

电离势 电子亲和势 电负性 与酸碱软硬度

张 津

摘 要 本文用Lewis酸的平均电离势对其电负性作图;用Lewis碱的第一电子亲和势对其电负性作图,得出分类软酸、硬酸和软碱、硬碱的两个方程:

$$H_A = \Sigma I_n / n - 3.1x + 2.6 \quad (1)$$

$$H_B = A + 3.51x - 7.24 \quad (2)$$

运用(1)式计算了113种酸的硬度值,用(2)式计算了59种碱的硬度值。突破了复杂酸碱的标度问题。结果与Dearson根据实验所总结的分类一致,与Ahrland和Klopman结果相比较大致呈线性关系。

关键词 电离势 电子亲和势 电负性 Lewis酸 Lewis碱 硬度标度

0 序言

酸碱的分类始于1958年Ahrland对络合物稳定度的研究。1963年, Pearson在 Lewis酸碱理论总结的基础上提出了软硬酸碱的概念,从络合物稳定度、反应动力学和热化学等方面入手,将Lewis酸碱分为三类:硬、交界和软,并总结出了“硬亲硬,软亲软,软硬交界就不管”的原则(SHAB)。此原则在化合物的稳定性、溶度、氧化电位、类聚现象、异性双基配体、加合反应热、取代反应速度、固氮等方面得到了极广泛的应用。Pearson最初对酸和碱的分类法只是实验的归纳与总结,没有提出定量或半定量的量度标准。近三十年来,人们从不同的角度进行了探讨,发现了一些规律,但目前仍没有建立起普遍公认的定量方法。

1 标度进展概述

Yingst等人^[1]利用得自Edwards方程 $\lg k/k_0 = \alpha E_n + \beta H$ 中的 $|\alpha/\beta|$ 值作为确定金属离子酸硬度标。酸硬度随 $|\alpha/\beta|$ 值下降而增加。但 α/β 的物理意义不明确,该法只适用于水溶液中金属离子酸的标度,在仅得到的17个金属离子酸的数据中,例外的也不少。Misono^[2]从离子形成反馈键的能力出发,以金属的电离势、离子半径、电荷数为参数提出如下式子: $y = \sqrt{nr_1} \cdot 10 I_n / I_{n+1}$,并计算了30种金属离子酸的软度 y 值。提出 $y < 2.8$ 为硬酸; $2.8 < y < 3.2$ 为中间酸; $y < 3.2$ 为软酸。不符合事实的也不少。Ahrland^[3]从离子在水溶液中形成反应着手,提出酸碱的软硬度可用该反应的当量焓($\Delta H/n$)来表示。规定 σ_A 正值小的为硬酸,正值大的为软酸; σ_B 负值高的为硬碱,负值小的为软碱。方法简单且有意义,所得结果例外较少。Klopman^[4]根据量子力学的前沿分子轨道微扰理论,提出酸碱的软硬度可由前沿轨道能量减去溶剂化能量的 E_n^* 和 E_m^* 表示。计算了25种酸的硬度值 E_n^* 和9种碱的软度值 E_m^* ,该法把酸碱的软硬度和轨道电负性、轨道能量视为前沿轨道的同一参量,理论基础好。但计算所需参

表1 酸的硬度标度值

Lewis酸	$\Sigma I_n/n$	x	H _A		Lewis酸	$\Sigma I_n/n$	x	H _A
Mn ⁷⁺	56.37	2.5	6.02		Dy ³⁺	13.47	1.2	1.57
I ⁷⁺	53.23	2.5	5.50		Lu ³⁺	13.43	1.2	1.57
Cl ⁷⁺	58.41	3.0	4.98		Sm ³⁺	13.37	1.2	1.55
Cr ⁶⁺	43.86	2.2	4.55		Sc ³⁺	14.70	1.30	1.51
Bi ⁵⁺	30.17	1.6	3.67		Al ³⁺	17.76	1.5	1.50
Se ⁶⁺	42.45	2.4	3.65		Tb ³⁺	13.09	1.2	1.50
Te ⁶⁺	37.07	2.1	3.50		Y ³⁺	13.05	1.2	1.49
V ⁵⁺	32.52	1.9	3.22		N ³⁺	30.53	2.33	1.48
As ⁵⁺	33.91	2.0	3.18		Gd ³⁺	12.94	1.2	1.47
Ce ⁴⁺	18.32	1.1	2.85		Pm ³⁺	12.92	1.2	1.46
Nb ⁵⁺	27.02	1.7	2.73		Nd ³⁺	12.77	1.2	1.43
Mo ⁶⁺	37.67	2.1	3.62		In ³⁺	17.06	1.5	1.36
I ⁵⁺	37.12	2.5	2.27		Ra ²⁺	7.71	0.9	1.35
C ⁴⁺	37.00	2.5	2.25		Ba ²⁺	7.61	0.9	1.33
Ge ⁴⁺	25.94	1.8	2.21		Ca ²⁺	8.99	1.0	1.30
Ti ⁴⁺	22.79	1.6	2.20		Cr ³⁺	18.08	1.6	1.27
Si ⁴⁺	25.78	1.8	2.18		Re ⁴⁺	21.17	1.8	1.25
Hf ⁴⁺	19.55	1.4	2.17		Co ³⁺	19.47	(1.7)	1.22
Sb ⁵⁺	30.12	2.1	2.11		Cl ⁵⁺	39.53	3.0	1.21
Yb ³⁺	14.49	1.1	2.09		Cs ⁺	3.89	0.7	1.21
Tm ³⁺	13.79	1.1	1.95		Sr ²⁺	8.36	1.0	1.17
Pb ⁴⁺	24.18	1.8	1.86		B ³⁺	23.79	2.0	1.16
Zr ⁴⁺	19.33	1.5	1.82		Mg ²⁺	11.34	1.2	1.15
Ga ³⁺	19.07	1.5	1.76		Rb ⁺	4.18	0.8	0.97
Mn ³⁺	18.91	1.5	1.73		K ⁺	4.34	0.8	0.99
Pr ³⁺	12.53	1.1	1.70		U ²⁺	10.39	1.22	0.90
Sn ⁴⁺	23.30	1.8	1.68		Na ⁺	5.14	0.9	0.84
Eu ³⁺	13.94	1.2	1.67		Ti ³⁺	15.96	1.6	0.83
V ³⁺	16.90	1.4	1.64		Be ²⁺	13.77	1.47	0.80
Ce ³⁺	12.17	1.1	1.62		Li ⁺	5.39	0.95	0.74
Er ³⁺	13.59	1.2	1.60		Fe ³⁺	18.23	1.8	0.67
Ho ³⁺	13.55	1.2	1.59		Cr ³⁺	11.63	1.4	0.58
La ³⁺	11.94	1.1	1.58		Mn ²⁺	11.54	1.4	0.57
Th ⁴⁺	16.60	1.4	1.58		Pd ³⁺	20.23	2.0	0.45

续表1 酸的硬度标度值

Lewis酸	$\Sigma I_n/n$	x	H_A		Lewis碱	$\Sigma I_n/n$	x	H_A
As ³⁺	18.93	1.75	0.96		Cu ⁺	7.73	1.8	-1.43
Tl ³⁺	18.79	1.9	0.47		Ag ⁺	7.58	1.8	-1.46
Os ²⁺	12.85	(1.52)	0.46		Hg ⁺	10.44	(2.0)	-1.51
Zn ²⁺	13.68	1.6	0.38		Au ³⁺	14.86	(2.3)	-1.56
Sb ²⁺	16.82	1.8	0.38		H ₂ Te	9.14	2.1	-2.08
Ru ²⁺	12.07	(1.5)	0.36		H ₂ Se	9.88	2.2	-2.24
Bi ³⁺	16.51	1.8	0.32		CH ₂	11.11	2.29	-2.28
Te ⁴⁺	23.25	(2.5)	0.12		HCN	13.92	2.51	-2.40
Cd ²⁺	12.95	(1.7)	-0.08		H ₂ S	9.29	2.23	-2.46
Ru ³⁺	17.53	(2.0)	-0.09		H ₂ O	12.60	2.49	-2.60
Pb ²⁺	11.22	(1.6)	-0.12		Au ⁺	9.23	2.3	-2.68
Rh ³⁺	18.87	(2.1)	-0.14		I ⁺	10.45	2.5	-3.06
Co ²⁺	12.46	(1.7)	-0.18		CS ₂	10.09	2.5	-3.13
Fe ²⁺	12.03	1.7	-0.26		HO ⁺	13.19	2.75	-3.29
Ni ²⁺	12.90	1.8	-0.40		N ₂	15.59	3.0	-3.58
Sn ²⁺	10.99	1.7	-0.47		Br ⁺	11.81	2.8	-3.72
Cu ²⁺	14.01	(1.9)	-0.49		OCS	11.18	2.8	-3.84
Hg ²⁺	14.60	2.0	-0.68		Cl ₂	11.49	3.0	-4.40
Pd ²⁺	13.89	(2.0)	-0.82		N ₂ O	9.78	3.16	-5.24
Tl ⁺	6.11	1.5	-0.83		O ₃	12.81	3.5	-5.69
In ⁺	5.79	(1.5)	-0.89		NO ₂	9.78	3.32	-5.74
Pt ²⁺	13.78	2.1	-1.15		O ₂	12.08	3.5	-5.83
Ir ²⁺	13.05	2.1	-1.30					

数太多,且不易确定,缺乏直观性,使用范围受到限制。Parr, Pearson^[5], Berkowitz^[6]等人以密度泛函理论为基础,提出了酸碱的绝对硬度和定域硬度的概念,并给出了计算方程,物理意义明确,理论基础好。但目前只适用于基态,对于激发态下的计算问题未能解决。

国内在定量标度方面也做了不少工作。刘郁涛^[7]根据酸和碱相互作用的三个方面 ①静电作用(包括离子极化效应), ②形成 σ 键和 π -键, ③形成 π -反馈键,用离子势 $|z|/r$ 对电负性 x 作图法找出分类软硬酸碱的两个方程: $f = |z|/r - 3.0x + 2.2$; $\varphi \approx |z|/r - 6.25x + 17.0$ 。并认为 $f > 0.5$ 为硬酸, $f < |0.5|$ 为交界酸, $f < -0.5$ 为软酸; $\varphi > 0$ 为软碱, $\varphi = 0$ 为交界碱, $\varphi < 0$ 为硬碱,计算了13种简单离子碱 φ 值和106种阳离子酸的 f 值。戴安邦从酸碱加合物的成键类型(离子型和共价型)出发,用平均电离势 $\Sigma I_n/n$ 表征 n 价正离子形成离子键的势能,用平

表2 碱的硬度标度值

Lewis碱	A	x	H _B	Lewis碱	A	x	H _B
SF ₆ ⁻	-0.45	3.73	5.40	C ² H ⁵ ⁻	-0.89	2.30	-0.05
O ₂ ⁻	-0.46	3.5	4.59	Br ⁻	-3.363	3.0	-0.07
SF ₅ ⁻	-1.49	3.79	4.58	SeCN ⁻	-2.64	2.73	-0.30
CF ₃ O ⁻	-1.35	3.63	4.15	P ⁻	-0.77	2.19	-0.32
F ⁻	-3.448	4.1	3.70	CH ₃ ⁻	-1.08	2.28	-0.32
O ²⁻	-1.466	3.5	3.58	NO ⁻	-0.91	2.2	-0.43
CF ₃ ⁻	-1.86	3.56	3.40	B ⁻	-0.24	2.0	-0.46
N ³⁻	0.0	3.0	3.29	CH ₃ S ⁻	-1.32	2.3	-0.48
WF ₆ ⁻	-2.74	3.71	3.04	S ²⁻	-2.07	2.5	-0.53
BF ₃ ⁻	-2.64	3.43	2.16	Tl ⁻	-0.5	2.04	-0.58
CCl ₃ ⁻	-1.21	3.0	2.08	H ⁻	-0.747	2.1	-0.62
SF ₅ ⁻	-3.66	3.68	2.02	CN ⁻	-3.16	2.78	-0.64
OH ⁻	-1.82	3.08	1.75	P ³⁻	-0.77	2.1	-0.64
UF ₆ ⁻	-2.90	3.38	1.73	氟醌 ⁻	-2.26	2.52	-0.66
NO ₂ ⁻	-2.26	3.20	1.73	四氟烯 ⁻	-2.88	2.69	-0.68
NH ⁻	-0.22	2.60	1.67	C ₆ H ₅ ⁻	-2.18	2.46	-0.78
SiF ₃ ⁻	-3.38	3.31	1.00	Se ²⁻	-2.02	2.4	-0.83
CH ₃ O ⁻	-0.37	2.45	0.99	I ⁻	-3.063 (2.66)		-0.97
CH ⁻	-0.38	2.34	0.60	氯醌 ⁻	-2.39	2.46	-1.00
Be ⁻	2.5	1.46	0.39	As ³⁻	-0.80	2.0	-1.02
Cl ⁻	-3.612	3.2	0.38	SH ⁻	-2.19	2.38	-1.08
C ⁻	-1.27	2.5	0.27	PH ₂ ⁻	-1.60	2.2	-1.12
NH ₂ ⁻	-1.12	2.45	0.24	C ₂ ⁻	-3.10	2.6	-1.21
对苯醌 ⁻	-1.34	2.5	0.20	SiH ⁻	-1.47	2.0	-1.69
Cu ⁻	1.27	1.75	0.17	Te ²⁻	-1.90	2.1	-1.77
N ₃ ⁻	-3.32	3.04	0.11	Si ⁻	-1.24	1.9	-1.81
C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻	-0.9	2.34	0.08	Sb ³⁻	-1.05	1.8	-1.97
C ₃ ⁻	-1.82	2.6	0.07	Al ⁻	-0.46	1.61	-2.05
C ₆ H ₅ NH ⁻	-1.54	2.51	0.03				
(C ₆ H ₅) ₂ N ⁻	-1.18	2.4	0.01				
SCN ⁻	-2.17	2.68	0.00				

均电子亲和势 $\Sigma A_n/n$ 表征n价负离子形成离子键的势能,用原子势 Z^*/r_c 表征正或负离子形成共价键的势能。利用作图法也得到两个方程 $\eta_A = \Sigma I_n/n - 2.5Z^*/r_c - 1$; $\eta_B = \Sigma A_n/n - 5.68Z^*/r_c + 30.39$ 。计算了23种碱的 η_B 值,多种酸的 η_A 值。并将酸碱的相亲度与络合物的稳定常数

联系起来, 收到好的效果。最近, 李现堂^[9]利用卤化物中化学键的稳定度 $S_{AB}=E_{AB}/(r_{AB}|x_A-x_B|)$, 将52种简单阳离子酸分为三类, 并暂定为氟化物和碘化物的键稳定度差 $\Delta S > 10$ 为硬酸, $\Delta S > |10|$ 为交界酸, $\Delta S < -10$ 为软酸, 例外的较少。

2 新标度方法的建立

比较以上各法, 前沿分子轨道微扰理论和密度泛函理论有较好的理论基础, 但计算繁琐不便广泛应用。键参数法物理意义简单, 参数易得, 往往得到好的结果, 但与众多的Lewis酸碱数目相比较, 仍显得标度数目少, 且只能标度简单的离子酸碱, 尚需进一步改进。实践与理论已证明了酸碱的软硬性是酸碱自身固有的性质, 这种性质是通过酸碱络合反应表现出来的。周知, 络合物分子中不存在纯粹的离子键, 进而推知任意一种酸或碱都具有软硬二重性。对于Lewis酸, 硬的一面表现在电荷数高低和核对外层电子的引力大小方面(H^+ 例外), 用平均电离势($\Sigma I_A/n$)表征; 软的一面表现为有极化性, 用离子电负性(x)表征。对于Lewis碱, 硬的一面表现在极化性高低方面, 用原子(或分子)电负性表征(x); 软的一面表现在体积大小和核对外层电子抓得松紧方面, 用第一电子亲合势表征(A)。我们用所能找到的Pearson分类软硬酸碱的相应数据 $\Sigma I_A/n$ 对 x 作图, A 对 x 作图, 限于篇幅图略。发现在Pearson分类的硬酸(或碱)和软酸(或碱)之间, 有一条明显的分界线。硬酸集中在分界线左上方; 软酸集中在分界线右下方; 交界酸大都位于分界线附近。硬碱集中在分界线右上方; 软碱集中在分界线左下方; 交界位于分界线附近。由此得出分类软硬酸碱的两个方程:

$$H_A = \Sigma I_A/n - 3.1x + 2.6 \quad (1)$$

$$H_B = A + 2.51x - 7.24 \quad (2)$$

其中 $\Sigma I_A/n$ 为酸的平均电离势; x 为离子或基团的电负性; A 为碱的第一电子亲和势(取负值)。

数据使用与说明: 简单离子酸的电离势取自文献^[10], 双原子或多原子分子的电离势、电子亲合势取自文献^[11], 单位为eV; 简单阳离子的电负性采用Gordy值^[11], 部分阳离子和全部阴离子的电负性用原子电负性代替, 并将阳离子的 x 值加括号注明; 基团或分子电负性取自文献^[12]李朝恩值, 部分 x 值采用逐级均分法自行计算。我们用现有的 I_A 、 x 、 A 值计算了113种酸的 H_A 值(见表1第3行), 59种碱的 H_B 值(见表2第3行)。

3 结果分析

本结果与Pearson归纳实验数据所划分的软硬酸碱比较之后, 我们认为 $H_A > 0.5$ 者为硬酸, $H_A < |0.5|$ 者为交界酸, $H_A < -0.5$ 者为软酸; $H_B > 0.2$ 者为硬碱, $H_B < |0.2|$ 者为交界碱, $H_B < -0.2$ 者为软碱。例外者很少。由此, 我们可将(1)(2)式定义的 H 叫做软硬酸碱的硬度标度。判断一种酸或碱的软硬度时, 只需将 I , A , x 数值代入相应的方程, 求出 H_A 或 H_B 进行比较就可以了。

本文结果 H_A 、 H_B 与相应Ahrland的 σ_A 和 σ_B 值, klopman的 E_A^* 和 E_B^* 进行比较。限于篇幅以上数据不再摘录见文献^[7]表1, 文献^[13]表14、表15。给出了 $H_A \sim \sigma_A$, $H_A \sim E_A^*$ 和 $H_B \sim \sigma_B$, $H_B \sim E_B^*$ 的关系图(见图1, 2, 3, 4)。由图可以看出除个别数据偏差较大外, 大部分数据呈大致的线性关系。之所以能与上述实验值或计算值较好地吻合, 是因为本标度方法建立在酸或碱自身最根本的属性上。电负性 x , 电离势 I_A 和电子亲合势 A 基本上反映

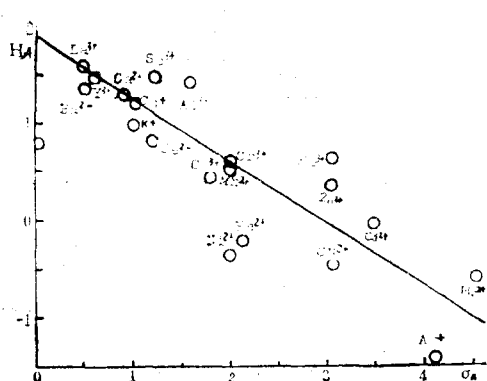


图1 $H_A \sim \sigma_A$ 关系

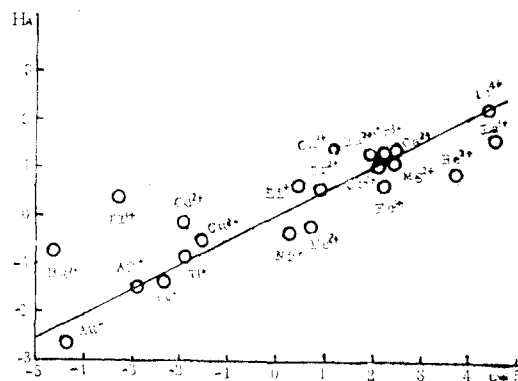


图2 $H_A \sim E_n$ 关系图

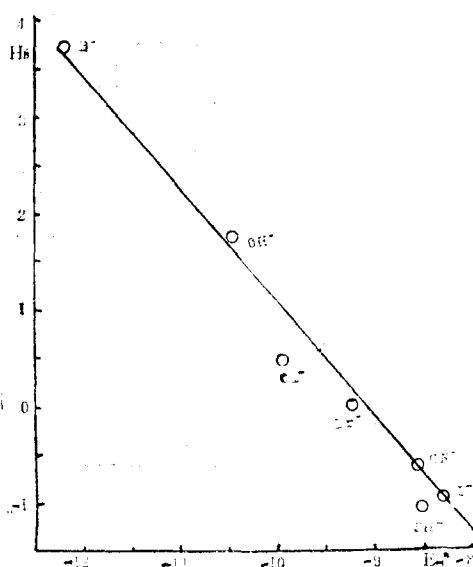


图3 $H_A \sim E_m$ 关系图

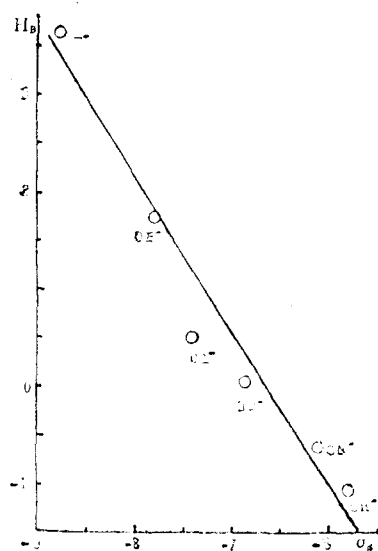


图4 $H_B \sim \sigma_B$ 关系图

了酸与碱成键的能力，及键型的成份（离子型或共价型）。与刘法和戴法相比具有相似之处，结果基本线性吻合。本法具有物理意义明确，数据易得，计算简便等特点，并突破了基团酸碱的软硬度标度问题，拓宽了标度范围。这也正是本法与以上各法相比的优势所在。

我们利用酸碱的硬度值之积（ $H_A \cdot H_B$ ）判断化合物中的化学键的稳定度顺序，与李现堂提出的键稳定度公式 $S_{AB} = E_{AB} / (r_{AB} | x_A - x_B |)$ 相比有同等的效果。例如 Fe^{3+} , Ce^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} 的卤化物的 $H_A \cdot H_B$ 与 S_{AB} 值见表3。由表可以看出硬酸的卤离子络合物， $H_A \cdot H_B$ 值随 F、Cl、Br、I 依次降低；软酸的卤离子络合物 $H_A \cdot H_B$ 值随 F、Cl、Br、I 依次升高，与键稳定度顺序相一致。酸碱的硬度积 $H_A \cdot H_B$ 与卤离子络合物的稳定常数 $\log k_1$ 相比较，我们发现三类酸（硬、交界、软）与三类碱相互作用后的络合物的硬度积 $H_A H_B$ 与稳定常数递变规律相一致。通过作图比较，我们又发现两者有很好的线性关系，基本符合

表3 卤化物的硬度积 $H_A H_B$ 与键稳定度 S_{AB} 和一级稳定常数 $\log k_1$ 比较

酸形成体 \ 碱配体		硬	交 界		软	比较项
		F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	
硬	Fe ³⁺ /Ce ³⁺	2.48/6.00	0.25/0.62	-0.05/-0.11	-0.65/-1.57	$H_A \cdot H_B$
		6.04/3.20	1.41/0.58	0.49/0.42	—	$\log k_1$
		124.2/—	119.9/—	114.1/—	112.7/—	S_{AB}
交界	Zn ²⁺ /Pb ²⁺	1.41/-0.44	0.14/-0.05	-0.03/0.01	-0.37/0.12	$H_A \cdot H_B$
		0.77/0.8	-0.19/1.75	-0.6/1.77	-1.30/1.92	$\log k_1$
		94.8/89.8	99.9/92.5	92.7/91.8	86.4/93	S_{AB}
软	Ag ⁺ /Hg ²⁺	-5.40/-2.52	-0.55/-0.26	0.10/0.05	1.42/0.66	$H_A \cdot H_B$
		-0.2/1.03	3.40/6.72	4.2/8.94	7.00/12.87	$\log k_1$
		85.8/66.0	108.8/80.0	117.1/80.4	138.3/84.2	S_{AB}

$H_A H_B = a \log k_1 + b$ 形式, 其中a、b系数与形成体A和配体B的电子结构以及溶剂性质有关。这对于酸碱的硬度标度在实际中的定量应用有着积极的引导作用, 有待于进一步探索。

参 考 文 献

- 1 A. Yingt and D. H. McDaniel, Inorg. Chem, 1967, 6, 1067
- 2 M. Misono et al., J. Inorg and Nucl. Chem., 1967, 29, 2685
- 3 S. Ahrland, Structure and Bonding, 1968, 5, 118
- 4 G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 225
- 5 R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7512
- 6 M. Berkowitz, R. G. Parr, J. Chm. Phys., 1988, 88, 2544
- 7 刘祁涛, 《酸碱软硬度的键参数标度》, 化学通报, 1976, 6, 26
- 8 戴安邦, 《化学通报》, 1978, 1, 26
- 9 李现堂, 《卤化物中化学键的稳定度与硬软酸的定量分类》, 化学通报, 1991, 2, 26
- 10 印永嘉主编, 《物理化学简明手册》, 高等教育出版社, 1988, 364—367
- 11 印永嘉主编, 《大学化学手册》, 山东科技出版社, 1985, 36—43
- 12 李朝恩等, 《逐级均分法计算基团电负性》, 化学通报, 1989, 7, 58
- 13 南京大学化学系无机组, 《酸碱的电子论和软硬度》, 化学通报, 1976, 5, 55; 6, 46

Ionization Potentials Electronaffinity Electrongativity and Acid—base Hardness and Softness

Zhang Jin

Abstract

This paper by means of the plot, that the mean ionization potentials of Lewis acid and the first electronaffinity of Lewis base with electrongativity derived the following two equations. About the classification of softness-acid hardness-acid and softness-base hardness-base.

$$H_A = \Sigma I_n / n - 3.1 + 2.6 \dots \dots \dots (1)$$

$$H_B = A + 3.51x - 7.24 \dots \dots \dots (2)$$

By equation (1) and (2). We calculation the hardness of 113 acids and 59 bases. Thus it solved the scale problem of complex acid and base. This result is identical with pearson/s experiment classification, it compare to Ahrland/s and Klopman/s results, also shows the linear relation.

Key words: Ionization potentials, electronaffinity, electrongativity, Lewis acid, Lewis base, hardness scalar.