7)$ nm, 但平均键长 0.2301 nm 与 R_0 文献值 0.230 nm 相近. 这些数据表明, 以 r_g 作为单价键长 R_0 进行 B 值的拟合具有可靠的实验基础.

1.2 参数拟合

设 $R_0=r_g$, 此时式 1) 在形式上也变成单参数方程. 选用 ICSD 晶体结构数据并结合传统拟合方法^[6] 拟合出 B 值. 在选用的晶体结构中, $Pb(II)$ 原子的配位数 (CN) 由 Pb 和卤素的范德华半径^[9] 之和作为配位键长上限, 所有计算通过 VALENCE 程序^[10] 完成. 对于 PbX_2 ($X=F, Cl, Br, I$), Pb — X 键的 r_g 值分别为 0.2036 , 0.2447 , 0.2598 和 0.2804 nm^[9], 而传统方法导出的 R_0 值 ($B=0.037$ nm) 分别为 0.203 , 0.253 , 0.264 和 0.278 nm^[4]. 表 2 分别列出了各个 Pb — X 键利用传统方法拟合的键价参数 ($R_0/0.37$)、 r_g 在 0.037 及本文拟合的 B 值计算得到的键价和 Σs_i 值, 即利用 $R_0/0.037$, $r_g/0.037$ 和 r_g/B 分别计算键价和 Σs_i 的结果.

2 结果与讨论

(1) 经由气体电子衍生的键长 r_g 拟合得到 PbX_2 ($X = F, \dots, I$) 最佳 B 值分别为 0.0382 、 0.040 、 0.040 、 0.0386 nm. 新的键价参数 B 值与普适参数 0.037 nm 有一定的差距, 落在 0.038 - 0.040 nm 的范围内.

(2) 基于 PbX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) 分子气相电子衍射键长结合晶体结构数据拟合的新键价参数得到比较接近期望值的键价和 (Σs_i) 计算结果. 对 Pb^{2+} , Σs_i 期望值是 2.00 . 并且新键价参数具有明确的物理意义.

(3) 对于其它挥发性的主族金属卤化物而言, 相信也可采用相同路线建立新的可靠键价参数, 但其前提条件是必须要有分子的纯单体气相电子衍射和足够多的精确晶体结构键长数据.

表 1 一些主族金属卤化物分子的 r_g 与 R_0 ($B=0.037$ nm) 值
Table 1 Data of r_g and R_0 ($B=0.037$ nm) for certain main group metal halides

Compound bond	PbF_2 Pb—F	BiF_3 Bi—F	$GaBr_3$ Ga—Br	GaI_3 Ga—I	SbF_3 Sb—F	SbI_3 Sb—I	$SnCl_4$ Sn—Cl	$SbCl_5$ Sb—Cl
r_g /nm ^[9]	0.2036(3) 0.2041(3)	0.1987(4)	0.2249(5)	0.2458(5)	0.1880(4)	0.2721(5)	0.2281(4)	0.2277(5) 0.2338(7)
R_0 /nm ^[4]	0.203	0.199	0.224	0.245	0.1883	0.272	0.2276	0.230

r_g : average distance of atomic nucleus

表 2 Pb(II)—X(X=F, Cl, Br, I)键价和分析
Table 2 Bond valence sum analysis for Pb—X (X = F, Cl, Br, I) bonds

	ICSD code	Compound	CN	$0.203(R_0)/0.037$	$0.2036(r_0)/0.037$	$0.2036(r_0)/0.0382(B)$
(1) Pb—F						
	60372	PbF ₂	8	1.88	1.91	1.98
	41178	PbAsF ₇	12	1.88	1.91	1.99
	85721	Pb ₂ ZrF ₈	11	1.94	1.97	2.03
			11	2.01	2.05	2.13
	67958	Pb ₃ Fe ₂ F ₁₂	11	1.82	1.86	1.93
			12	2.00	2.03	2.11
			10	1.93	1.96	2.03
	74861	Pb ₃ Al ₂ F ₁₂	12	1.88	1.91	1.98
			12	1.92	1.95	2.03
			9	1.89	1.93	2.00
	80105	Pb ₅ Al ₃ F ₁₉ (I4/m)	11	1.74	1.77	1.86
			11	1.98	2.01	2.09
			12	1.77	1.80	1.88
	281374	Pb ₅ Al ₃ F ₁₉ (I-1)	10	1.88	1.91	1.98
			11	1.75	1.78	1.85
			10	2.02	2.05	2.13
			11	1.98	2.01	2.09
			11	1.68	1.71	1.76
	78870	Pb ₇ Fe ₇ F ₃₄	10	1.84	1.87	1.95
			12	1.74	1.77	1.84
			10	1.88	1.92	1.99
	79073	Pb ₈ Fe ₃ F ₂₄ (C-1)	10	1.88	1.91	1.99
			11	1.88	1.92	1.99
			11	1.99	2.02	2.10
	88258	Pb ₈ Fe ₃ F ₂₄ (C-1)	9	1.99	2.03	2.10
			10	1.86	1.89	1.97
			11	1.87	1.90	1.98
			11	1.98	2.01	2.09
			9	1.94	1.97	2.04
	Mean			1.89(9)	1.92(9)	2.00(9)
(2) Pb—Cl				$0.253(R_0)/0.037$	$0.2447(r_0)/0.037$	$0.2447(r_0)/0.040(B)$
	27736	PbCl ₂	9	2.24	1.79	2.00
	36572	PbMo ₆ Cl ₁₄	6	2.36	1.88	2.05
	41382	PbCs ₃ Cl ₆ (R3c)	6	2.30	1.84	2.01
	62351	PbCs ₃ Cl ₆ (B112/b)	6	2.30	1.84	2.01
	78873	Pb ₂ PdCl ₆	9	2.24	1.79	2.00
	Mean			2.29(5)	1.83(4)	2.01(2)
(3) Pb—Br				$0.264(R_0)/0.037$	$0.2598(r_0)/0.037$	$0.2598(r_0)/0.040(B)$
	202134	PbBr ₂	9	2.01	1.79	2.00
	15594	Pb ₇ Tl ₃ Br ₅	7	1.98	1.76	1.95
	65300	PbRb ₄ Br ₆	6	2.24	2.00	2.17
	78874	Pb ₂ PdBr ₆	8	2.07	1.84	2.04
	300100	Pb ₂ AgBr ₅	8	1.97	1.76	1.96
	Mean			2.05(11)	1.83(10)	2.02(9)
(4) Pb—I				$0.278(R_0)/0.037$	$0.2804(r_0)/0.037$	$0.2804(r_0)/0.0386(B)$
	688194	PbI ₂	6	1.79	1.91	2.00
	1199	PbTlI ₃	6	1.89	2.02	2.11
	6067	PbRbI ₃	6	1.86	1.98	2.07
	85309(86859)	PbTI ₃	7	1.56	1.67	1.76
	100069	PbTI ₄	6	1.82	1.95	2.04
	Mean			1.78(13)	1.91(14)	2.00(14)

CN: coordination number

(4) 由于过渡金属卤化物的气相电子衍射大多在 1000 K 以上温度进行, 能否利用本方法成功导出键价参数尚有待于进一步的研究.

(5) 突破单纯利用晶体结构数据拟合键价参数是值得注意的新动向. 如 Sidey^[11] 用 BiBr₃ 气体电子衍射的 r_a 数据导出了新的 Bi—Br 键价参数, 甚至还有利用溶液 EXAFS 键长数据拟合出 Tc—O 键的键价参数^[12].

致谢: 作者对匈牙利科学院结构化学研究组和布达佩斯 Eötvös 大学 M. Hargittai 教授提供气相电子衍射数据和极为有益的讨论表示衷心的感谢.

References

- 1 Brown, I. D. The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model. IUCr monograph on crystallography 12. Oxford: Oxford University Press, 2002: 224
- 2 O Keeffe, M.; Brese, N. E. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 3226
- 3 Brown, I. D.; Altermatte, D. Acta Cryst., 1985, B41: 244
- 4 Brown, I. D. www.ccp14.ac.uk/ccp/web.mirrors/i.d.brown/bond_valence.parm/
- 5 Chen, M. D.; Hu, S. Z. Acta Phys. -Chim. Sin., 2002, 18(12): 1104 [陈明旦, 胡盛志. 物理化学学报, 2002, 18(12): 1104]
- 6 (a) Chen, M. D.; Zhou, Z. H.; Hu, S. Z. Chin. Sci. Bull., 2002, 47(12): 978 [陈明旦, 周朝晖, 胡盛志. 科学通报, 2002, 47(5): 349]
(b) Hong, Q. M.; Zhou, Z. H.; Hu, S. Z. Acta Chim. Sin., 2004, 62(18): 1733 [洪麒明, 周朝晖, 胡盛志. 化学学报, 2004, 62(18): 1733];
(c) Hu, S. Z.; Zhou, Z. H. Z. Kristallogr., 2004, 219: 614
- 7 Brese, N. E.; O Keeffe, M. Acta Cryst., 1991, B47: 192
- 8 Hargittai, M. Chem. Rev., 2000, 100: 2233
- 9 Hu, S. Z.; Zhou, Z. H.; Tsai, K. R. Acta Phys. -Chim. Sin., 2003, 19(11): 1073 [胡盛志, 周朝晖, 蔡启瑞. 物理化学学报, 2003, 19(11): 1073]
- 10 Brown, I. D. J. Appl. Cryst., 1996, 29: 479
- 11 Sidey, V. Acta Cryst., 2006, B62: 949
- 12 Wester, D. W.; Hess, N. J. Inorg. Chim. Acta, 2005, 358(4): 856