

# 中级无机化学

唐宗薰 张逢星  
王建民 房 喻

成都科技大学出版社

# 中级无机化学

唐宗薰 张逢星  
王建民 房 喻

崔  
斌

成都科技大学出版社

93.10.1

(川)新登字 015 号

### 内 容 提 要

本书是为高等学校化学专业无机化学(II)段教学编写的一部教材。作者力图将化学热力学、动力学、化学键等结构诸理论结合起来叙述元素化学。全书共十二章。主要内容包括元素的周期性和周期不规则性,化学键的近代理论和立体化学,固体化学,酸碱和溶剂化学及主族元素的一些特殊化合物,d区和f区过渡金属的配位化学和叙述化学,无机元素的生物学效应和原子核化学及其应用。在编排上既保持了周期系的系统性,又突出了若干无机化学新知识、新领域。本书可用作理、工科和师范院校高年级学生教材或参考书,也可作为从事无机化学教学和科研人员的参考读物。

### 中级无机化学

唐宗薰 张逢星

王建民 房 喻

---

成都科技大学出版社出版发行

西安美术学院印刷厂印刷

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 22.31

1993年1月第1版 1993年1月第1次印刷

字数: 580千字 印数: 1-1500

ISBN 7-5616-1546-9/O·102

---

定价: 10.90元

## 序

本世纪四十年代以来,无机化学进入了一个迅猛复兴并飞跃发展的时期。具有特殊性能和结构的新型化合物大量涌现、新的知识、新的发展领域层出不穷、新的理论研究在大踏步地前进。而大学化学系本科的无机化学教学,在一年级一次完成的传统模式亦然存在,显得苍老、缺乏活力而不适应。近些年来,为了解决这个矛盾,适应突飞猛进发展的形势需要,无机化学教学也开始发生了很大的变化,打破旧传统,代之以无机化学分段设置课程的结构改革,以保证化学系本科生对现代无机化学的新知识、新领域和新理论有个系统而较深入地梗概地了解,踏上时代的步伐。

大一无机化学课程,基本上是在建立在中学数、理、化基础之上。它分为两大块:一块为普通化学原理,另一块为基础元素化学。前一块既是为基础元素化学的学习做好理论准备,又是为其它后续化学课程起导论作用;后一块基础元素化学是依元素周期系对元素及其化合物的性质进行论述。但由于数、理及化学理论知识的局限性,要从结构化学、化学热力学及动力学等理论上进行深入阐述,显然是不可能的,因之显得不足。一些学校则在化学系四年级或研究生一年级开设的无机化学课程中介绍一些无机专题或无机化学的新领域,这又显得脱节或遗漏。所以化学系本科生的无机化学知识水平仍得不到根本提高。若在大一无机化学及后续课分析化学、有机化学、物理化学及结构化学等学习的基础上,开设中级无机化学,系统介绍现代无机化学的新理论、新领域和新知识,这既是化学系本科生对现代无机化学知识水平要求的需要,又是初级和高等无机化学两个层次之间建立相应衔接的必然趋势。为此,唐宗薰和张逢星等同志勇敢地接受了编写《中级无机化学》的任务。本书的初稿作为讲义在西北大

学化学系三年级学生中使用两届，反映颇好，这从教学实践上证明是对头的、可行的。现《中级无机化学》正式出版，无疑是作者的一项成功而有益的尝试，是他们辛勤劳动的成果。

从本书的取材和编排来看，它具有这样几个特点：首先，化学是一个整体，各个化学学科分支是互相融合、互相渗透的。《中级无机化学》将化学热力学、动力学和结构理论等密切结合起来论述元素化学，得到了较好的体现；其次，本书仍然以元素周期系为框架来建立课程体系，体现了无机化学的系统性、整体性和连贯性；第三，本书对现代无机化学的重要理论如酸碱理论、配位场理论、电子光谱理论、化学热力学等及其应用和若干发展迅速而激荡人心的无机发展新领域如固体化学、有机金属化学、原子簇化学和生物无机化学等，都给予了足够的注视。这样的尝试在国内同类教材中尚不多见，很有特色。且全书内容丰富、层次分明、条理清晰、文笔流畅，讨论问题的方式方法也颇具匠心。全书配有相当数量的习题，书后列有重要文献资料来源，这对提高学生学习兴趣、巩固所学的知识都是十分有益的。

本书除适应理、工科化学系高年级学生中级无机化学课程采用教材之外，也适应于高等师范院校化学系无机化学选课和大学后教育的参考教材，对其它化学科研工作者和对无机化学感兴趣的同志也有较高的参考价值。

陈佩珩

1992年5月于西大

# 前 言

从本世纪四十年代开始，无机化学进入了一个前所未有的复兴和发展时期：无机化学和有机化学之间的界限越来越模糊，尽管碳与非金属元素形成的大多数化合物不包括在无机化学中，但有机金属化合物却是近代无机化学研究的重要课题；配位化学是通向现代化学的桥梁，量子化学所揭示的价键和分子结构图象为无机化学提供了讨论无机化合物的物理和化学性质更为可靠的基础，热力学在无机化学中的应用使无机化学的描述更加精确和更加定量化，这三个理论化学的发展并应用到无机化学使得现代无机化学已完全超越了无机化学只是将大量选择的事实纳入周期系的某些规律的阶段；无机化学的理论研究和应用发展同步进行，日益成为化学物质产品、建筑材料和功能材料及湿法冶金等的基础。

现代无机化学的上述特点反映在教学上，要求在内容上加强无机新型化合物的介绍，在方法上能突出结构化学、配位化学及热力学等基础理论在无机化学中的应用。这种趋势迫切需要改变传统的、仅建立在学生中学数理化基础上的无机化学在大学一年级的一次完成式教学模式。目前，在国内外的很多高等学校化学系中正在试行的两段式或多段式的循环分段设课办法正是顺应无机化学的发展所采用的较好模式。

大学一年级主要侧重无机化学基本原理和以周期系为纲对元素的基础知识的讲授，这既是无机化学最基础的内容，又为后续课提供了充分的准备。在大学高年级开设的无机化学课则在同学掌握了一定的分析化学、有机化学、物理化学及结构化学等方面知识的基础上进一步介绍一些典型的新型无机化合物和无机反应，并尽可能多的运用结构和热力学知识加以描述。

遵循上述思想，我们编写了《中级无机化学》讲义，作为

西北大学本科化学系高年级无机化学(II)段教材。经过两年的教学实践,参考了学生的反应并广泛征求校内外同行的意见之后进行了反复修改、补充而成此书。《中级无机化学》全书分为十二章,第1-5章是理论基础和主族元素化学,主要讨论元素的周期性和周期不规则性、化学键的成键理论和立体化学、无机固体化学、酸碱和溶剂化学、主族元素的一些配合物、有机金属化合物和簇化合物等。第6-10章包括过渡金属化学概论和配位化学、*d*区过渡金属元素和*f*区过渡元素的叙述化学、过渡金属的有机化合物化学及金属原子簇化合物化学和有关的反应机理及催化动力学等。第11和12两章各自独立成篇,分别介绍无机元素的生物学效应、原子核化学及其应用。上述《中级无机化学》的内容包括了基础理论、元素及其化合物的化学及新知识、新领域三大部分,它们之间相互联系又相互补充。

我们认为,现代无机化学,它既有翔实的实验资料,又有坚实的理论基础。《中级无机化学》面对的是学完了《无机化学(I)》、《分析化学》、《有机化学》、《物理化学》和《结构化学》等基础课的高年级学生,其目标应该是要尽量运用《结构化学》、《物理化学》以及其它先行课所学的理论知识来解决无机化学的问题,它在理论深度上应有一定的高度,因此,《中级无机化学》应该包括有一定份量的近代无机化学理论的内容。我们在有关章节介绍了分子的对称性和群的知识、多原子分子的分子轨道法处理,这就为处理一些复杂配合物、为应用配位场理论准备了充分的条件。在《结构化学》中已安排有配位场理论的内容,我们在《中级无机化学》中除作适当扩展外,主要是应用配位场理论去处理无机化学中的实际问题。过渡金属离子及其配合物的丰富颜色是过渡元素的显著特征,而电子光谱的理论又是配位场理论最重要的应用,因此我们在有关章节特别安排了光谱选律,Orgel图和T-S图的介绍。热力学在无机化学上的应用则贯穿于《中级无机化学》的始终,我们引导学生

将宏观的热力学数据与微观的结构因素联系起来。通过晶格能的计算、玻恩 - 哈伯循环的设计和应用化合物的标准生成焓来预测和判断化合物的稳定性；用交换能来解释过渡元素的特殊价层电子构型；用对水化能的静电作用和配位场效应的计算分析找出静电作用是水化能的主要能量贡献项，从而说明了  $\text{Cu}^{2+}$  在水溶液中比  $\text{Cu}^+$  更加稳定的原因等。这样做的结果，不仅使学生能加深对无机物性质的认识，而且也能使学生加深对《结构化学》、《物理化学》中学过的原理的理解。

同时，我们也认为，元素化学应该是无机化学的主体。搞好元素和化合物的教学应该是《中级无机化学》义不容辞的责任。我们在较深入讨论一些理论问题的同时，也充分重视了元素及其化合物性质的介绍。作为本书的开篇我们安排了元素周期性和周期反常现象，它既是对《无机化学(I)》元素化学的小结，又起到了承前启后的作用。我们除了在过渡金属通论中总结、比较和归纳了第一过渡金属元素的性质和反应外，还专辟章节较系统地介绍第二、三过渡系元素、 $4f$ 和 $5f$ 元素、硼烷及其衍生物以及非金属元素、主族金属元素、过渡金属元素的生物学效应、重金属元素的生物毒性和解毒等。这样，若将《中级无机化学》同《无机化学(I)》的内容联系到一起，我们便在无机化学中较为系统地讨论了周期表中所有各周期的各族元素。

我们还认为，作为90年代的本科大学生，他们应该对无机化学的新成就新发展有所了解。为此，《中级无机化学》注意介绍无机化学中的一些新知识和新领域，如广义酸碱定义、溶剂化学、软硬酸碱理论、“超酸”和“魔酸”、无机晶体结构、快离子导体、半导体、电子合金及其它一些无机功能材料、缺电子化合物、金属羰基化合物、 $\pi$ -酸配体配合物、 $\pi$ -配合物、夹心配合物、有机金属化合物、金属-金属多重键及金属原子簇化合物、冠醚配合物等等。通过对这些知识的介绍，可以开阔学生的视野，增加学生学习无机化学的兴趣。



我们在编写《中级无机化学》时还特别注意《中级无机化学》同《无机化学(I)》的衔接和同《高等无机化学》的分工，《无机化学(I)》、《中级无机化学》和《高等无机化学》是同一学科的三个不同层次的课程，它们既有密切的联系，同时又有明显的区别。《无机化学(I)》在化学键理论方面主要涉及简单分子的价键理论，在元素化合物部分则主要讨论主族元素和第一过渡系元素，而《中级无机化学》在理论上重点讨论配位场理论和分子轨道理论，在元素化学上则注重过渡元素特别是重过渡元素和内过渡元素，它着眼于最基本的原理和最重要的知识以及一些带普遍性的规律问题。尽管《中级无机化学》也给学生介绍无机化学的新成就、新进展和一些现代无机化学的生长点。但我们只是作基础知识性质的介绍，只是要求学生现代无机化学的发展方向有一个梗概性的了解，达到开阔眼界、增长知识的目的，而不是象《高等无机化学》那样进行系统而深入的讨论。因此，《中级无机化学》是介于《无机化学(I)》与《高等无机化学》之间的一门中级水平的无机化学教材，在深度和广度上，在知识的层次上始终保持在“中等”的水平上。

《中级无机化学》也注重处理好与《结构化学》、《物理化学》的关系。《中级无机化学》的目标是应用近代理论化学的成就去解决无机化学的问题，而不是讨论理论本身。因此，处理好与这两门课的关系实际上就是解决好理论的应用问题。《中级无机化学》注意避免重复《物理化学》和《结构化学》已讲过的原理，而是立足于引导学生运用这些原理去说明无机元素及化合物的性质以及无机反应规律的问题。

《中级无机化学》尽管反映了编者的某些教学思想，但还是很不成熟。如何处理好与先行课程的衔接和与后续课的关系，如何掌握课程的深度和广度等都应作深入的研究并通过教学实践去加以解决，同时也诚恳期望得到同行的批评和建议。

本书作为无机化学系列教材建设的目标之一，无机教研室许

多老师参加了大纲的讨论,在编写过程中始终得到西北大学化学系领导的支持和鼓励,无机教研室任友贤副教授、何明安副教授、冉新权副教授对本书提出了许多宝贵意见。参加编写的有张逢星(第1-5章)、唐宗薰(前言、第6、7、10、12章)、王建民(第8、9章)、房喻(第11章)。唐宗薰同志负责全书的统稿、改写和定稿工作。陈运生教授、陈佩珩教授审阅了全书。马太儒教授对本书的出版做了大量工作。陈煦霞同志绘制了插图。借本书出版之机,编者对所有热情关怀和支持本书的人们表示诚恳的感谢。

由于编者知识和水平有限,书中错误难免,恳切希望读者提出批评和指正。

编者  
1992.5

# 目 录

## 序

## 前言

<b>第一章 元素周期性和周期反常现象</b> .....	1
1-1 原子参数和周期性变化趋势 .....	1
1.1.1 元素周期系中各元素间的联系 .....	1
1.1.2 屏蔽效应 钻穿效应和有效核电荷 .....	3
1.1.3 原子半径和共价半径 .....	4
1.1.4 电离能 .....	6
1.1.5 原子的电子亲合能 .....	9
1.1.6 原子的电负性 .....	9
1-2 单质的性质及其周期性递变规律 .....	12
1.2.1 结构和聚集态 .....	12
1.2.2 物理性质 .....	14
1-3 主族元素化合物的周期性性质 .....	17
1.3.1 分子型氢化物 .....	17
1.3.2 氟化物 .....	19
1.3.3 氧化物及其水合物 .....	23
1.3.4 常见无机含氧酸盐的溶解性和热稳定性 .....	28
1-4 周期反常现象 .....	33
1.4.1 第二周期性和原子模型的松紧规律 .....	33
1.4.2 氢和第二周期元素的反常性质 .....	39
1.4.3 过渡后 $p$ 区元素的不规则性 .....	42
1.4.4 第六周期重过渡元素的不规则性 .....	46
<b>第二章 化学键 对称性和立体化学</b> .....	48
2-1 离子键形成中的能量 .....	48
2.1.1 气相中离子键形成中的能量 .....	48
2.1.2 晶体中的离子键形成中的能量 .....	50

2.1.3	晶格能的实验确定 .....	56
2.1.4	晶格能在无机化学中的应用 .....	57
2-2	共价分子的成键理率 .....	63
2.2.1	分子轨道理论和简单双原子分子的分子轨道法处理 .....	63
2.2.2	多原子分子的分子轨道 .....	70
2.2.3	键参数及其定量描述 .....	78
2-3	对称性和立体化学 .....	87
2.3.1	对称操作和对称元素 .....	87
2.3.2	对称群 .....	90
2.3.3	分子立体构型的判断—价层电子对互斥理论 .....	102
2.3.4	主族元素的立体化学 .....	107
<b>第三章 无机固体化学 .....</b>		<b>113</b>
3-1	无机固体的合成 .....	113
3-2	晶体结构 .....	116
3.2.1	化学键和晶体 .....	116
3.2.2	晶体的结构 .....	116
3.2.3	半径比和电负性对晶体结构的影响 .....	127
3.2.4	Pauling 规则 .....	128
3.2.5	等电子原理的应用 .....	132
3-3	晶体缺陷及其应用 .....	133
3.3.1	实际晶体中的缺陷 .....	133
3.3.2	非整比化合物 .....	135
3.3.3	离子固体的导电和固体电解质 .....	136
3.3.4	超导 .....	139
3-4	金属 .....	141
3.4.1	键能和结构 .....	141
3.4.2	Hume-Rothery 化合物 .....	145
3.4.3	金属性化合物 .....	146
3.4.4	能带理论 .....	146
3-5	半导体 .....	150

3.5.1	本征半导体和化合物半导体	150
3.5.2	杂质半导体	152
3.5.3	缺陷半导体和控制价半导体	153
3.5.4	半导体的应用	154
<b>第四章</b>	<b>酸碱和溶剂化学</b>	<b>157</b>
4-1	酸碱概念	157
4.1.1	电子酸碱概念	157
4.1.2	质子酸碱和质子溶剂	162
4-2	溶剂化学	166
4.2.1	水溶液体系	166
4.2.2	非水质子溶剂体系	169
4.2.3	非质子溶剂体系	173
4-3	酸碱强度	177
4.3.1	水溶液中的质子酸碱的强度	177
4.3.2	非水溶剂中的质子酸碱的强度	188
4.3.3	电子酸碱的强度	192
4.3.4	超酸和魔酸	193
<b>第五章</b>	<b>主族元素的一些配合物 有机金属</b>	
	<b>化合物和簇化合物</b>	<b>197</b>
5-1	电子给体-受体配合物	197
5.1.1	主族金属离子作为受体的化合物	197
5.1.2	准金属电子受体化合物	204
5-2	有机金属化合物	206
5.2.1	有机金属化合物及其成键特征	206
5.2.2	Li, Be, B和Al的有机金属化合物	207
5.2.3	II B, III A和IV A元素的有机金属化合物	210
5-3	非金属原子簇化合物—硼烷及其衍生物	215
5.3.1	硼烷	216
5.3.2	硼烷衍生物	236
<b>第六章</b>	<b>d区过渡元素化学通论</b>	<b>244</b>

6-1	<i>d</i> 轨道的特性与过渡元素的价电子构型 .....	244
6-2	过渡元素的配位化学 .....	248
6.2.1	晶体场理论和配位场理论 .....	248
6.2.2	分子轨道理论 .....	267
6.2.3	晶体场理论、配位场理论及分子轨道理论的比较 .....	272
6-3	过渡金属化合物的电子光谱 .....	272
6.3.1	电子吸收光谱 .....	272
6.3.2	配体内部光谱 .....	274
6.3.3	配位场光谱 .....	275
6.3.4	电荷迁移光谱 .....	290
6-4	过渡元素的磁性 .....	292
6.4.1	磁性分类 .....	292
6.4.2	磁矩的计算 .....	294
6.4.3	磁矩的实验确定 .....	299
6-5	过渡元素氧化还原反应的热力学 .....	301
6.5.1	第一过渡系电对 $M^{2+}/M$ 的电极电位 .....	301
6.5.2	第一过渡系电对 $M^{3+}/M^{2+}$ 的电极电位 .....	306
6.5.3	强场配体对电对氧化态稳定性的影响 .....	307
<b>第七章 <i>d</i> 区过渡元素的叙述化学 .....</b>		<b>313</b>
<b>I 第一过渡系元素 .....</b>		<b>313</b>
7-1	第一过渡系单质和化合物制备的一般方法 .....	313
7.1.1	元素在自然界的存在和提取 .....	313
7.1.2	过渡元素简单化合物的制备 .....	319
7-2	第一过渡系元素氧化态及物种的特征和分布 .....	323
7.2.1	与半径和电荷有关的性质通过氧化态的讨论 .....	323
7.2.2	物种的分布特征与氧化态的关系 .....	324
7.2.3	吉布斯自由能-氧化态图 .....	326
7.2.4	低氧化态物种 .....	328
7.2.5	中等氧化态物种 .....	328
7.2.6	过渡系元素高氧化态物种的稳定性 .....	329
7-3	第一过渡系元素的化学 .....	331

7.3.1	锰	331
7.3.2	锰前过渡元素	334
7.3.3	锰后过渡元素	336
7-4	过渡元素化学的 <i>d</i> 电子构型分类	347
	II 重过渡元素	351
7-5	重过渡元素的特点	352
7-6	IVB—VII B 族重过渡元素化学	355
7.6.1	存在与制备	355
7.6.2	金属的性质和用途	357
7.6.3	主要氧化态及其简单化合物	358
7.6.4	配合物	365
7.6.5	同多酸(盐)与杂多酸(盐)	366
7-7	铂系金属	369
7.7.1	铂系金属的特点	369
7.7.2	配合物	370
7.7.3	铂系金属的应用	372
7-8	IB、IIB 重金属元素	373
7.8.1	存在与提取	373
7.8.2	金属的性质和用途	374
7.8.3	卤化物	375
7.8.4	配合物	376
7-9	关于Cu、Ag、Au和Zn、Cd、Hg活泼性的讨论	378
<b>第八章 <i>d</i>区过渡金属元素配合物的立体化学</b>		
	<b>反应动力学及其制备化学</b>	385
8-1	配合物的几何构型	385
8.1.1	低配位化合物	386
8.1.2	高配位化合物	397
8.1.3	立体化学非刚性和流变分子	401
8.1.4	配合物几何构型的理论预测	
	角重叠模型简介	404

8-2	配合物的异构现象 .....	416
8.2.1	几何异构现象 .....	416
8.2.2	旋光异构现象 .....	420
8.2.3	其它异构现象 .....	423
8-3	配体取代反应 .....	427
8.3.1	基本概念 .....	427
8.3.2	八面体配合物的配体取代反应 .....	433
8.3.3	平面正方形配合物的配体取代反应 .....	445
8-4	电子转移反应 .....	453
8.4.1	外球机理 .....	453
8.4.2	内球机理 .....	456
8.4.3	双电子转移反应 .....	461
8-5	配合物的制备 .....	463
8.5.1	经典配合物的制备 .....	463
8.5.2	异构体的制备与分离 .....	468
8.5.3	大环配合物的模板合成 .....	471
<b>第九章 有机过渡金属化合物和金属原子簇化学 .....</b>		<b>478</b>
9-1	金属羰基化合物 .....	478
9.1.1	概述 .....	478
9.1.2	有效原子序数规则 .....	480
9.1.3	金属羰基化合物的制备及其反应 .....	483
9.1.4	羰基化合物的结构和化学键 .....	485
9-2	类羰基配体的有机过渡金属化合物 .....	491
9.2.1	分子氮配合物 .....	492
9.2.2	亚硝酰基配合物 .....	495
9.2.3	CN <sup>-</sup> 配合物 .....	496
9.2.4	AR <sub>3</sub> 配体配合物 .....	496
9-3	不饱和链烃配合物 .....	497
9.3.1	乙烯配合物 .....	498
9.3.2	乙炔配合物 .....	500
9-4	金属环多烯化合物 .....	502



9.4.1	茂夹心型化合物	502
9.4.2	苯夹心型化合物	507
9.4.3	环辛四烯夹心型化合物	509
9-5	过渡金属原子簇化学	509
9.5.1	金属-金属键	510
9.5.2	18电子规则在原子簇中的应用	513
9.5.3	过渡金属羰基簇化合物	515
9.5.4	过渡金属的卤素簇	523
9.5.5	过渡金属簇化合物的合成与反应	524
9-6	应用有机金属化合物和簇化合物的 一些催化反应	527
9.6.1	过渡金属有机化合物的催化反应	527
9.6.2	金属羰基化合物的催化反应	529
9.6.3	金属原子簇的催化反应	531
<b>第十章</b>	<b>f区过渡元素化学</b>	<b>537</b>
	<b>I 镧系元素</b>	<b>537</b>
10-1	概述	537
10.1.1	镧系和稀土	537
10.1.2	镧系元素的价电子层结	538
10.1.3	原子半径和离子半径	540
10-2	镧系元素的存在 提取和用途	543
10.2.1	镧系元素的存在 提取和用途	543
10.2.2	镧系(稀土)分离	544
10.2.3	镧系金属的制备	550
10.2.4	用途	550
10-3	镧系元素的性质	551
10.3.1	镧系金属的物理性质	551
10.3.2	镧系元素的化学性质	552
10.3.3	氧化态	554
10.3.4	镧系元素的光学性质	558