

第十一卷

31 无机结构化学

								0
								2 He
				IVA	VA	VIA	VIIA	
			5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
			13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	IB	II B						
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

54.4
359
C.2

《无机化学丛书》

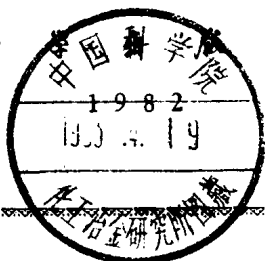
第十一卷

31 无机结构化学

周公度

81647/24

中国科学院出版社



内 容 简 介

结构化学是研究原子、分子、晶体的结构和运动规律，以及物质的结构和性质间相互关系的科学。无机结构化学是以无机化合物为研究对象的结构化学。

本书是《无机化学丛书》第十一卷，第31专题，共分九章。前四章介绍原子、分子、络合物和晶体的结构规律及有关的基础知识，第五和第六章分别按金属和非金属介绍元素的结构化学，第七和第八章介绍离子晶体和氢键及有关化合物的结构，第九章讨论若干比较重要类型的无机化合物的结构。并附有若干常见的、典型的无机化合物的结构数据。本书既可作为结构化学基础课的参考书，也可作为专业课和科研工作的参考书。

《无机化学丛书》

第十一卷

31 无机结构化学

周公度

责任编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年11月第一版	开本：850×1168 1/32
1982年11月第一次印刷	印张：16 7/8
印数：精 1—5,050	插页：精 2
平 1—4,700	字数：438,000

统一书号：13031·1995

本社书号：2723·13—4

定价：布脊精装 3.70 元
平 装 3.10 元

《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1 稀有气体 2 氢 3 碱金属
第二卷 4 铍 5 碱土金属 6 硼 7 铝 8 镓分族
第三卷 9 碳 10 硅 11 锗分族
第四卷 12 氮 13 磷 14 砷分族
第五卷 15 氧 16 硫 17 硒分族
第六卷 18 卤素 19 铜分族 20 锌分族
第七卷 21 钪 22 稀土元素
第八卷 23 钛分族 24 钒分族 25 铬分族
第九卷 26 锰分族 27 铁系 28 钴系
第十卷 29 钨系 30 铂后元素
第十一卷 31 无机结构化学
第十二卷 32 络合物化学
第十三卷 33 无机物热力学 34 无机物动力学
第十四卷 35 无机物相平衡
第十五卷 36 非整比化合物 37 有机金属化合物 38 生物无机化学
第十六卷 39 放射化学
第十七卷 40 稳定同位素化学
第十八卷 41 地球化学

《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张 青 莲

副 主 编

申 泮 文

编 委

尹敬执 曹锡璋 吕云阳

序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一个化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通讯和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求无机化学致力于探索和提供种种具有特殊物理和化学性能的前所未有的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺过程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,满足全国科技人员提高科学文化水平以实现四个现代化的热烈愿望,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本

丛书的编写工作。经过多次讨论和协商，拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷，共四十一个专题，从 1982 年起陆续出版。全丛书共约六百余万字，前十卷为各族元素分论，后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见，以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1980 年 9 月

序 言

结构化学是在原子和分子的水平上,研究原子、分子、晶体的结构和运动规律,以及物质的结构和性能间相互关系的科学,是化学的重要分支。本专题《无机结构化学》主要阐述以无机化合物为研究对象的结构化学。

无机化学的内容极为丰富,而且发展很快。许多类型的新化合物陆续制得,新的结构型式、新的键型、新的效应和原理不断发现,不断阐明。现在不论探讨无机物制备的途径和方法、产品的分析和鉴定、产品的结构和性能、以及资源的开发和利用等,均涉及结构化学。随着无机化学的发展以及新技术的利用,无机结构化学也不断丰富了自己的内容;而结构化学又以其实践中总结出来的规律和理论,指导无机化学的实践,彼此互相促进。有关结构的数据、规律和原理,在无机化学中日益显得重要。

这一卷共分九章。前四章分别介绍原子、分子、络合物和晶体的结构规律,第五和第六章分别按金属和非金属介绍元素的结构化学,第七章介绍离子晶体的结构,第八章介绍氢键与有关化合物的结构,第九章专题介绍若干比较重要类型的无机化合物的结构。通过这些章节,一方面介绍结构化学的基本原理、基本规律和有关的基础内容;另一方面介绍若干常见的、典型的无机化合物的具体结构数据。本书既可作为结构化学基础课的参考书,也可作为专业课和科研工作的参考书。

多年来,作者在北京大学化学系从事结构化学的教学和科研工作,深感结构化学的知识和结构数据对化学工作者的重要性。针对结构数据比较分散和不易查阅,作者在编写本书时,尽力加以收集、整理和介绍,以供读者参考。但因本卷篇幅有限,同时考虑本丛书各卷内容相互间的分工配合,面对极为丰富的数据和内容,也

只能取其重要的典型加以介绍。本卷中大多数表列的数据均标明数据来源，各章之后附有参考书目，为读者提供进一步查阅的途径。

我在结构化学的教学和科学研究中，一直得到唐有祺教授的指教和关怀；在编写本书过程中，曾得到张青莲教授和华彤文副教授的关怀和帮助，得到郭正谊、谢有畅和邵美成副教授的帮助，还得到北京大学化学系无机化学教研室和物质结构研究室同志们的支持和帮助；本书初稿承蒙南开大学化学系申泮文教授和赵学庄、沙昆元、赖诚明副教授的审阅，提出许多宝贵的意见和建议，作者在此一并致以衷心的感谢。

由于作者水平所限，取材欠妥，缺点错误在所难免，请读者批评指正。

周公度

1980年8月于北京大学化学系

目 录

序言	xiii
31.1 原子的结构和性质	1
1.1 微观粒子的特性	1
1.1.1 氢原子的 Bohr 模型	1
1.1.2 微观粒子的波粒二象性	5
1.1.3 波函数和 Schrödinger 方程	8
1.2 氢原子的结构	9
1.2.1 氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程及其解	9
1.2.2 量子数的物理意义	14
1.2.3 波函数的图形	17
1.3 多电子原子的结构	28
1.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及其近似解	28
1.3.2 基态原子的电子排布	31
1.3.3 自由原子的状态和光谱项	34
1.4 原子的周期性质	39
1.4.1 原子的电离能	39
1.4.2 原子的电子亲和能	42
1.4.3 原子的电负性	43
1.4.4 原子的氧化态和正离子的电子组态	46
1.5 原子核的结构和性质	48
31.2 分子的结构和性质	53
2.1 氢分子离子 (H_2^+) 的结构和共价键的本质	53
2.1.1 H_2^+ 的 Schrödinger 方程及其解	55
2.1.2 分子轨道的图形表示	58
2.1.3 共价键的本质	60
2.2 简单分子轨道理论和双原子分子结构	61
2.2.1 简单分子轨道理论	61

2.2.2	分子轨道的分布特点和分类	63
2.2.3	同核双原子分子的结构	66
2.2.4	异核双原子分子的结构	71
2.2.5	分子轨道的对称性和反应机理	74
2.3	分子的对称性	77
2.3.1	对称操作和对称元素	77
2.3.2	点群	79
2.4	多原子分子的结构	83
2.4.1	价电子对互斥理论和分子的几何构型	83
2.4.2	杂化轨道理论和有关分子的结构	90
2.4.3	离域 π 键和有关分子的结构	94
2.4.4	缺电子多中心键和有关化合物的结构	95
2.5	共价键的键长和键能	108
2.5.1	共价键的键长和原子的共价半径	108
2.5.2	共价键键能	111
2.6	van der Waals 力和分子的大小	115
31.3	络合物的结构和性质	121
3.1	配位场理论	124
3.1.1	从晶体场理论到配位场理论	125
3.1.2	中心离子 d 轨道能级的分裂	126
3.1.3	络合离子的电子结构	134
3.1.4	d 轨道能级的分裂对络合物性质的影响	136
3.2	σ - π 配键和有关络合物的结构	141
3.2.1	金属羰基络合物和小分子络合物	141
3.2.2	不饱和烃络合物	148
3.2.3	环多烯和过渡金属的络合物	151
3.3	络合物的几何构型	154
3.3.1	二配位络合物的结构	154
3.3.2	三配位络合物的结构	155
3.3.3	四配位络合物的结构	156
3.3.4	五配位络合物的结构	157
3.3.5	六配位络合物的结构	159

3.3.6	七配位络合物的结构	159
3.3.7	高配位络合物的结构	160
3.4	金属原子簇化合物的结构	162
3.4.1	双核原子簇化合物	163
3.4.2	含有 M_3 的原子簇化合物	165
3.4.3	含有 M_4 的原子簇化合物	166
3.4.4	含有 M_5 的原子簇化合物	169
3.4.5	含有 M_6 的原子簇化合物	169
3.4.6	含有八个以上金属原子的原子簇化合物	171
31.4	晶体结构基础	173
4.1	晶体的点阵结构和晶体的对称性	173
4.1.1	晶体结构和点阵	173
4.1.2	晶体的对称性	175
4.2	晶体结构研究在无机化学中的作用	184
4.2.1	晶体的重要性	184
4.2.2	同晶型现象和多晶型现象	190
4.2.3	实际晶体和理想晶体	193
31.5	金属和合金的结构	198
5.1	球的密堆积和金属单质的结构	198
5.1.1	金属键和金属的一般性质	198
5.1.2	等径圆球的堆积	199
5.1.3	金属单质的结构概况	205
5.1.4	金属原子半径	208
5.2	合金的结构	211
5.2.1	金属固溶体的结构	212
5.2.2	金属化合物的结构	215
5.2.3	金属和硼、碳、氮等间隙化合物的结构	226
31.6	非金属元素的结构化学	231
6.1	非金属单质的结构	231
6.1.1	硼	231
6.1.2	碳	235
6.1.3	硅、锗、锡	236

6.1.4	磷、砷、锑、铋	237
6.1.5	硫	240
6.1.6	硒、碲、钋	245
6.1.7	氮、氧、氟、氢	246
6.1.8	氯、溴、碘	249
6.1.9	稀有气体	249
6.1.10	非金属单质结构小结	250
6.2	非金属化合物的立体化学	251
6.2.1	概述	251
6.2.2	IIIA 族元素的结构化学	255
6.2.3	IVA 族元素的结构化学	261
6.2.4	VA 族元素的立体化学	263
6.2.5	VIA 族元素的立体化学	269
6.2.6	VIIA 族元素的立体化学	272
6.2.7	稀有气体化合物的立体化学	275
31.7	离子化合物的结构化学	278
7.1	离子键和点阵能	278
7.1.1	点阵能的计算和测定	278
7.1.2	点阵能的应用	284
7.1.3	键型变异现象	287
7.2	离子半径	290
7.2.1	离子半径的测定	290
7.2.2	有效离子半径	293
7.2.3	离子半径变化的趋势	294
7.3	离子配位多面体及其连接方式	300
7.3.1	正、负离子半径比和离子的配位多面体	300
7.3.2	配位多面体的性质	303
7.3.3	配位多面体的连接	305
7.4	若干二元化合物的结构	312
7.4.1	MX 型化合物的结构	312
7.4.2	MX_2 型化合物的结构	316
7.4.3	若干 MX_3 型化合物的结构	324

7.4.4	若干其它类型离子化合物的结构	327
7.5	有限络合离子的结构	331
7.5.1	无核和单核络合离子的结构	333
7.5.2	多核有限络合离子的结构	336
7.5.3	同多酸和杂多酸的结构	337
7.6	若干多元化合物的结构	342
7.6.1	结构可归为密堆积的多元化合物	342
7.6.2	结构可归为二元型式的多元化合物	346
7.6.3	多元化合物的若干重要结构型式	352
31.8	氢键与有关化合物的结构	360
8.1	氢键及其性质	360
8.1.1	氢键存在的证明	360
8.1.2	氢键的类型	363
8.1.3	氢键的结构特点	365
8.2	水和水合物的结构	368
8.2.1	水分子的结构和配位情况	368
8.2.2	冰的结构	370
8.2.3	水的结构	373
8.2.4	气体水合物的结构	377
8.2.5	水合物的结构	379
8.3	酸和酸式盐的结构	383
8.3.1	酸的种类和酸性的强弱	383
8.3.2	酸的晶体结构	385
8.3.3	质子水合物的结构	387
8.3.4	酸式盐的结构	389
8.4	氢氧化物的结构	395
8.4.1	$M(OH)_n$ 型化合物的结构	395
8.4.2	$MO(OH)$ 型化合物的结构	400
8.4.3	碱式盐的结构	403
31.9	若干重要类型化合物的结构化学	408
9.1	硅酸盐的结构化学	408
9.1.1	概论	408

9.1.2	SiO ₂ 的结构	410
9.1.3	分立型的硅酸盐	412
9.1.4	链型硅酸盐	417
9.1.5	层型硅酸盐	419
9.1.6	骨架型硅酸盐	425
9.2	沸石分子筛的结构化学	427
9.2.1	沸石分子筛的概况和分类	427
9.2.2	第一类沸石分子筛的结构和性能	435
9.2.3	其它各类沸石分子筛的结构	443
9.3	硼酸盐的结构化学	452
9.3.1	硼酸盐的结构概况	452
9.3.2	只含三配位硼原子硼酸盐的结构	455
9.3.3	只含四配位硼原子硼酸盐的结构	458
9.3.4	包含三配位和四配位硼原子硼酸盐的结构	459
9.4	固体离子导体的结构化学	466
9.4.1	概述	466
9.4.2	α-AgI 的结构和性能	468
9.4.3	NaAl ₁₁ O ₁₇ 的结构和性能	470
9.4.4	金属氧化物型的固体离子导体	473
9.5	混合价态化合物的结构化学	474
9.5.1	概述	474
9.5.2	铜、银、金的混合价态化合物	476
9.5.3	第一长周期过渡金属元素的混合价态化合物	481
9.5.4	p 区重元素混合价态化合物	485
9.5.5	其它混合价态化合物	489
化学式索引		497
内容索引		517
物理常数表		521

31.1 原子的结构和性质

原子是由一个原子核和若干个核外电子组成的体系。由于核外电子所带的负电荷可以大于、等于或小于核所带的正电荷,所以在讨论原子问题时,既包括中性原子也包括正、负离子在内。

化学是研究原子之间的化合和分解的科学。化学运动的物质承担者是原子,通过原子间的化合与分解而实现物质的转化。原子的运动规律和原子内部的结构紧密联系,为了说明和掌握化学运动的规律,并运用化学运动的规律去认识和改造客观世界,就要从研究原子的结构及其运动规律入手。

1.1 微观粒子的特性

为了研究原子的结构,必须研究微观粒子的运动规律和特性。本节先介绍氢原子的 Bohr 模型,初步了解人们对原子结构的认识过程以及所遇到的困难,再进一步讨论微观粒子的基本特性——波粒二象性。

1.1.1 氢原子的 Bohr 模型

人们对原子结构的认识是逐步深入的。到上世纪末,人们已认识到原子是由电子和质子组成。1909年 Rutherford 用一束 α 粒子流以高速度穿过 $6 \times 10^{-5}\text{cm}$ 厚的金箔时,发现绝大多数 α 粒子不受阻拦直线通过,少数粒子发生偏转,个别粒子好象碰到坚硬的东西而被弹回,根据这些实验,他认为原子是由一个带正电荷的核以及围绕它运动的电子组成,相互间由静电力结合在一起,就象行星绕太阳转动一样。核的有效体积比起原子来小很多,原子的绝大部分空间都是空的。所以 α 粒子穿过金箔时,绝大多数通行

无阻,只有极少数偶然碰到带正电的核,受静电排斥力的影响而偏转.现在已知原子直径约为 10^{-8}cm ,而原子核的直径约为 10^{-13}cm .

另外从十八世纪末以来,人们发现了一系列关于原子光谱的现象和规律,如原子光谱是线光谱,谱线的频率只能为某些特定数值,并为氢原子光谱归纳出经验公式

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为波数, R 为 Rydberg 常数,其数值为 109737.3cm^{-1} , n_1 和 n_2 为整数, $n_2 > n_1$. 1913年, Bohr 为了解释上述实验结果,并企图解决 Rutherford 提出的“行星绕太阳”原子模型所遇到的困难,即当电子绕核运动时,将不断以电磁波辐射形式损失能量,原子不能稳定存在等问题. Bohr 综合了 Planck 的量子论, Einstein 的光子学说和 Rutherford 的原子模型,提出两点假定:

1. 定态规则: 原子有一系列定态,每一个定态有一个相应的能量 E , 电子在这些定态的能级上绕核作圆周运动,既不放出能量,也不吸收能量,而处于稳定的状态. 原子可能存在的定态受一定的限制,即电子作圆周运动的角动量 M 必须等于 $\frac{h}{2\pi}$ 的整数倍,

此即量子化条件 $M = \frac{n\hbar}{2\pi}$ (式中 \hbar 为 Planck 常数,其数值为 $6.626196 \times 10^{-27}\text{erg} \cdot \text{sec}$. n 为 $1, 2, 3, \dots$).

2. 频率规则: 当电子由一个定态跃迁到另一个定态时,就会吸收或发射频率为 $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ 的光子,这里 ΔE 为两个定态之间的能量差.

按 Bohr 提出的氢原子模型,电子绕核运动的离心力和向心力分别为

$$\left. \begin{aligned} \text{离心力} &= \frac{mv^2}{r} \\ \text{向心力} &= -\frac{e^2}{r^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$