

无机化学新论选读

WU JI HUA XUE XIN LUN XUAN DU

陈震寰 主编

陕西人民教育出版社

无机化学新论选读

陈震寰 主编

陕西人民教育出版社

无机化学新论选读

陈震寰 主编

陕西人民出版社出版发行

(西安长安南路吴家坟)

新华书店经销 汉中地区印刷厂印刷

750×1168毫米 32开本 20.25印张 2插页 500千字

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数：1—3,497

ISBN 7-5419-0233-0/G·196 定价：5.50元

序

根据高等师范院校的培养目标，化学系的学生在学完基础课的基础上，要设置选修课。为此编著了《无机化学新论选读》作为大学生的选修教材，本书收集了国内外比较新的资料，力求反映国内外近年来无机化学发展迅速的几个方面的先进水平，补充基础课教学中的不足，以适应高师毕业生“知识面要宽一点”的需要。本书也适合综合大学、工科、农、医等高校有关师生和中学化学教师学习无机化学时参阅。

为了提高学生理论联系实际，分析问题和解决问题的能力，本书侧重于阐明物质的组成、结构和性能的关系。这不仅因为现代无机化学的特点是应用现代物质结构的观点说明无机物的性质，而且因为不掌握足够的理论和充分的事实这两个方面，就不能真正了解化学学科。掌握理论的最好方法是经常地运用它；把握各种事实材料的基本方法是寻找它们与理论的关系。

本书所用数据的单位基本上采用的是国际单位制（SI制），但有时也采用了一些允许和SI制并用的其它单位。

本书共九章，除第五章和第九章分别由西北大学刘翊纶教授和谭钦德同志执笔外，其余各章由汉中师院陈震寰副教授执笔。刘翊纶教授、西安医科大学曹毓英副教授、翁其亮同志分别承担了审稿工作，最后由主编定稿。

由于编者水平有限，谬误之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

一九八七年春于汉中师院

目 录

第一章 元素周期律	(1)
§ 1—1 元素周期律.....	(1)
1—1 元素周期律的发现.....	(1)
1—2 元素周期律的发展.....	(6)
1—3 元素周期系中各元素间的联系.....	(7)
§ 1—2 化学元素的周期性.....	(13)
2—1 屏蔽效应、钻穿效应和有效核电荷.....	(13)
2—2 原子的大小.....	(15)
2—3 共价半径.....	(16)
2—4 电离能.....	(19)
2—5 电子亲合能.....	(24)
2—6 电负性.....	(28)
2—7 元素的电荷-半径比	(42)
2—8 元素氧化态的表现以及表示各种氧化态 相对稳定性的方法.....	(43)
2—9 元素氧化物水合物的酸碱性.....	(50)
2—10 元素形成配合物的倾向.....	(52)
§ 1—3 第二周期 p组元素与同族重元素的比较.....	(54)
3—1 最大配位数与d 轨道.....	(54)
3—2 反应性与d 轨道.....	(56)
3—3 第二周期p组元素的p-p π 键.....	(57)
3—4 第三周期元素的p-d π 配键.....	(58)
§ 1—4 p 组各主族重元素的不规则性, 惰性电 子对效应.....	(61)

§ 1—5	元素周期系的发展远景	(68)
第二章	氢化学	(74)
§ 2—1	氢的分布	(74)
§ 2—2	氢的同位素	(76)
2—1	氕 (${}^1\text{H}$)	(76)
2—2	氘 (${}^2\text{H}$)	(78)
2—3	氚 (${}^3\text{H}$)	(81)
§ 2—3	分子氢	(82)
3—1	理化性质	(82)
3—2	制备方法	(84)
3—3	应用和储存	(88)
§ 2—4	原子氢	(90)
§ 2—5	氢化物	(92)
5—1	氢原子的成键特征	(92)
5—2	氢化物	(95)
§ 2—6	氢在周期表中的位置	(119)
第三章	硼化学	(123)
§ 3—1	引言	(123)
1—1	硼在自然界的分布	(123)
1—2	硼的一些基本性质	(124)
1—3	硼的原子特征和键合	(124)
1—4	硼和硅的相似性	(125)
§ 3—2	单质硼的制备、结构和性质	(126)
§ 3—3	硼的化合物	(130)
3—1	硼的氢化物 (硼烷) 及其衍生物	(130)
3—2	卤化物	(145)
3—3	硼氧化合物	(151)
3—4	含有 B—N 键的化合物	(160)

§ 3—4	硼化物·····	(163)
§ 3—5	有机硼化合物·····	(165)
§ 3—6	简短的结语·····	(169)
第四章	稀有气体化学·····	(171)
§ 4—1	稀有气体单质简介·····	(172)
1—1	稀有气体的分布和起源·····	(172)
1—2	从空气中分离稀有气体的方法·····	(175)
1—3	稀有气体的原子结构、能级和光谱·····	(176)
1—4	稀有气体的物理性质·····	(180)
1—5	稀有气体的用途·····	(185)
§ 4—2	稀有气体的化合物·····	(187)
2—1	氙的主要化合物·····	(188)
2—2	其它稀有气体化合物·····	(221)
2—3	稀有气体二卤化物的热化学·····	(223)
§ 4—3	稀有气体化合物的分子结构和价键性质·····	(225)
3—1	价层电子对互斥理论·····	(226)
3—2	分子轨道法·····	(231)
3—3	XeF ₆ 分子重排·····	(232)
§ 4—4	稀有气体化合物的应用·····	(235)
4—1	原子能·····	(235)
4—2	化学及化学工业·····	(237)
4—3	其它·····	(241)
第五章	过渡元素化学·····	(243)
§ 5—1	过渡元素概念·····	(243)
§ 5—2	晶体场理论·····	(246)
2—1	d 轨道分裂·····	(247)
2—2	分裂能·····	(249)
2—3	晶体场稳定化能·····	(251)
§ 5—3	轻过渡系元素·····	(254)

3—1	锰	(255)
3—2	羰基配合物	(265)
3—3	锰前过渡元素	(268)
3—4	锰后过渡元素	(276)
3—5	配位场理论	(289)
§ 5—4	重过渡系元素	(291)
4—1	铈和镧	(291)
4—2	高熔点稀有金属	(293)
4—3	多酸和多碱	(300)
4—4	铂系金属	(302)
4—5	金属簇化合物	(305)
4—6	银和金	(306)
§ 5—5	d 电子变化	(309)
5—1	d 电子能量	(309)
5—2	d 电子总数	(311)
5—3	d 电子结构	(313)
5—4	d 单电子数	(316)
5—5	d—d 跃迁	(317)
5—6	金属—金属键	(318)
5—7	d 轨道稳定性	(320)
第六章	稀土元素化学	(323)
§ 6—1	稀土元素在周期表中的位置、价电子层结构及其与某些性质的关系	(324)
1—1	稀土元素在周期表中的位置	(324)
1—2	稀土原子的价电子层结构	(325)
1—3	镧系收缩	(325)
1—4	稀土元素的价态变化	(328)
1—5	稀土元素的标准电极电势	(329)
§ 6—2	稀土元素的物理性质	(337)

2—1	希土元素的密度、熔点和沸点等	(337)
2—2	希土元素的光学性质	(338)
2—3	希土元素的电学性质	(344)
2—4	希土元素的磁学性质	(345)
2—5	希土元素的核性质	(348)
§ 6—3	希土简单化合物	(351)
3—1	氧化物	(351)
3—2	氢氧化物	(353)
3—3	卤化物	(354)
3—4	含氧酸盐	(366)
§ 6—4	希土配合物	(370)
4—1	f 电子的角度分布和配体场效应	(371)
4—2	希土配合物的一般特点	(374)
4—3	希土配合物的稳定性	(379)
4—4	希土分离和分析中常见的配合物	(387)
§ 6—5	希土资源和希土分离	(392)
5—1	希土资源	(392)
5—2	希土分离	(394)
第七章	极化理论及其应用	(411)
§ 7—1	极化理论	(411)
1—1	分子的极化—van der Waals 力	(412)
1—2	离子的极化	(425)
1—3	阳离子对水分子的极化	(429)
§ 7—2	极化理论的应用	(430)
2—1	分子极化与物质理化性质的关系	(431)
2—2	离子极化对物质结构和理化性质的影响	(446)
第八章	金属有机化学	(487)
§ 8—1	金属有机化合物的定义	(487)
§ 8—2	金属-碳键的类型和相对活泼性	(488)

2—1	金属-碳键的类型	(488)
2—2	金属-碳键的相对活泼性	(492)
§ 8—3	非过渡金属的有机化合物	(493)
3—1	概述	(493)
3—2	锂有机化合物	(496)
3—3	镁有机化合物	(508)
3—4	铝有机化合物	(514)
3—5	锡和铅的有机化合物	(523)
§ 8—4	过渡金属的有机化合物	(526)
4—1	过渡元素的价电子层构型和成键特征	(527)
4—2	过渡金属 π 配合物	(527)
4—3	过渡金属 π 配合物的形成在烯烃均相催化反应中的应用	(543)
§ 8—5	希土和铜系金属的有机化合物	(547)
5—1	希土金属的有机化合物	(547)
5—2	铜系金属的有机化合物	(548)
§ 8—6	金属有机化学的展望	(548)
第九章	生物无机化学	(551)
§ 9—1	生物体中的元素及其生物学作用	(551)
1—1	生物体内元素的分类	(551)
1—2	生物体内元素的生物功能	(555)
1—3	微量元素的重要性	(557)
§ 9—2	生物金属配位化学	(562)
2—1	生物体内的配位体	(562)
2—2	生物金属螯合物	(568)
2—3	混配配合物	(573)
2—4	生物配合物的其它特征	(578)
§ 9—3	金属配合物在医学中的应用	(583)
3—1	金属配合物和疾病	(583)

3—2	有害金属的解毒·····	(586)
3—3	抗肿瘤的金属配合物·····	(586)
§ 9—4	金属蛋白质和金属酶·····	(590)
4—1	金属蛋白质·····	(590)
4—2	金属酶和金属激活酶·····	(590)
§ 9—5	碱金属和碱土金属的生物化学·····	(593)
5—1	离子载体和离子泵·····	(594)
5—2	K^+ 、 Na^+ 的生物功能·····	(597)
5—3	Ca^{++} 的生物功能—“信使”作用·····	(599)
§ 9—6	过渡金属的生物化学·····	(601)
6—1	铁的生物化学·····	(601)
6—2	锌的生物化学·····	(611)
§ 9—7	化学模拟生物过程·····	(614)
7—1	化学模拟生物固氮·····	(614)
7—2	人工合成载氧体·····	(617)
§ 9—8	硒的生物化学·····	(619)
8—1	生物体内的微量元素硒·····	(619)
8—2	硒的防病功能·····	(619)
8—3	硒的防病机理·····	(622)
8—4	硒的营养学·····	(624)
§ 9—9	生物无机化学和元素周期表·····	(625)
附录	缩写或代号·····	(628)

第一章 元素周期律

在人类认识物质世界的进程中，对元素及其化合物性质的研究，对未知元素的探索，曾经存在一定的盲目性和偶然性。随着生产的发展，科学实验的深入，俄国彼得堡工学院年轻的化学教授门捷列夫（Менделеев）在前人工作和他自己实践的基础上，于1869年发现了举世闻名的元素周期律和元素周期系。从此，对元素的研究工作，新元素的探索，新物质、新材料的寻求，有了一个可遵循的规律。随着对元素周期律认识的不断深入和发展，人们运用这一规律在认识和改造自然的斗争中发挥着越来越大的作用。

§ 1—1 元素周期律

1—1 元素周期律的发现

一、元素周期律的发现简史

自从英国波义耳（Boyle）在1661年提出化学元素的概念以后，化学家认为自然界中的物质都由元素组成。到十九世纪初叶已经知道有很多种元素。这样就发生了一个问题：这些元素之间有什么内在联系呢？

很早以前，人们就根据单质的外在物理性质，把各种化学元素划分为金属和非金属两大类。这种分类方法不仅不可靠，也显得太简单了。

1815年，英国物理学家、化学家普劳特（Prout）提出了“氢原子构成一切元素”的假说。从当时可资利用的粗略的原子

量来看,多数元素的原子量靠近整数。因此,Prout认为:一切元素的原子量都应当是氢原子量($H=1$)的整倍数。对于原子量有小数者,Prout认为是由实验误差所造成的。Prout的假说发表以后,受到瑞典化学家贝齐里乌斯(Berzelius)的极力反对。Berzelius认为:实验和计算求得的原子量都存在着小数部分,不应当把它剔除。因此,这个假说便没有被同时代人所接受。

1829年,德国化学家段柏莱纳(Döbereiner)根据元素间的类似性,发表了“三素组”。例如:Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, P, As, Sb, S, Se, Te, Cl, Br, I。因为类似的元素不一定仅有三种,所以这种分类方法,显然是不完全的。

1862年,法国化学家尚古都(Chancourtois)根据元素原子量的递增,把元素排列在围绕一个圆柱体的螺旋线上,结果使性质相似的元素在多数情况下,排列在同一垂直线上,如图1—

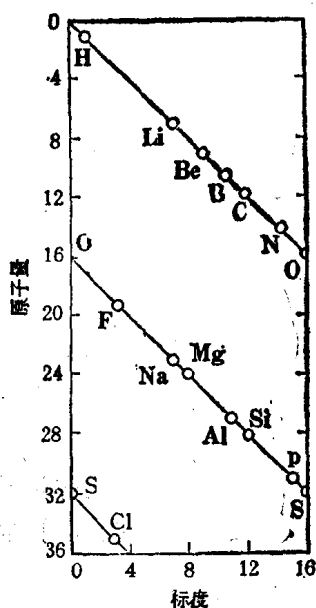


图1—1 Chancourtois的螺旋线排列(部分)

1所示。由于他过分强调了原子量间的绝对差值,致使有些性质相似的元素不能排列在同一垂直线上。

1864年,德国化学家迈耶(Meyer)把“彼此相关的、表现成族的六种元素”组合起来,得出表1—1。显然,这个表也是按原子量的递增而排的。虽然此表对元素的分族作得较好,但是它很不完全,仅包括了当时所知元素的半数。

英国化学家纽兰兹(Newlands)在1865年把当时所知道的化学元素按照原子量增加的次序写下来,发现“每第八个元素对第一个来说是一种重复”。和音乐上的八度音一样,所以他

表1—1 Meyer的“六元素”族表

—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
pb	Bi	—	—	(Tl)	—

把这一规律叫做“八音律”(见表1—2)。在他的表中,前二竖行几

表1—2 NewlandS的“八音律”

H 1	F 8	Cl 15	Co和Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt和Ir 50
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Os 51
Be 3	Mg 10	Ca 17	Zn 24	Sr 31	Cd 38	Ba和V 45	Hg 52
B 4	Al 11	Cr 19	Y 25	Ce和La 33	U 40	Ta 46	Tl 53
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Pb 54
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di和Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
O 7	S 14	Fe 21	Se 28	Rh和Ru 35	Te 43	Au 49	Th 56

乎相应于现代周期表的第2、3周期,但从第三竖行起,就非常混乱。他的缺点在于机械地看待原子量,有些在一个位置上勉强放入两种元素,还有许多地方元素的次序颠倒,并且假定了已知元素之间没有未发现元素,因此排表时没有留下空位。

Менделеев和以前的许多科学家不同,他首先肯定,元素的原子量能够最妥善、最准确地反映出元素之间的联系,元素的特性以及它和其它元素之间的差别都决定于原子量。因此,他把所有的化学元素,按它们原子量的大小次序,由小而大地依次排列起来。他发现每经过一定的间隔,就有性质相似的元素出现。Менделеев在1869年将这个规律叙述为:“单质的性质,以及各元素的化合物的形态和性质,与元素的原子量的数值成周期

性的关系”。这就是元素周期律的主要意义。1871年, Менделеев 又对1869年所设计的周期表加以充实改进。改进后的周期表, 已经达到了成熟的程度。

二、元素周期律的发现是历史的必然

为什么元素周期律是在十九世纪六十年代发现的, 而不是在更早的时候发现, 这是有其历史的必然性的。

1. 生产的发展, 时代的要求

十九世纪中叶, 俄国已从封建生产方式过渡到资本主义生产方式。1861年, 农奴制的废除是它的转折点。由于许多产业部门应用蒸汽机作动力, 代替了手工劳动, 从而引起产业部门生产方式的革命。马克思在《资本论》中讲到机器与大工业时, 曾指出: “一个工业部门生产方式的变革, 必定引起其它部门生产方式的变革”。并举例说: “有了机器纺纱, 就必须有机器织布, 而这两者又使漂白业、印花业和染色业必须进行力学和化学革命。”这就要求自然科学担当起解决生产上提出的新任务、新问题。不仅要求解决纯粹的技术性问题, 也要求解决综合性的理论问题。元素周期律正是在这种时代的要求下产生的。

2. 1869年已有63种元素被发现, 它们的基本化学性质也为人们所认识、所掌握。这为元素周期律的发现提供了十分重要的物质基础。

3. 新自然观的产生, 为元素周期律的发现提供了理论前提。

在十七、十八世纪是形而上学、机械论的自然观占据统治地位的。1803年, 英国道尔顿 (Dalton) 原子学说的产生, 在破除旧的自然观中起了重要作用。到十九世纪中叶, 特别是能量守恒和能量转化定律、细胞和细胞学说、达尔文进化论等三大发现, 揭示了自然界的普遍联系、普遍发展的辩证关系, 给旧的自然观以致命的打击。这种新的自然观, 对元素周期律的发现起了一定的推动作用。

4. 原子学说的建立, 为元素周期律的发现奠定了理论基础。

Dalton的原子学说, 把原子量引入到化学中, 确定了原子量不仅是用来进行物料衡算的一种辅助概念, 而且是元素的一种基本性质。元素因原子量的变化引起了化学性质的变化。这个学说的产生, 不仅大大促进了原子量的测定工作, 使已知的元素有了较精确的原子量, 而且启发人们努力揭示元素的原子量与化学性质间的内在联系, 为元素周期律的发现奠定了理论基础。

5. 元素周期律是在前人从事元素的分类排比工作的基础上继续前进的产物。

1869年以前的五十年内外, 各国进行元素分类工作的竟达几十次之多, 如Döbereiner (1829)、皮登科弗 (Pettenkofer, 1850)、杜马 (Dumas, 1859)、Chancourtois (1862)、Newlands (1865) 等。尽管前人的分类工作都没有把所有已知元素看成为一个整体加以概括, 但是他们的工作都在一定的深度、一定的方面客观地阐述了元素间的联系, 积累了十分丰富的元素间普遍联系的材料。

三、实践使Менделеев发现了元素周期律

毛泽东在《实践论》中指出: “无论何人要认识什么事物, 除了同那个事物接触, 即生活于 (实践于) 那个事物的环境中, 是没有法子解决的。” Менделеев所以能发现元素周期律, 正是由于他热情投身到当时的科学实验洪流中去, 没有这个条件, Менделеев再聪明也是不能成功的。

Менделеев曾参加过捍卫唯物主义的原子学说的斗争。Dalton原子学说创立后, 并未立即得到公认。相反, 在部分化学家中间复活了否定原子客观存在的唯心观点。Менделеев和当时一些有名的化学家〔如卡尼扎洛 (Cannizzaro)、劳伦 (Laurent) 等〕站在一起, 向唯心主义展开了激烈的斗争。他在认真地考察了原子学说的科学根据及测定原子量的各种方法之后, 坚

信原子的客观存在，坚信原子量是元素的基本特性。Менделеев对于原子量的这种正确认识，使他紧紧抓住原子量这个元素的基本特性，去探索以原子量为一方，以元素的性质为另一方之间的相互关系。

Менделеев写《化学基础》初版的工作也是他发现元素周期律的先决条件之一。他在写这部普通化学巨著时，研究了化学元素的自然分类，对前人工作进行了大量而细致的分析，总结经验教训。另外，Менделееv还从事其他研究工作。1856年，他写的《论比容》中，指出了根据比容进行化合物的分组的途径。1861年，他编写的《有机化学》教材，指出自然化学系统的基础应该是化学性质的联系。1865年，为研究溶质与溶剂的相互作用，他参与对283种物质的研究工作。于此同时，他还重测了一些元素的原子量。

长期的科学实践，不仅使Менделееv获得了丰富的元素知识，而且使他有能力继承前人的积极成果，发现了元素周期律，制定了元素周期表。

1—2 元素周期律的发展

1913年，英国物理学家莫斯莱（Moseley）通过X射线的研究揭露了原子序数乃是原子的核电荷这一本质，改变了元素周期律的叙述形式：“化学元素的性质是它们的原子序数的周期性函数”。这是人类对元素认识的一个重要的发展，它把元素周期系理论放在更科学的基础之上，而且为鉴定化学元素建立了新的实验技术—X射线分析，指导着后来的新元素的发现工作。

所谓元素周期系，就是指所有化学元素根据周期律（Periodic law）而形成的一个具有内在联系的严谨的统一体系。元素周期表则是元素周期系的具体表达形式。

一百多年来，人们根据元素周期律以及元素的化学性质和元素原子结构等特点，曾经设计出各种各样的周期表。最常见的是