



面向 2 1 世纪 课程 教材

无机化学

申泮文 主编



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

无机化学

申泮文 主编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/申泮文主编. —北京: 化学工业出版社,
2002.1

面向 21 世纪课程教材

ISBN 7-5025-3357-5

I. 无… II. 申… III. 无机化学-高等学校-教材 IV.061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 090515 号

面向 21 世纪课程教材

无 机 化 学

申泮文 主编

责任编辑: 梁 虹 徐世峰

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 39¼ 彩插 3 字数 708 千字

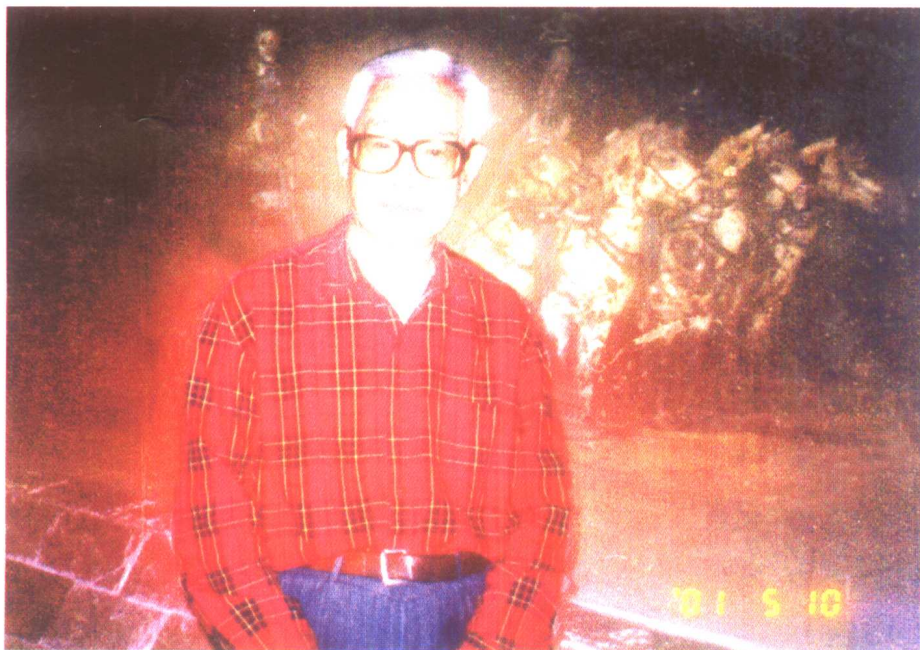
2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3357-5/G·910

定 价: 56.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换



本书主编申泮文院士



张青莲院士

(摄于1992年北戴河老虎滩, 申泮文摄)



戴安邦院士 (1901~1999)

戴安邦院士是我国当代无机化学学科的重要奠基人之一，江苏丹徒人，南京大学化学系教授，服务于国家化学教育七十余载，坚持基础课教学，善于启发式教育，引导学生掌握求知方法和科学思维训练。创建了南京大学配位化学研究所并建设成为国家重点实验室。科研和人才成果并茂。他奉行的格言是“立身首要是品德，人生价值在奉献”。(照片 1990 年摄于广东肇庆七星岩，申泮文摄)



顾翼东院士 (1903~1996)

顾翼东院士是我国当代无机化学学科的重要奠基人之一，江苏苏州人，复旦大学化学系教授，从事我国丰产元素钨、钼、铌、钽和稀有元素化学研究，科研成果和人才培养有多方面的贡献。顾先生生活朴实无华，不求名利，但问耕耘，为人师表，德高望重，春风桃李，恩泽教坛，深受学者们的敬仰和爱戴。（照片1985年摄于黄山天下第九洞天）



柳大纲院士 (1904~1991) (左) 与申泮文院士合影

柳大纲院士是我国当代无机化学学科的重要奠基人之一。江苏仪征人，曾任中国科学院化学研究所所长，在解决我国核燃料前、后处理中的化学问题，以及荧光灯料的产业化等问题，有诸多贡献。是我国盐湖化学研究的开创人和中国科学院青海盐湖研究所的主要创办人。柳老的道德风范、献身精神与卓越贡献，深受化学界和科学界同仁的尊敬。（照片摄于1985年南京全国无机化学学术讨论会上）

《无机化学》编写人员

第1章	化学元素的原子量	钱秋宇教授	北京大学
第2章	无机化合物的结构 和对称性	周永洽教授 张守民博士 邱晓航博士	南开大学
第3章	配位场理论和配位 化学	余宝源教授 孙为银教授	南京大学
第4章	超分子化学	刘育教授	南开大学
第5章	金属-金属键与金 属原子簇化合物	宋礼成教授	南开大学
第6章	硼烷和杂硼烷化学	朱声逾教授 车云霞教授 申泮文院士	华东理工大学 南开大学 南开大学
第7章	富勒烯及相关结构 物质	顾镇南教授	北京大学
第8章	过渡元素化学	谢高阳教授 岳斌副教授	复旦大学
第9章	稀土元素化学	苏勉曾教授	北京大学
第10章	生物无机化学	徐辉碧教授 周井炎教授	华中理工大学
第11章	无机固体化学	杨宏秀教授	天津大学
第12章	无机材料科学概要	杨宏秀教授	天津大学
第13章	盐湖化学	高世扬院士 夏树屏教授	青海盐湖所

编 者 序

回顾 20 世纪的百年诺贝尔自然科学奖获奖者所在国家的分布, 美国独占鳌头。在这 100 年当中, 美国科学家获奖人次占全球的 60%。若仅以最后 25 年计, 即在 1976~2000 年期间, 美国科学家获奖人次竟占该期间获奖人次的 80%。这当然与美国经历两次世界大战成为知识移民大国直接有关, 全世界的科技精英集中到了美国。另一方面, 此种情况也同美国国家体制和社会风气之重视科技进步有关。值得注意的是 100 年中美国诺贝尔自然科学奖获得者所在工作单位的分布。

编号	工作单位	获奖人次	编号	工作单位	获奖人次
1	哈佛大学	23	12	芝加哥大学	6
2	哥伦比亚大学	15	13	洛氏医学研究院	6
3	斯坦福大学	14	14	IBM 实验室	5
4	加州理工学院	10	15	国立卫生研究院	4
5	加州大学伯克利分校	8	16	威斯康辛大学	3
6	康奈尔大学	8	17	华盛顿大学 (西雅图)	3
7	麻省理工学院	8	18	华盛顿大学 (路易斯)	3
8	洛克菲勒大学	8	19	旧金山医学院	3
9	加州大学	7	20	耶鲁大学	3
10	贝尔实验室	7	21	通用电气公司	3
11	普林斯顿大学	7			

由上表可见, 在美国获诺贝尔奖最多的 21 个单位中, 研究机构只有 4 家, 而高等学校的科学家却占有绝对优势 (17 个单位占人次 86%)。这个统计给我们提供了一个有意义的启示; 美国高等学校的科技优势, 是美国国家经济实力、科技实力、国防实力和国家发展趋势的强大支柱力量。这是我国在科教兴国战略中必须加以重视和考虑的问题。他山之石, 可以攻玉。在我们的科教兴国战略中, 似乎应该重视结合我国的实际状况, 学习西方, 加强对我国高等学校的教育体制、科技体制、管理体制和资金投入体制等方面的改造, 使我国的高等教育走上为国家的经济建设和现代化服务的轨道。力求有一部分高校在不久的将来能赶上或达到世界一流大学水平, 而后才有可能实现国家总体实力的现代化。

在改造高等教育的问题中, 作为教育工作者, 我们力所能及的工作, 是首先从改革教学方案开始来改造教育体制。作为一名化学教育工作者, 编者

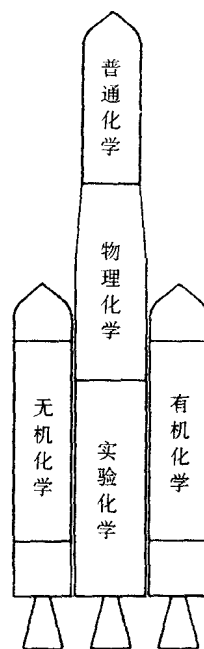
更愿意同广大同事们研讨高等学校化学（化工）专业教学计划和课程设置的改革问题。这也不妨先从 20 世纪百年诺贝尔化学奖的统计出发，来开阔我们的思路。在 20 世纪的百年当中，诺贝尔奖项颁发了 93 届化学奖，按二级学科的分配如下。

二级学科名称	颁奖次数	二级学科名称	颁奖次数	二级学科名称	颁奖次数
无机化学	14 项	有机化学	32 项	物理化学	26 项
高分子化学	5 项	生物化学	11 项	分析化学	6 项

其中美国化学家在百年中获奖人次占 36%，若仅考虑最近 25 年的获奖情况，则美国化学家在此期间获奖人次占到 55%。从这些统计，编者得出两点启示：（1）在高校化学专业教育的课程设置中，无机化学、有机化学和物理化学应该是课程的主体。（2）美国的化学教育是先进的，是美国强大科技实力的重要组成部分。我们不妨参考借鉴美国高校化学专业的教学计划和课程设置状况，考虑我们的改革步伐。

从因特网上查索了美国的 5 所世界知名大学（哈佛、麻省理工、康奈尔、普林斯顿、伯克利加州大学）化学系的教学计划，发现他们的课程设置至为简明，化学系的必修课只有 5 门，它们是 General Chemistry；Physical Chemistry；Inorganic Chemistry；Organic Chemistry；Experimental Chemistry。分支学科的教育安排，恰好与过去百年诺贝尔化学奖受奖最多的二级学科一致，顺应了化学科学自然发展的趋势。编者为此设计了一个“化学课程体系的火箭模型”，如右图所示。

对这个模型所设计的化学课程设置架构作一些说明：（1）高等学校化学专业的课程设置，应以普通化学为先导，实验化学和物理化学为主体，无机化学和有机化学并列作为课程体系的比翼助推器。（2）普通化学（General Chemistry，正确译名应为“化学概论”）是高等学校化学教育入门的绪论课，概述化学科学的任务、研究目的、研究方法、学科的内容和特点、次级学科的划分、与其他自然科学社会科学的关系，对人类社会持续发展所起的作用和意义等，明确学习目标，并为学生选择未来专业方向提供背景知识。（3）实验化学是化学教育的重要基础，处于



化学课程体系的火箭模型图

模型的推进剂燃烧室的基础部位，自始至终贯穿于化学教育全过程，独立于理论课程，但又与理论讲授密切结合。(4) 无机化学和有机化学课程是在普通化学和物理化学的基础上开设的，应该重视两门课程各自的理论体系，课堂讲授应以理论传授为主，叙述性知识应留给学生自主学习。(5) 副修课程和选修课程未入模型另列。

编者为化学专业大一普通化学编撰了一部教科书《近代化学导论》，已列入高等教育“面向 21 世纪课程教材”系列，对此不作进一步论述了。

无机化学是研究人类周围为数众多的无机物质的组成、结构、性质和无机化学反应过程的科学。由于在 20 世纪科技进步，无机化学在理论和应用两个方面都取得了长足发展。由于人工合成元素工作在理论上和技术上的进步，人工元素一个一个地发现（已到 118 号元素），使人们的理论预见已可深入到化学元素周期系的深邃周期（第 8、9 周期）。结构化学理论、配位场理论、金属-金属键理论、主-客体化学结合理论等无机化学理论知识的发展，使得无机化学领域增添了丰富新颖内容，有如配位化学、原子簇化合物化学、超分子化学、生物无机化学等。随着高新技术的发展，无机化学应用领域得到极大扩展，特别是过渡元素化学、稀土元素化学、无机固体化学、无机材料化学等都得到了新的发展。随着发展高科技、实现国际化的国际性潮流，无机化学以主角之一的身份登上了当代世界科技舞台。所以无机化学与有机化学成为化学教育并列的两门主流课程，也是科技历史发展的必然。

在本项教学改革的化学课程体系中，无机化学所处的位置，是一种全新安排，有别于过去学习前苏联的课程体系。为适应这种新的改革形势，需要编著一部新的教科书，供广大师生使用。这部教科书既应表达出与其课程位置相对应的理论水平，又要反映出无机化学学科在 21 世纪的发展走向。编写这样一部新教材，是一项艰巨任务，可能还要承担失败的风险。为了求得编撰工作的顺利与成功，编者求援于名校专家，群策群力，作共同完成艰巨任务的尝试。编撰章目和各章作者名录已专门列出。经与各参编专家协议，制定了如下编写原则。

(1) 以专题的形式撰写无机化学的近代成就与发展现状，各专题选录的文献水平，应能达到当代国际前沿。

(2) 在相关的章中反映我国的研究进展和学术水平，例如在“配位场理论和配位化学”章中应适度反映南京大学配位化学国家重点实验室的工作成就；在“盐湖化学”章中反映中国科学院青海盐湖研究所的工作成就等等，鼓励作者专家在撰文介绍自己的特色成就。

(3) 在相关章节中，用一定篇幅介绍我国当代无机化学四位奠基人的业绩，这就是：在“化学元素的原子量”中介绍张青莲院士的奠基性业绩；在

“配位化学”中介绍戴安邦院士的贡献；在“过渡元素化学”中介绍顾翼东院士的业绩；在“盐湖化学”中介绍柳大纲院士的贡献。以他们的丰功伟绩作为对读者的鼓舞激励，并借以表达全体参编作者们对师长辈的敬意和深切缅怀之情。

经各位特邀作者的持续努力，编撰工作分别顺利完成。在最后集稿过程中，可以告慰的是，不负所望，每章稿件都是精心撰写的，预期的目标都得到美满的实现。我们希望这部特编教材，能够在推动我国高等学校化学化工专业的教学改革中，起到积极作用。但我们也知道，我们的工作仅仅是一种尝试的开始，并非一切完满，还有待充实改进。希望读者在使用本书过程中，对书中的不足和缺点，不吝提出批评指正，我们当虚心听取意见，努力争取再版时改正。任何批评意见我们都是欢迎的。

本书在编写过程中，得到参编作者所在校院所领导的广泛支持，复又得到化学工业出版社的大力支持，使本书得到快速出版的机会。我们对所有关心和帮助本书顺利出版的热心人士表示衷心地感谢，也对责任编辑对本书稿的润色和编辑加工工作表示深切的感谢。

内 容 提 要

本书作为化学化工类专业高年级学生教材，全面系统地介绍了无机化学学科的最新研究进展。内容涉及元素原子量、化合物结构和配位化学、超分子化学、金属-金属键、硼烷化学、富勒烯、过渡元素化学、稀土元素化学、生物无机化学、无机固体化学、无机材料化学、盐湖化学等分支领域。全书除反映学科进展外，更注意我国科学家和有关院校院所的当代贡献，发扬我国学者的爱国敬业精神。

除作教材外，本书也是从事化学化工科研工作人员的有益读物。

目 录

第1章 化学元素的原子量	1
1.1 原子量标度的变迁	1
1.2 原子量的测定方法	4
1.2.1 化学法测定原子量	4
1.2.2 质谱法测定原子量	6
1.2.3 校准质谱法测定原子量	8
1.3 原子量的不确定度	9
1.4 校准质谱法测定原子量.....	10
1.5 张青莲院士与当代中国无机化学.....	15
参考文献	15
第2章 无机化合物的结构和对称性	17
2.1 导论.....	17
2.1.1 固态的重要性.....	17
2.1.2 无机化合物的结构式.....	19
2.1.3 几何和拓扑限制.....	21
2.1.4 关于对称性.....	22
2.2 多面体.....	23
2.2.1 多面体.....	24
2.2.2 多面体分子和离子.....	28
2.2.3 环状分子和离子.....	30
2.2.4 无限线形分子和离子.....	31
2.3 分子和晶体中的键.....	32
2.3.1 共价键的长度.....	35
2.3.2 非过渡元素简单分子和离子的构型.....	36
2.3.3 离子键.....	41
2.3.4 van der Waals 键	47
2.3.5 金属-金属键	47
2.4 共价键.....	48
2.4.1 价键理论.....	49
2.4.2 分子轨道理论.....	51

2.4.3	价键和分子轨道理论比较	53
2.4.4	杂化	54
2.4.5	多重键	58
2.4.6	离域	59
2.4.7	电负性	62
2.4.8	分子结构	65
2.4.9	键长	67
2.5	分子对称性和群论基础	69
2.5.1	对称操作和对称要素	70
2.5.2	群与点群	72
2.5.3	群的表示	77
2.5.4	可约表示及其约化	81
2.5.5	分子对称性和群论应用举要	84
	参考文献	85
第3章	配位场理论和配位化学	86
3.1	晶体场理论	86
3.1.1	d 轨道能级的分裂	87
3.1.2	影响晶体场分裂能的因素	89
3.1.3	高自旋和低自旋	91
3.1.4	晶体场稳定化能和热力学性质	92
3.1.5	Jahn-Teller 效应	94
3.2	分子轨道理论	96
3.2.1	八面体配合物的分子轨道	96
3.2.2	四面体配合物的分子轨道	101
3.2.3	平面正方形配合物的分子轨道	101
3.3	配合物的电子光谱	102
3.3.1	d^1 和 d^9 体系	103
3.3.2	自由离子谱项在配体场中的分裂	103
3.3.3	能级图	104
3.3.4	d-d 光谱的解释	105
3.3.5	电荷迁移光谱	107
3.4	近代配位化学	108
3.4.1	我国无机化学和配位化学奠基人、功勋教授戴安邦院士 和硅、铬、钼、铂等元素的配位化学	109
3.4.2	具有气体吸收、贮藏功能的多孔金属配合物	111

3.4.3 具有二阶非线性光学性质配合物的设计和合成	113
3.4.4 分子器件材料	114
3.4.5 分子基磁性材料	117
3.4.6 配位催化	119
3.4.7 用低热固相反应方法合成 Mo (W) -S-Cu (Ag) 原子簇 化合物	120
3.4.8 生物无机化学	122
参考文献	126
第4章 超分子化学	128
4.1 超分子化学的基本概念	128
4.2 超分子体系中的分子识别	129
4.2.1 冠醚的离子/分子识别	129
4.2.2 环糊精为受体的分子识别	136
4.2.3 杯芳烃为受体的离子/分子识别	147
4.3 分子组装	151
4.4 展望	158
参考文献	159
第5章 金属-金属键与金属原子簇化合物	163
5.1 金属-金属键	163
5.1.1 金属-金属四键	164
5.1.2 金属-金属三键	166
5.1.3 金属-金属双键	168
5.1.4 金属-金属单键	171
5.1.5 金属-金属键的判别	174
5.2 金属原子簇化合物	175
5.2.1 双核金属簇合物	175
5.2.2 三核金属簇合物	180
5.2.3 四核金属簇合物	185
5.2.4 五核以上金属簇合物	188
5.2.5 等瓣相似原理	191
参考文献	196
第6章 硼烷与杂硼烷化学	198
6.1 硼原子形成化合物时的成键特征	198
6.2 硼烷及相关化合物	199
6.2.1 乙硼烷	199