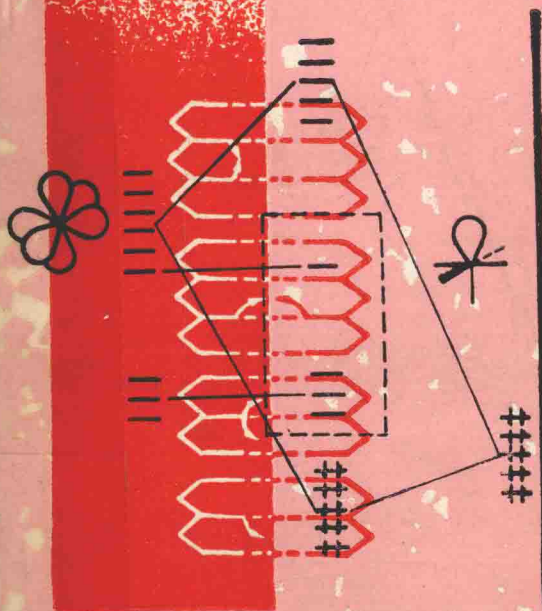




● 郭同宽 张培兰

XIANDAI WUJI HUAXUE
DAO LUN



陕西人民教育出版社

现代无机化学导论

现代无机化学导论

郭同宽 张培兰

江苏工业学院图书馆
藏书章

兰同宽 张培兰

江苏工业学院图书馆

(地址: 江苏省无锡市)

藏书章

编印: 江苏工业学院图书馆

尺寸: 318 × 118 毫米 1/32 开本 14.52 厘米 318 毫米

1991 年 11 月第 1 版 1991 年 11 月第 1 次印刷

陕西人民教育出版社

现代无机化学导论

郭同宽 张培兰

现代无机化学导论

郭同宽 张培兰

陕西人民出版社出版发行

(西安长安路南段 376 号)

新华书店经销

陕西省凤翔县印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 开本 14.25 印张 318 千字

1991 年 11 月第 1 版 1991 年 11 月第 1 次印刷

印数:1—2,000

ISBN7-5419-3051-2/G·2649

定 价:5.74 元

前 言

当今科学发展的鲜明特点是学科知识间的相互交叉、相互渗透,无机化学也呈现“春色满园关不住,多少红杏出墙来”的景况。无机化学与现代物理学、数学、金属学、生物学、地质学、有机化学、材料科学和生命科学等相互交叉、相互渗透,形成了物理无机化学、有机金属化学、生物无机化学、无机固体化学、无机高分子化学、地球化学、宇宙化学等分支学科,业已成为无机化学中极其活跃的新兴领域,并且各种新型无机物层出不穷。

本世纪以来,建立和完善了价键理论、分子轨道理论和配位场理论等。这些理论使无机物的性质、反应和结构得到统一解释,从而也使无机化学的经验资料利用量子力学理论得一以贯之,故为改变无机化学这个古老化学分支的停滞状态奠定了新的理论基础。另外,现代的光学、电学和磁学测试技术(如电子光谱、红外光谱、核磁共振、电子自旋共振、质谱、X—射线衍射、光电子能谱、外延X—射线吸收精细结构、Mössbauer 谱、四圆衍射、扫描电镜、电子探针等)应用于研究无机物,足以将物质的微观结构与宏观现象联系起来,从而为现代无机化学提供了先进的实验测试技术手段。再之,各种新兴科学技术,诸如半导体、宇航、催化、超导、原子能及其它能源等的不断开发,需要研制出种类繁多、具有特殊性能的无机材料,也成为无机化学前进的动力。因此,在 1956 年英国伦敦大学化学教授 R. S. Nyholm 正式提出“无机化学复兴”的观点,并得到了国际学术界的承认。于是,无机化学从被漠视的边缘一跃而居于现代科学中心的显要位置,重新进入一个蓬勃发展的时期。

由于无机化学的“复兴”及其新兴领域迅速崛起,国内外高校相应对无机化学课程结构也进行了革新,即分两段设课,大学一年级开设无机化学(I)及其实验作为化学学科前导和基础课程,而现代无机化学及其实验作为高等院校化学及其有关专业高年级学生和研究生二级学科必修基础课程,或者作为选修课程。

鉴于上述,结合国内教学实际,借鉴国内外有关研究成果,编著了《现代无机化学导论》一书。本书对二十世纪50年代以来的无机化学中某些极其活跃的新兴领域,从无机物的合成、结构、性能、反应和应用予以概述,尽力挖掘知识的内在联系,深入浅出,内容系统完整。

《现代无机化学导论》内容共有十章,第一章分子的对称性和群论概述,主要是为高校化学及其有关专业的学生学习现代无机化学提供必不可少的预备知识和工具,并起到把现代无机化学三个重要部分——对称性、分子轨道理论和吸收光谱串联成一个有机整体的作用;第二章配位场理论及其配合物,不仅是现代无机化学的重要组成部分,而且是无机化学跃居于现代科学殿堂的通道;第三至第十章是对现代无机化学中一些方兴未艾的新兴领域进行论述,以示梗概。

本书可供高等院校化学、化工、生物化学、环境化学和医药化学等专业之用,也可作为化学教师、研究生及其他科学技术人员学习参考。

全书由郭同宽副教授执笔、定稿,张培兰副编审进行修改、审稿工作。

限于作者水平,漏误之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 著 者

1991年3月

目 录

第一章 分子的对称性和群论概述	(1)
1.1 对称操作和对称元素	(2)
1.1.1 对称操作与对称元素	(2)
1.1.2 对称操作的矩阵形式	(4)
1.2 群	(8)
1.2.1 群的概念	(8)
1.2.2 对称群	(9)
1.3 群的表示简介	(18)
1.3.1 特征标	(19)
1.3.2 特征标表	(20)
1.3.3 约化公式	(21)
1.4 群论在无机化学中的应用实例	(23)
1.4.1 点群与杂化轨道	(23)
1.4.2 点群与分子振动	(26)
进修读物	(33)
第二章 配位场理论及其配合物	(34)
2.1 金属中心的电子结构	(34)
2.1.1 多电子原子的中心力场模型和原子轨道及其能量	(35)
2.1.2 多电子原子(或离子)的电子组态	(37)

2.1.3	总角动量	(37)
2.1.4	谱项能量和腊卡(Racah)参数	(40)
2.1.5	自旋—轨道偶合	(43)
2.2	配位场理论(LFT)	(46)
2.2.1	过渡金属配合物的分子轨道理论	(47)
2.2.2	修正的晶体场理论(ACFT)	(57)
2.3	配位化合物的空间结构	(70)
2.3.1	配位数与配位化合物的空间结构	(70)
2.3.2	配合物空间结构的理论预测	(76)
2.4	配位化合物的异构现象	(86)
2.4.1	立体异构	(86)
2.4.2	结构异构	(86)
2.5	配位化合物反应的动力学和机理	(89)
2.5.1	配体取代反应	(89)
2.5.2	电子转移反应	(107)
	进修读物	(110)
第三章 稀有气体化合物		(112)
3.1	氙氟键化合物	(112)
3.1.1	氟化氙	(112)
3.1.2	氙的配合氟化物	(119)
3.2	氙氧键化合物	(120)
3.3	氙的其它键型化合物	(121)
3.3.1	氙氮键化合物	(121)
3.3.2	氙碳键化合物	(122)
3.3.3	Xe—B、Xe—Cl、Xe—Br 键化合物	(122)
3.4	氙化合物的水溶液	(123)
3.4.1	Xe(Ⅱ)的水溶液	(123)

3.4.2 Xe(IV)的水溶液	(126)
3.4.3 Xe(VI)的水溶液	(127)
3.4.4 Xe(VIII)的水溶液	(129)
3.5 其它稀有气体化合物	(130)
3.5.1 氮的化合物	(130)
3.5.2 氦的化合物	(131)
3.5.3 氦、氖、氩的化合物	(131)
3.6 稀有气体化合物的应用	(131)
3.6.1 氧化剂	(132)
3.6.2 氟化剂	(132)
3.6.3 激光器的材料和特殊光学玻璃	(132)
进修读物	(133)

第四章 氟及其化合物..... (134)

4.1 氟的基本化学特性	(134)
4.1.1 氟及其邻近元素	(134)
4.1.2 氟的一些特性	(135)
4.2 无机氟化物的制备	(139)
4.2.1 直接反应	(139)
4.2.2 卤素交换	(140)
4.2.3 用卤素化合物氟化	(141)
4.2.4 利用水溶液中的反应	(141)
4.3 有机氟化物的制备	(141)
4.3.1 金属氟化物跟其它卤化物的反应	(142)
4.3.2 氟化氢跟其它卤化物的反应	(143)
4.3.3 电解用氟取代氢	(144)
4.3.4 用氟直接取代氢	(145)
4.3.5 氟取代氧	(145)

14.3.6 其它	(146)
4.4 几种重要的无机氟化物	(146)
4.4.1 六氟化铀(UF_6)	(147)
4.4.2 六氟化硫(SF_6)	(148)
4.4.3 氟化卤和氟的配合物	(149)
4.5 碳氟化合物	(152)
4.5.1 “氟里昂”类化合物	(153)
4.5.2 碳氟羧酸类化合物	(155)
4.5.3 碳氟烯类化合物	(156)
进修读物	(158)

..... 氟化学史话叶林林陶器光造 8.6.8

第五章 缺电子化合物..... (159)

5.1 硼烷及其衍生物的合成反应	(159)
5.2 硼烷及其衍生物的结构模型	(161)
5.3 硼烷及其衍生物结构中的化学键	(165)
5.3.1 多中心定域键理论	(165)
5.3.2 骨架成键电子对理论	(170)
5.3.3 其它价键结构理论	(177)
5.4 硼烷及其衍生物	(178)
5.4.1 硼烷及其阴离子	(178)
5.4.2 碳硼烷及其阴离子	(184)
5.4.3 金属碳硼烷	(187)
进修读物	(192)

..... 无机化学史话叶林林陶器光造 1.6.8

第六章 金属气体配位化合物..... (193)

..... 无机化学史话叶林林陶器光造 6.6.8

6.1 金属羰基配合物	(193)
6.1.1 单核金属羰基配合物	(194)

6.1.2	双核和多核金属羰基配合物	(196)
6.1.3	16—18 电子规则	(198)
6.2	金属氧化氮(NO)配合物	(204)
6.2.1	金属氧化氮配合物的结构和化学键	(204)
6.2.2	金属氧化氮配合物的制备	(207)
6.3	金属双氮(N ₂)配合物	(208)
6.3.1	双氮(N ₂)配体与金属中心(M)的成键	(209)
6.3.2	几种金属双氮配合物的制备及其特性	(212)
6.3.3	固氮酶的模拟	(215)
6.4	金属双氧配合物	(217)
6.4.1	双氧配体	(217)
6.4.2	金属双氧配合物的结构及其成键	(218)
6.4.3	配位双氧的反应	(225)
	进修读物	(228)
第七章 金属夹心化合物		(229)
7.1	金属夹心化合物中的化学键	(230)
7.2	金属夹心化合物的空间结构	(234)
7.3	金属夹心化合物的性质和合成反应	(239)
7.3.1	金属夹心化合物的性质	(239)
7.3.2	金属夹心化合物的合成反应	(243)
7.4	等叶片相似模型	(246)
7.4.1	分子片	(246)
7.4.2	等叶片相似	(249)
7.4.3	等叶片相似模型的作用	(251)
	进修读物	(253)
第八章 金属原子簇化合物		(254)

8.1 金属—金属多重键	(255)
8.1.1 金属—金属四重键	(256)
8.1.2 金属—金属三重键	(271)
8.1.3 金属—金属二重键	(274)
8.2 金属簇合物的键价与结构	(277)
8.2.1 簇合物中 M—M 键价算法	(278)
8.2.2 金属簇(M_N)的键价与簇合物结构	(280)
8.2.3 M_N 键价与键长的关系	(288)
8.2.4 M_N 总键价与 M_N 表面 M—M 键数的关系 ..	(289)
8.3 金属簇合物的性质和合成反应	(289)
8.3.1 金属—羰基原子簇化合物	(290)
8.3.2 金属—卤素原子簇化合物	(301)
8.3.3 金属—异腈原子簇化合物	(305)
8.3.4 金属—硫原子簇化合物	(306)
8.3.5 纯金属原子簇	(309)
8.4 金属簇合物的催化性质和作用	(311)
8.4.1 金属原子簇的催化性质	(311)
8.4.2 金属原子簇的重要催化反应历程	(316)
进修读物	(319)
第九章 生物金属配位化合物	(320)
9.1 生物体内的化学元素	(320)
9.1.1 生物体内化学元素的组成和分布	(320)
9.1.2 生物的必需元素	(323)
9.2 生命金属元素的功能	(325)
9.2.1 金属—生物催化剂	(326)
9.2.2 金属卟啉	(341)

9.2.3 金属咕啉	(356)
9.2.4 铁硫蛋白	(359)
9.3 生物金属配合物的应用	(365)
9.3.1 生物光电源	(365)
9.3.2 医用药物	(366)
进修读物	(372)
第十章 化学元素周期系的扩展	(373)
10.1 超重元素的理论预测	(373)
10.1.1 原子核的稳定性	(374)
10.1.2 原子核的壳层模型	(375)
10.1.3 超重元素稳定岛的预言	(381)
10.2 超重元素性质的预测	(383)
10.3 超重元素的获取	(387)
10.3.1 人工合成超重元素	(387)
10.3.2 探寻自然界的超重元素	(390)
10.4 化学元素周期系的远景	(393)
进修读物	(395)
附录 I 略语表	(396)
附录 I 化学上某些重要点群的特征标表	(402)

第一章 分子的对称性和群论概述

“对称”一词译自 symmetry, 它的原意为匀称和完美。我们所处的环境, 从宏观到微观, 是个充满着对称性的世界。如果利用对称性概念和有关原理以及方法, 来揭示自然现象及其运动发展的本质属性, 可以使我们的认识更接近客观实际。

众所周知, 化学是研究微观世界的一门自然科学, 利用对称原理将是人们认识微观结构粒子的重要途径。对称性概念和有关原理对化学非常重要: ①它能简明地描述分子的空间结构; ②可简化分子空间结构的测定工作; ③帮助正确地认识分子的性质; ④指导化学合成研究。

群的概念是由法国数学家 E. 伽罗瓦 (Evariste Galois 1811~1832), 于十九世纪 30 年代首先提出来的。后来, 经过许多数学家的辛勤劳动, 成为研究群的结构和表示及其应用的数学理论——群论, 它是近世代数学的一个分支。群论的应用是与分子的对称性紧密相连的, 由于我们讨论的化学对象具有某种对称性, 则使体系必然具有相应的性质, 从而引导人们步入分子的内部, 实现从宏观到微观的探索。

近年来, 群论在化学领域中的应用正向深广方向发展, 已经渗透到化学的各个分支学科。对于可以把现代无机化学串成一个整体的三个重要部分——对称性、分子轨道理论和吸收光谱, 均可用群论方法加以处理。所以, 熟悉和掌握必要的群论知识, 有助于对现代无机化学进行学习和研究。

1.1 对称操作和对称元素

1.1.1 对称操作与对称元素

当一个分子具有对称性,就意味着这个分子的某部分能和它的另外部分交换,而不改变它的本性和取向。显然,这种变换与对称操作及其对称元素有关。

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,对称元素是对称性的单元。它们准确的定义最好是结合与对称元素有关的对称操作一起来理解,即对称元素是对称操作据以进行的几何元素(如一条直线、一个平面或一个点)。

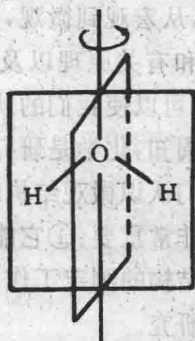


图 1.1 水分子的对称操作

与对称元素

例如,水分子具有弯曲形的空间结构,两个 H—O 键等同。如果将水分子绕一根通过氧原子并垂直平分两个氢原子连线的轴旋 180° 或 360° ,或通过包括氧原子核并垂直平分两个氢原子连线的镜面进行反映,或通过含氢、氧原子核的镜面进行反映(图 1.1)。上述的旋转或反映的动作,能使水分子在变换后复原,它们均为对称操作。使这种对称操作据以进行的旋转(一条直线)和镜面(一个平面),就是对称元素。

讨论有限分子的对称性,可有下列五种类型对称操作与对称元素:

1. 旋转操作与旋转轴

围绕一根对称轴 C(对称元素),旋转一定的角度 $2\pi/n$ (对称操作),可使分子复原。旋转对称操作,简称旋转,用符号 C_n 表示。

分子中常遇到的旋转轴有 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_∞ 等。例如, H_2O

分子中有 C_2 轴, $Fe(CO)_5$ 分子中有 C_3 轴, SF_6 分子中有 C_4 轴, $Fe(C_5H_5)_2$ 分子中有 C_5 轴, C_6H_6 分子中 C_6 轴, H_2 直线分子中有 C_∞ 轴。若分子中有一种以上的旋转轴, 则轴次最高称主轴, 其次为副轴。

2. 反映操作与对称面

通一个对称面 σ (对称元素) 将分子的各点反映到面另一侧的相对位置 (对称操作), 可使分子复原。反映对称操作, 简称反映, 用符号 σ 表示。

根据对称面 (或镜面) 和旋转轴在空间排布方式上的不同, 常有不同的下标表示。当 σ 垂直于主轴 C_n , 以 σ_h 表示; σ 通过主轴 C_n , 以 σ_v 表示; σ 通过主轴 C_n 并平分副轴 (C_2 轴) 的夹角, 以 σ_d 表示。

3. 反演操作与对称中心

通过一个对称中心 i (对称元素) 将分子的各点移到和对称中心连线的延长线上, 且两边的距离相等, 使分子复原 (对称操作)。反演对称操作, 简称反演或倒反, 用符号 i 表示。

4. 旋转—反映操作与映轴

绕一根轴旋转 $2\pi/n$ 度后, 紧接着在垂直于旋轴——旋转—反映轴 S (对称元素) 的平面上的反映 (对称操作), 分子能够复原。这样两个对称操作的组合, 即旋转—反映对称操作 (与次序无关), 称为非真转动, 用符号 S_n 表示。旋转—反映 (简称映轴) 对称元素, 就是通常所说的非真对称轴。

5. 恒等操作与恒等元素

旋转 2π 的操作 (相当于没有动作), 其对称元素是恒等对称元素, 这种操作保持分子中任意的位置不变, 用 E 表示。恒等操作没有净的作用效果, 但由于数学上的原因仍把它列为一种对称操作。

综上所述, 对称操作与对称元素既紧密联系, 又有严格区别, 它们之间的关系和符号列于表 1.1 中。

表 1.1 对称操作与对称元素

符 号	对称元素	对称操作
C_n	旋转轴	绕轴旋转 $2\pi/n$ 度
σ	对称面	按对称面进行反映
i	对称中心	通过对称中心反演
S_n	映 轴	绕轴旋转 $2\pi/n$ 度,紧接着通过垂直于该轴的平面上进行反映
E	恒等元素	恒等操作

1.1.2 对称操作的矩阵形式

各种对称操作可以用矩阵来描述,现在讨论前述五种类型对称操作的矩阵形式。

设有一位置向量 $\vec{P}$ 可表示为:

$$\vec{P} = x_1 \vec{l}_1 + x_2 \vec{l}_2 + x_3 \vec{l}_3$$

其中, $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3$ 为单位向量(均与坐标轴共线), x_1, x_2, x_3 为点的坐标,称为位置向量的分量。

现在讨论各种对称操作对位置向量 P 的作用以及对称操作的矩阵表示。

1. 恒等操作 E 的矩阵表示

恒等操作 E 作用于 P 时,其新坐标与旧坐标相同,即 $x'_1 = x_1, x'_2 = x_2, x'_3 = x_3$

$$\text{写成矩阵表达形式为: } \begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = D(E) \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

其中,矩阵 $D(E)$ 为单位矩阵 I

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = I$$

2. 反映操作 σ 的矩阵表示

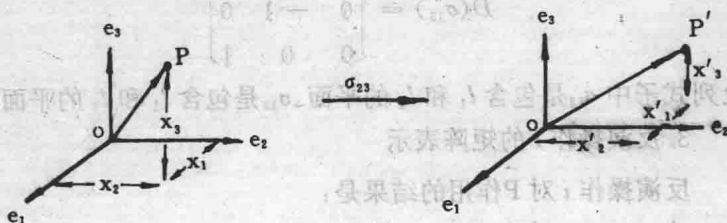


图 1.2 σ_{23} 对 P 的作用

在图 1.2 中, 包含有 l 和 l_3 平面 (σ_{23}) 的反映操作对 P 的作用。

显然, 反映操作的结果是:

$$x'_1 = -x_1, x'_2 = x_2, x'_3 = x_3$$

将上述方程写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

依据上式可确定相应于反映操作 σ_{23} 矩阵 $D(\sigma_{23})$:

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = D(\sigma_{23}) \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

其中,

$$D(\sigma_{23}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

同理可得:

$$D(\sigma_{12}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$