

大学化学函授教材

现代无机化学概论

王恩波 主编

东北师范大学出版社



大学化学函授教材

现代无机化学概论

王恩波 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

东北师范大学出版社

(吉)新登字12号

现代无机化学概论

XANDAI WUJI HUAXUE GAILUN

王恩波 主编

责任编辑:关广庆 封面设计:李冰彬 责任校对:丁效兰

东北师范大学出版社出版 吉林省新华书店发行
(长春市斯大林大街110号) 长春市第九印刷厂制版
(邮政编码:130024) 长春市第九印刷厂印刷

开本:850×1168毫米 1/32 1992年5月第1版
印张:18.25 插页:1 1992年5月第1次印刷
字数:467千 印数:0 001—1 500册

ISBN 7-5602-0652-2/O·61 压膜定价:5.80元

前 言

“现代无机化学概论”的内容是在读者已学完化学专科所有课程（包括基础无机化学）的基础上，立足于无机化学新发展与教学水平相适应，将当前的需要与长远发展相结合，较全面地介绍了近代无机化学各方面的进展。同时考虑到师范的特点，着重对元素化学给予深入地阐述。又考虑到函授教学的特点，贯彻深入浅出、通俗易懂的原则，在编写本书过程中，避免过深和繁琐的数学推导，力争做到文图并茂，注意知识的系统性，理论和实际的结合。为了便于自学，各章都指出重点，每章都配有内容提要、本章要求、小结以及复习题、练习题。

本书由王恩波教授主编。全书共分十二章，参加编写的有林培良教授（第1章），赵世良教授和王作屏副教授（第4、5、9章），刘景福教授（第3、7、8、12章），王恩波教授和关广庆副教授（第2、6、10、11章）。由王恩波、赵世良教授统稿，最后全书由王恩波教授定稿。本书由吉林大学曹锡章教授审定。

虽然参加本书编写的同志都讲过该课程，具有一定的经验，但由于时间仓促，可能会有许多不足之处，请使用本书的读者多多加以指正。

编 者

1991年5月

目 录

第一章 元素周期性.....	1
内容提要	
本章要求	
§ 1-1 元素周期系理论.....	2
一、元素周期性理论的发展.....	2
二、元素周期表.....	6
三、周期表(族序数)的新标法.....	25
四、元素周期系展望.....	25
§ 1-2 元素性质的周期性.....	33
一、元素性质的周期性.....	33
二、周期系中几种关系.....	48
三、第二周期性.....	50
本章小结.....	52
复 习 题.....	53
练 习 题.....	54
参考书目.....	54
第二章 结构无机化学.....	55
内容提要	
本章要求	
§ 2-1 分子的几何构型.....	56
一、价层电子对互斥理论.....	56
二、杂化轨道理论.....	59
§ 2-2 分子成键的步骤.....	63

一、研究分子成键的步骤.....	65
二、某些无机化合物的结构.....	66
§ 2-3 无机含氧酸的结构.....	69
§ 2-4 无机氧化物的结构.....	72
一、离子性为主的金属氧化物.....	72
二、以共价键或离域 π 键为主的氧化物.....	72
§ 2-5 无机晶体的结构.....	74
一、MX 型化合物的结构.....	76
二、MX ₂ 型化合物的结构.....	79
§ 2-6 主族元素化合物的结构.....	80
一、碱金属.....	80
二、碱土金属.....	80
三、硼与 IIIA 族元素.....	81
四、碳与 IVA 族元素.....	83
五、氮与 VA 族元素.....	85
六、氧与 VIA 族元素.....	89
七、氟与 VIIA 族元素.....	92
§ 2-7 稀有气体化合物.....	93
§ 2-8 酸式盐的结构.....	95
§ 2-9 氢氧化物的结构.....	97
§ 2-10 缺电子分子结构.....	99
本章小结.....	99
复 习 题.....	100
练 习 题.....	100
参考书目.....	101
第三章 无机固体的结构.....	102
内容要提	
本章要求...	
§ 3-1 结构的实验根据——X射线衍射.....	102

§ 3-2 一些定义	105
一、晶胞和晶系	105
二、晶格和布拉维晶格	105
三、晶胞结构的描述	107
§ 3-3 密堆积结构	109
§ 3-4 一些重要的结构类型	115
一、岩盐 (NaCl)、立方硫化锌 (ZnS) 和反式氟石 (Na_2O)	115
二、六方硫化锌 (ZnS) 和砷化镍 (NiAs)	120
三、氯化铯 CsCl	125
四、金红石 (TiO_2)、 CdI_2 、 CdCl_2 和 C_{30}O 结构	126
§ 3-5 影响晶体结构的一些因素	131
一、通式、价态和配位数	132
二、键的性质	133
三、原子或离子的相对大小	135
§ 3-6 离子半径和半径比规则	136
一、离子半径	136
二、半径比规则	140
§ 3-7 离子晶体的晶格能	143
一、晶格能	143
二、克普斯金斯基方程	148
三、波恩—哈伯循环和热化学计算	148
§ 3-8 晶体的缺陷和非化学计量化合物	152
本章小结	155
复 习 题	155
练 习 题	155
参考书目	156

第四章 酸碱和非水溶剂	157
内容提要	

本章要求	
§ 4-1 酸碱的定义	158
一、酸碱的质子理论: 布朗斯特-劳莱的酸碱定义	158
二、酸碱的溶剂理论: 卡迪-埃尔西 (Cady-Elsay) 的酸碱定义	160
三、酸碱的氧离子理论: 勒克斯-费勒德的酸碱定义	162
四、酸碱的电子理论: 路易斯的酸碱定义或广义酸碱理论	163
五、酸碱的正负论: 厄萨诺维奇的酸碱定义	164
六、软硬酸碱 (HSAB)	165
§ 4-2 酸碱的强度	170
一、拉平效应和区分效应	170
二、无机含氧酸的强度	173
三、无机非含氧酸的强度	176
§ 4-3 非水溶剂	180
一、前言	180
二、质子溶剂	181
三、质子溶剂的小结	194
四、质子惰性溶剂	200
五、熔融盐	204
本章小结	207
复 习 题	207
练 习 题	208
参考书目	210
第五章 电极电势在无机化学中的应用	211
内容提要	
本章要求	
§ 5-1 元素电势图	212
§ 5-2 电势 - pH 图	214

§ 5-3 自由能-氧化态图	222
§ 5-4 广义酸碱的电极电势	234
本章小结	242
复习题	242
练习题	243
参考书目	246

第六章 无机反应动力学与无机反应机理 247

 内容提要

 本章要求

§ 6-1 无机反应动力学的几个基本概念	247
一、无机反应动力学的任务	247
二、反应机理	248
三、惰性、活性配合物与稳定、不稳定配合物	249
四、几个符号	250
§ 6-2 稳态近似原理	250
§ 6-3 反应机理的确立	254
一、同一分子的反应机理的确定	254
二、关于用实验求得更复杂的速率方程——一个速率方程可能存在数个机理	255
三、动力学方程采取几个独立项的线性组合	257
§ 6-4 配位体取代反应	260
一、离解机理 (S _N 1 极端机理)	261
二、缔合机理 (S _N 2 极端机理)	261
三、近代对机理的分类	262
四、几种配位体取代反应机理	264
§ 6-5 八面体配合物的取代反应	266
一、一般规律	266
二、取代反应与配合物轨型	267
三、通过晶体场理论讨论取代反应与 <i>d</i> 电子数关系	269

四、钴(Ⅲ)的五氨合配合物的酸水解·····	271
五、钴(Ⅲ)的五氨合配合物的碱水解·····	273
§ 6-6 平面正方形配合物的取代反应机理·····	274
§ 6-7 金属配合物的氧化-还原反应·····	277
一、外界反应机理·····	277
二、内界反应机理·····	279
§ 6-8 气相反应机理·····	286
§ 6-9 有关机理的几个问题的进一步说明·····	292
本章小结·····	298
复 习 题·····	298
练 习 题·····	299
参考书目·····	299
 第七章 配位化学概述·····	 300
内容提要	
本章要求	
§ 7-1 配合物中的立体化学·····	300
一、维尔纳的配位理论·····	301
二、配合物的分类·····	308
三、配位数和过渡金属配合物的几何形状·····	315
§ 7-2 配合物的化学键理论·····	320
一、价键理论·····	320
二、晶体场理论·····	326
三、分子轨道理论·····	340
§ 7-3 配合物的一些性质·····	348
一、光谱性质·····	348
二、金属配合物的热力学稳定性·····	361
三、配合物的磁性·····	365
本章小结·····	372
复 习 题·····	373

练习 题	374
参考书目	375
第八章 过渡元素	376
内容提要	
本章要求	
§ 8-1 过渡元素的 范围	377
§ 8-2 过渡元素在周期系中的位置	377
§ 8-3 过渡元素原子和离子的电子组态	380
§ 8-4 过渡金属的物理性质	383
§ 8-5 氧化态	384
§ 8-6 电中性原理	391
§ 8-7 不同电子组态元素性质的比较	396
§ 8-8 过渡金属化合物中的金属—金属键	403
本章小结	406
复 习 题	408
练 习 题	408
参考书目	408
第九章 有机金属化合物	410
内容提要	
本章要求	
§ 9-1 概 述	410
§ 9-2 有机金属化合物的形成原理	415
§ 9-3 有机金属化合物的稳定性	420
§ 9-4 有机金属化合物的制备	427
§ 9-5 有机金属化合物的基本反应	432
§ 9-6 几种类型有机金属化合物	435
本章小结	444

复 习 题	444
练 习 题	445
参考书目	446
 第十章 稀土、铜系元素及核化学	447
内容提要	
本章要求	
§ 10-1 稀土元素的特性	447
一、稀土元素的电子排布	448
二、铜系收缩	453
三、稀土元素的特性	455
四、立体化学	461
§ 10-2 铜系元素	468
一、电子结构	498
二、离子半径	470
三、吸收光谱和磁性	470
四、立体化学	470
五、铜系元素的普通化学	471
§ 10-3 核化学	477
一、原子核的结构	477
二、原子核反应	479
三、放射性位移定律	480
四、放射性衰变系	480
五、核化学的方法	482
六、核化学的基本成就	482
七、人工制取放射性同位素	483
本章小结	484
复 习 题	485
练 习 题	485
参考书目	485

第十一章 无机链型、环型、笼型和簇型化合物..... 487

内容提要

本章要求

§ 11-1 无机链型化合物..... 488

一、非同种元素原子交替形成的链..... 489

二、同多阴离子..... 489

三、杂多阴离子..... 494

§ 11-2 环型化合物..... 504

一、硼氮六环..... 504

二、磷氮六环..... 507

三、某些其它无机环型化合物..... 511

§ 11-3 笼型化合物..... 518

一、磷、硫笼型化合物..... 518

二、硼烷..... 522

三、碳硼烷..... 522

§ 11-4 金属原子簇化合物..... 532

一、双核原子簇化合物..... 533

二、含有 M_3 的原子簇化合物..... 536

三、八面体原子簇化合物..... 537

四、金属原子簇中的成键情况..... 537

五、金属原子簇化合物的合成..... 538

本章小结..... 539

复 习 题..... 540

练 习 题..... 540

参考书目..... 541

第十二章 一些生物体系..... 542

内容提要

本章小结

§ 12-1 金属卟啉及其有关体系..... 548

§ 12-2 铁硫蛋白和固氮.....	558
§ 12-3 顺式一二氯二氨合铂(II)抗癌活性	564
§ 12-4 碳酐酶	565
§ 12-5 超氧化物歧化酶.....	667
本章小结.....	569
复 习 题.....	569
参考书目	569

第一章 元素周期性

内 容 提 要

本章首先介绍元素周期性理论的形成和发展。从周期性理论发展过程中可以看到门捷列夫元素周期律是奠定在科学基础之上的；其次概述了表达元素周期律的三类周期表：短表、长表和电子结构周期表以及周期表族序数的新标法，并根据原子的构造原理展望了未来元素周期系的远景；再次，着重介绍了元素的周期性，讨论了原子的大小、电离势、电子亲和势、电负性和氧化数等几种基本性质在周期表中纵向、横向的变化规律，同时讨论了斜线和相邻的几种关系；最后简介了第二周期性。

本 章 要 求

1. 熟悉周期系理论的发展过程。着重掌握长表的结构与原子核外电子排布的对应关系；了解未来元素周期系的概貌并学会预测未知元素性质的方法。
2. 掌握元素性质在周期系中纵向、横向变化规律以及斜线和相邻的几种关系并能加以运用。
3. 了解元素第二周期性及其意义。

§ 1-1 元素周期系理论

一、元素周期系理论的发展

在化学学科及其各个分支中所有的论题，都与周期系理论有关。在元素周期系理论发展中，无数的研究者为了探索元素性质的奥秘，大约经过一个半多世纪以上的时光，付出了艰辛的劳动，在探求周期系理论发展的金字塔上，主要有以下业绩。

1. 早期的研究

自从道尔顿 (J. Dalton) 原子理论问世以来，对元素性质与原子量之间的关系不断地引起许多研究者的关注。

1817年，德国耶纳的化学教授杜柏莱奈纳 (J. W. Dobereiner) 开始研究化学性质相似的三元素，如钙、锶、钡这三种元素在原子量之间有一定的数值关系。发现它们的氧化物有如下关系：

$$\text{式量 SrO} = \frac{\text{式量 CaO} + \text{式量 BaO}}{2}$$

即处于中间元素的氧化物的式量为前后两种元素的氧化物式量的平均数。到 1829 年发现许多三元素皆有此种类似关系，遂将这些元素称作“三元素组”。三元素组指明各元素性质与其原子量之间必然有联系。但是，当时并未引起多大注意。经过 20 年后，杜马 (Dumas) 将三元素组发展成自然系，将性质相近的元素列成一系，如 F、Cl、Br、I；N、P、As、Sb；……各自成一系。后又经许多研究者对元素分类进行尝试，虽然也都有些成就，但是他们的结论全是局部的。

1862 年，法国巴黎矿山学校地质学教授德尚古多 (B. Dechancourtois) 提出一种螺旋图的方案。设计这个方案时他的想法，在一个直圆柱的表面，横向按 16 (氧的原子量) 等分划分，

纵向也按等距离划分，与圆柱的轴成 45° 的斜线上，按原子量的比例将元素排列在其上面，各个元素在圆柱上形成一种螺旋形状，故称之为螺旋图。根据这个图使性质相似的一类元素的位置，恰好都在一条垂直线上。例如 $O-S-Se-Te$ ，另外，从图上可以看出与此垂直线相反一侧的垂直线恰为 $Mg-Ca-Sr$ 等。

他在图中，用 $(n+n'16)$ 一般式表示诸元素的数之特性，其 n 与 n' 为整数。例如氧族、碱金属元素的原子量：

O	S	Se	Te	
16	$16 + (16 \times 1) = 32$	$16 + (16 \times 4) = 80$	$16 + (16 \times 7) = 128$	
Li	Na	K	Mn	Rb

$$7 \quad 7 + 16 = 23 \quad 7 + (16 \times 2) = 39 \quad 7 + (16 \times 3) = 55 \quad 7 + (16 \times 5) = 87$$

德尚古多螺旋图是周期表一种立体表示，这在化学史上是元素周期性的第一次出现，因此德尚古多被视为提出元素性质周期性的第一人。可惜此项研究成果未被重视就埋没了。

1864 年，英国伦敦女子医科学学校化学教授纽兰兹 (J.A.R. Newlands) 将元素按原子量增加的次序排列时，发现最初七种的性质各不相同，但排列到第八种时，出现性质类似的情况，即与第一种性质相似，第九种与第二种的性质相似。例如：

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K					

纽兰兹将此种如同音乐中的 1、2、3、4、5、6、7、1、2、……现象称为“八音律”。纽兰兹八音律这篇论文受到当时英国学术界的嘲笑和奚落，英国化学会拒绝发表这篇论文。但是到 1887 年，英国皇家学会授与他戴维奖，并对这篇论文给予很高的评价。

许多研究者经过半个多世纪 (1817—1869) 对元素性质的周期性从不同角度不同方面进行过探索，可以说在 1869 年以前的研究尚处在黑暗中探索的时代。