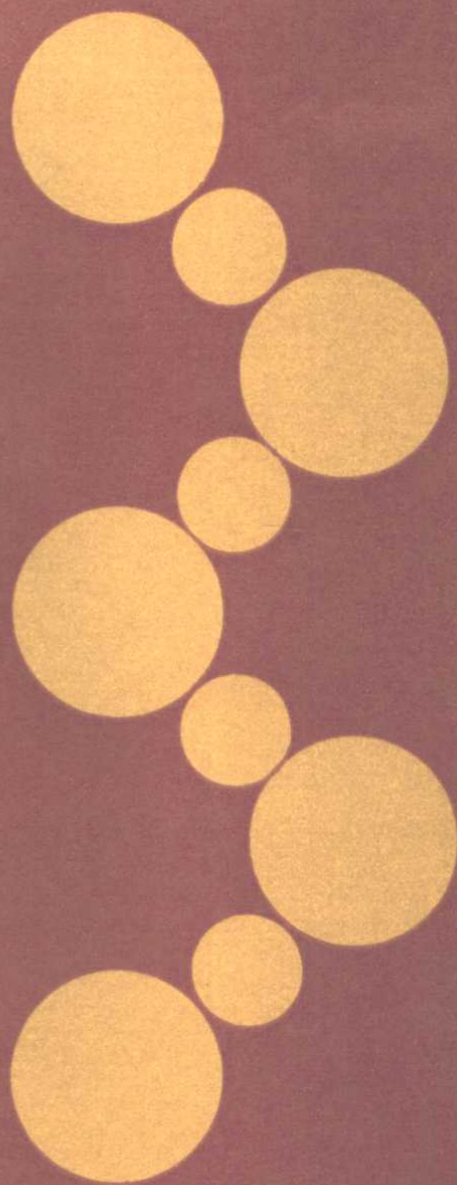
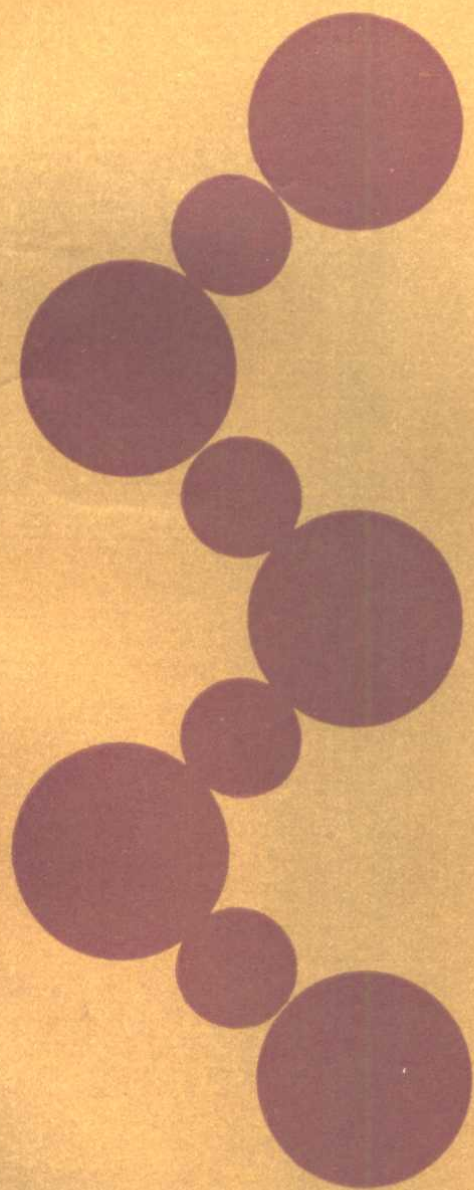


无机化学

第一分册

● [美] K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨 著



高等教育出版社

无机化学

第一分册

[美] K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨 著

潘品三 刘化合 马 维 译

申泮文 校

高等教育出版社

内 容 提 要

本书译自美国 K. F. Purcell 和 J. C. Kotz 合编的 Inorganic Chemistry (1977 年版)。这是一本适用于大学高年级和研究生的无机化学教材。原书共十九章, 中译本分成四个分册出版。第一分册(第一章至第五章)包括理论部分和给体/受体概念, 第二分册(第六章至第八章)是主族元素化学, 第三分册(第九章至第十四章)是过渡金属配位化学, 第四分册(第十五章至第十九章)包括金属有机化学、金属和非金属原子簇化学以及生物无机化学的有关方面。

本书可作为高等院校理工科无机化学教学参考书, 也可供化学工作者或其他有关人员作为无机化学自学参考书。

无 机 化 学

第 一 分 册

【美】K. F. 珀塞尔 J. C. 科茨

潘品三 刘化合 马 维 译

申泮 校

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 12.25 插页 1 字数 291,000

1987 年 3 月第 1 版 1987 年 3 月第 1 次印刷

印数 0,001—4,680

书号 13010·01029 定价 2.90 元

译 序

这是一本适用于大学理科高年级和研究生的无机化学教材。全书共十九章,前四章的理论和给体/受体概念为其余各章提供了理论基础。本书在理论与叙实上作到相互呼应,这是其一大特点。

本书内容广泛而又有一定的深度,起点是比较高的。叙实化学内容是从物质结构、热力学、动力学、反应机理等来阐明化学现象和化学反应,从而为合成路线提出根据,这是本书的又一特点。在过渡金属配位化学中提出了角度重叠模型(AOM)的概念,这是比较新的提法,在其他教材中尚不多见。

书中的化学名词和术语主要按《英汉化学化工词汇》和有关技术词典译出,或采用通用的译名,例如 equatorial, 译为赤道向; axial, 译为轴向等。

外国人名仍用英文,未加翻译。常见的英文缩略语,例如 HOMO、LUMO、LCAO 等也未加翻译,在书末附录中附有原文。

本书由天津河北工学院化工系无机化学教研室组织翻译,参加翻译的有马维、潘德慧、潘品三、刘化合、杨连福、常幼星、张锦良、李景舜、曹倩莹、吕月明、张留城。译稿由马维、潘德慧整理,潘品三、刘化合也参加部分整理工作。最后由南开大学申泮文教授校阅。

由于我们的水平有限,译文一定有不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

原 序

无机化学教师以及无机教材的著者所面对的许多问题之一，是他们都有一个陈旧的观点，认为在一个学期里每周上三节课就足以教完这门课。即使是不考虑近年来在这个领域的惊人进展，这也是一种极难的处境。由于这种处境，过去的无机化学教材是按照两种原则之一来进行编写的：罗列化学事实材料而不向学生介绍这些事实材料的系统理论；或者是只选择少数“专题”进行较详尽的讨论。我们的经验是这两种原则都不能使学生建立起无机化学的整体性和连贯性的概念。我们试图编写一本大四/研究生接替时期适用的无机化学教材，是由于我们看到了我们的学生面对这种讲授程序所受到的挫折。我们常常发现我们的学生完全发展成一种听其自然的态度，由此而引起的一个比较严重的后果是学生在接触了无机化学之后总是认为在这个领域里没有系统化的知识，在他们看来，无机化学家必定是一群具有不够系统，而且大部分是互不相关知识的专门家。一位无机化学家究竟是要做一位过渡金属化学家、或做一位稀有气体化学家、还是做一位硼化学家呢？由于缺乏整体观念，学生往往意识不到无机化学中的那些激动人心的和带有挑战性的问题，也不会理解在此领域中会有继续发现新成果的可能性。

在过去十年讲授无机化学当中，我们建立起来的另一个观点是，在通常的大四课程中应该要求学生能将从热力学、动力学和价键理论引出的概念结合起来并把它们普遍应用到化学上，我们写这本教材的目的之一，就是希望把无机化学编写成为学生已学过的多种理论知识的一个焦点。

我们每个著者能够实现此种目标的程度当然要决定于我们作为教师的教学技巧,但我们也受到事实上的限制,我们必须局限在约四十五节课的时间范围内来完成本项工作。在一个正常学期里,在这样大小篇幅的教材中要包罗所有的材料是不可能的; 在我们自己的课里肯定是不这样做的,我们也不会赞成别人这样做。我们解决这种难题的做法就是在某些方面进行精简而在另一些方面进行较为深入的讲授。因此,我们要努力去做的就是写出一本使教师们能有一定的伸缩性,能重点深入地讲授他们认为合适的题材,同时也有助于学生对这些题材获得完整知识的教材。我们希望学生能够避免对化学的错误理解。特别是,当谈到一种原理或一事实时,如果它们不是一目了然的话,我们尽力注明它们在过去和将来的用途。换句话说,我们力图提醒学生,你们以前在什么地方看到过它们和以后在哪里将会再遇到它们。用这种方式把材料组织起来之后,在学生方面把知识系统化所费的力气就小多了。同等重要的是,那些构成新理论前提而暂时不能系统化的事实材料是以对照的方式提出的。

从本书的粗略安排来看,它是按照理论部分、非金属和金属诸题材而组编起来的,在这方面来说,它大致符合于标准教科书的编排。学生对第一部分(价键理论)常常会感到困难,因为作者虽然对这部分理论有一定的兴趣,但在后面介绍叙述性章节时往往又会很快把它们忘掉了。我们避免了这种情况,因为在我们看来,不能应用于说明实验现象的理论同没有理论说明的实验现象一样是没有生命力的。前四章介绍了理论上的概念和它们的化学解释。最后,由于我们希望有一个统一的电子理论,引导我们着重介绍了分子轨道模型,而不是停留在对它们进行一再的近似处理上。

非金属部分的叙实化学是从 Lewis 给体/受体概念以及溶剂

性质对它们所起的作用一章开始的，这一章同前四章的结构和价键理论一道，为本书的其余部分提供了理论基础。在此之后有两章用热力学和反应机理的概念讨论了主族的结构与反应活性。其中的第二部分(第七章)特别重要，因为围绕反应机理的类型可以把相当大量的无机化学材料组织到一起，而且我们觉得，本书所反映的机理问题应该是更着重地加以强调的。

在第八章中我们以无机物理化学为背景把所遇到的叙述性化学与非金属化合物系统合成的实用目标结合起来了。这再一次表明了我们的信念，通过对分子有目的合成的理解和兴趣，就给理论带来了特定的含义。我们在第八章中公开地申明了此点，事实上，我们在全书中都一直试图强调无机合成的重要性。

在第九章中我们把在非金属化合物中应用的价键理论推广应用于阐明过渡金属配位化合物的特殊磁性和电性，第十和十一章则致力于这类化合物的拓扑学和立体化学的讨论。在此处第一次应用了角度重叠模型(AOM)，它是分子轨道理论的一种处理方法。虽然在化学文献中曾已使用过AOM理论，但在本书中以普通大学生能够掌握的方式而加以应用这还是第一次。虽然这个模型在阐明配位化合物的光谱和磁性方面与配位场模型一样好用，但AOM理论在判断和阐明配位化学的许多结构问题中找到了最大的用途。我们认为这是一个唯一有用的理论，它使学生能根据电子能量的变化趋势以简单和直接了当的方式去判定一种过渡金属配位化合物将会采取何种有利的结构。

在配位化合物的价键和结构理论诸章之后有一些章讨论了这类化合物的反应。我们的作法是从配位化合物的“内部”开始讨论金属离子间的电子转移，然后引向外部配体的反应。这些讨论反应性能的各章的安排与非金属各章关于热力学、动力学和合成理论顺序相同，并终结于将其中发展起来的原理应用于配位化合

物的合成。

随后另有两章讨论了金属化学——金属有机化学。普通大学生在他的其他课程中很少会接触到这个极为重要并在迅速发展的化学领域。我们相信大多数学生需要有一些金属有机化学的知识，并且他们大部分是会对这些材料很感兴趣的。金属有机化学是用与前几章金属化学相同的介绍方式来讨论的，并仍着重于反应机理的讨论。

最后两章记述了无机化学的另外两个新发展的领域：金属与非金属原子簇化学和无机生物化学。这两方面都是很重要的领域，我们用前面诸章建立起来的结构和价键理论来讨论这两个领域的内容（由于 W. N. Lipscomb 在 1976 年以他在硼氢化合物成键理论的开创性工作而荣获 Nobel 化学奖金，多面体硼氢化合物专题的内容最近获得了公认）。最后，关于无机生物化学一章的介绍方式或许与其他已发表的论述不同，在于本章不是简单地讲述无机辅基，而是叙述了这类不可缺试剂在生命过程中所起作用的一个纲要。

我们极为感谢我们的评审人 (Mike Bellema, Bob Fay, Ron Gillespie, Bill Hatfield, Galen Stukey 和 Jerry Zuckerman)，他们严格地审阅了手稿，并坚持论述的明确性和事实材料的准确性。我们的一些学生和教研室的同事（特别是 Tay Tahk 和 Bruce Knauer）慷慨地用去了大量时间和精力于改进本教材，应对他们表示衷心的感谢。W. B. Saunders Company 和 York Graphic Service 的编辑和艺术家们在对本书的最后加工方面做出了出色的工作。John Vondeling 为本书付出了普通编辑人员在这类工作中难于给予的支持，以及一再证明 Jay Freedman 是一位可贵的合作者。最后，还应对我们的妻子 (Susan 和 Katie) 和孩子 (Kristen 和 Karen, David 和 Peter) 表示我们的深切感谢和赞

赏,同时也向她们许诺,现在我们将用较多的时间同她们一起扬帆
海上/远足野餐,晚上一起呆在家里。

K. F. Purcell

J. O. Kotz

目 录

(第一分册)

原序

无机化学的未来展望

第一章 一些有用的原子概念	15
§ 1-1 几率密度函数	15
1. 电子是一种物质波	15
2. 几率密度函数	20
3. 径向密度函数和轨道能量	21
4. 角度函数和轨道形状	30
5. 总密度函数	37
§ 1-2 多电子原子	40
1. 原子的电子组态和长式周期表	40
2. Slater 轨道及其应用	55
3. 原子组态和原子谱项	59
4. 原子和轨道电负性	71
结束语	78
附录	79
A. 类氢波函数	79
B. 元素的电子亲合势(eV)	80
C. 主族和过渡元素的第一电离势(eV)	81
第二章 分子拓扑学的基本概念	82
§ 2-1 共用电子对和孤电子对以及 Lewis 结构	82
§ 2-2 电子对互斥模型	96

§ 2-3 对称性概念	107
1. 点群	107
2. 特征标表	117
结束语	126
附录	127
点群特征标表	127
第三章 化学键的定向原子轨道观点	130
§ 3-1 定向原子轨道	130
§ 3-2 用定向原子轨道概念简便地解释分子性质	141
1. 键长	143
2. 力常数	147
3. 偶极矩	151
4. 核自旋偶合	157
5. 键能	160
结束语	167
第四章 化学键的非定向轨道观点	169
§ 4-1 引言	169
§ 4-2 分子轨道几率函数	173
§ 4-3 分子轨道的构成原则和解释	180
1. 氢分子	180
2. 氢化铍和氯化氢	182
3. 小结	190
§ 4-4 主族双原子分子	192
1. 同核分子	192
2. 关于 $ps\sigma$ 、 pxz 能级顺序的争论	197
3. 异核分子	200
§ 4-5 结构、VSEPR 和 LCAO-MO	204
1. EF_3 型化合物	205
2. EF_4 型化合物	209

§ 4-6 “直线型”(一维)分子	213
§ 4-7 环状(二维)分子	215
§ 4-8 多面体(三维)分子	222
1. 构成 MO 的规则	223
2. $EX_3(D_{3h})$	225
3. $EX_4(T_d)$	230
4. $EX_5(D_{3h})$	233
5. $EX_4(D_{4h})$	237
6. $EX_6(O_h)$	241
§ 4-9 定域和非定域模型的等价性	249
结束语	253
第五章 给体/受体概念	254
§ 5-1 引言	254
§ 5-2 加合物类型的概观	256
1. 酸性氢和碱性氢	256
2. 非金属酸和碱	265
(1) 硼和铝	265
(2) 碳和硅	267
(3) 氮和磷	278
(4) 氧和硫	281
(5) 卤素	289
(6) 氫	292
3. 金属	293
§ 5-3 酸-碱强度	298
1. 热力学定义	298
2. 加合物相对稳定性的定量估测	301
3. 示例说明	312
(1) 质子亲合势	313
(2) $(CH_3)_3N$, $(SiH_3)_3N$	316
(3) 甲基吡啶	317
(4) Et_3N , $HC(C_2H_4)_3N$	318

(5) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{MMe}_3$, $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$	318
(6) π 共振效应	321
(7) $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{-g}$	323
(8) 反馈配键	324
§ 5-4 溶剂加合现象的酸-碱概念	328
1. 液氨	337
2. 氢氟酸和硫酸	349
3. 二氧化硫	359
4. HSO_3F 和超酸	365
结束语	371
附录	372

无机化学的未来展望

什么是近代无机化学和它在最近的将来将向哪个方向发展呢？教师一般如何给大学生和研究生讲授，特别是对未来的无机化学家们，以便使他们对过去有所认识，对未来有所准备呢？这些问题是化学家在美国化学会的会议中、在 Gordon 研究工作会议中以及在其他团体的会议中彼此互相询问的问题。一点也不奇怪，对这些问题的答案几乎和无机化学家人数一样多，而且是随时间而变的。

从历史观点来看，无机化学和“普通化学”是同义词；除了它自身的专业范围之外，人们认为无机化学家应该熟悉（如果不是很渊博的话）所有元素的化学性质。在许多不同时期，无机化学家总是把无机化学紧密地与分析化学（包括定性和定量化学方法）、物理化学、甚至与有机化学联系在一起。这种紧密的联系关系今天依然存在，但是近五十年来这个领域迅猛发展，在专门研究领域中也有了很大的深入，以至于对“通材”的要求稍微放松了。随着这种演变的进展，无机化学在美国得到了公认，并于1962年美国化学会创办了《无机化学》杂志。从那时起，美国化学会无机化学分会又以“金属有机”和“固态”专业组的形式派生出自己的分支学会。

为了举例说明无机化学已发展到何种状况，我们综览了 *Acct. Chem. Res.* 杂志自1968年创刊以来所发表的以无机化学为题材的论文。这种考察至少可部分地衡量出无机化学的发展现况和它未来工作的可能方向。因为 *Acct. Chem. Res.* “为当前活跃的研究领域发表了简明的、评介性的综述……，这些文章是由在该综述领域中本人有贡献的科学家们所撰写的”。虽然我们对

文章的划分是有点武断性的，但在表 1 中归纳出来的结果是很能说明问题的。金属在周期表中约占 80%，有意思的是金属化学在所统计的论文中所占百分数大致与此相同，其中除了 6 篇之外都是有关过渡金属化学的。不仅如此，这个粗略的考查对当前的发展重点给出了非常清楚的指示——大部分论文是关于金属有机化学的，其中有一个分支倾向了催化，而大多数文章是关于金属配位化学和金属的生物化学作用的。

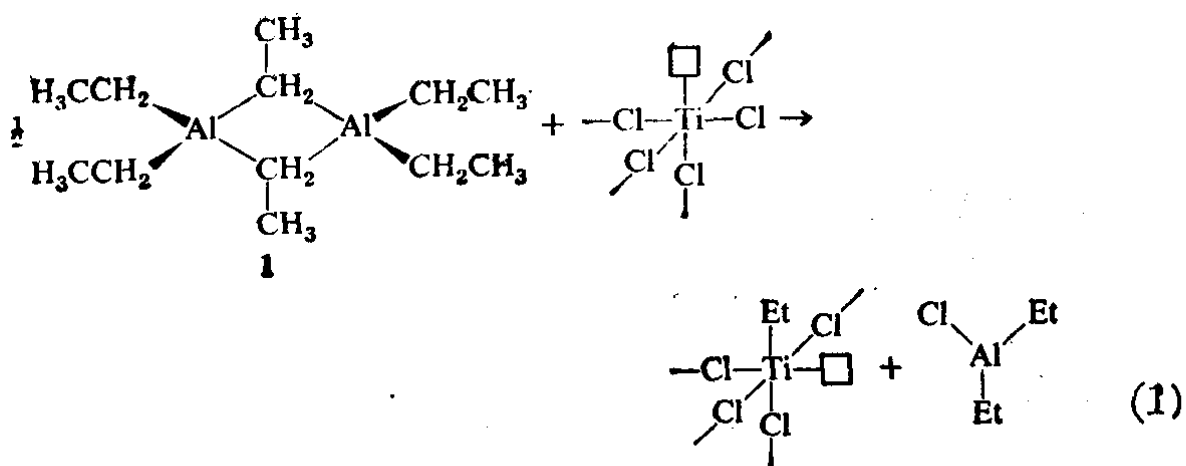
表 1 1968—1974 在〈化学研究报告〉上发表的无机化学评论文章

总领域和分领域	评论文章的数目
金属化学	总数=61
过渡金属	总数=55
金属有机化学(包括 10 篇催化方面的文章)	27
配位化学	7
生物无机化学	9
理论性和物理性的文章	12
非过渡金属: 金属有机化学	6
非金属化学	总数=22
硼化学(4 篇重要的金属化学)	8
硅化学	4
理论性的文章	4
其他(主要是卤素化合物)	6
评论文章总数	83

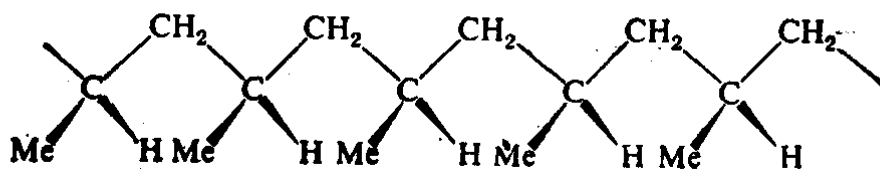
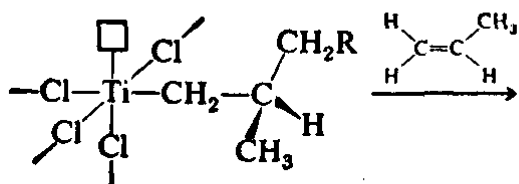
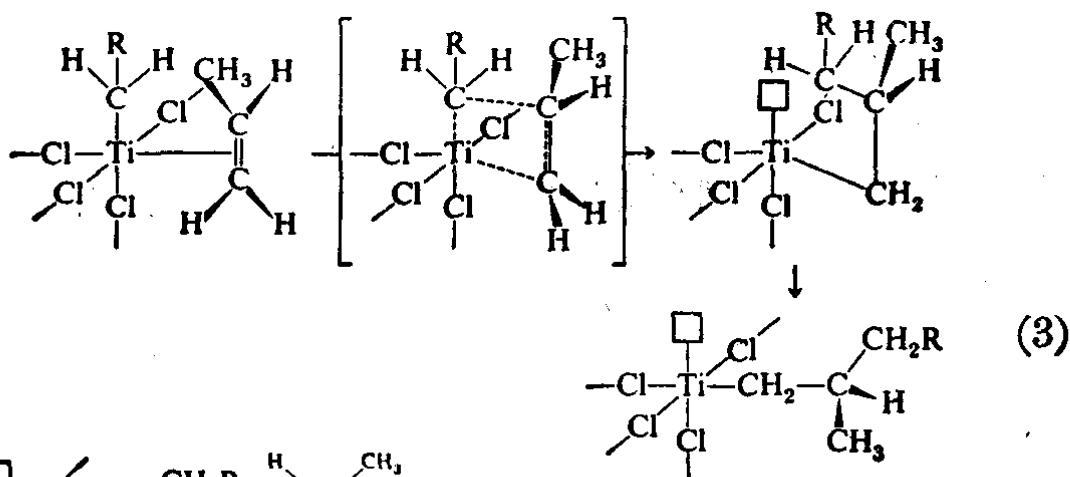
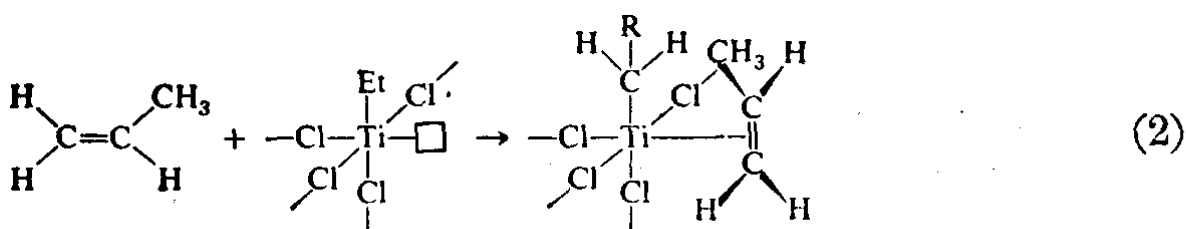
金属有机化合物，特别是过渡金属有机化合物的化学，在过去二十年中变得越来越重要了^{1,2}，下面的事实可作为证明：1963 和 1973 年的 Nobel 化学奖金就是奖给在金属有机化学领域中作出贡献的化学家的。德国(西德)的 Karl Ziegler 和意大利的 Giulio Natta 由于他们发现了烯烃的有规立构聚合能被烷基铝-过渡金

1. C. G. Overberger, *Science*, **142**, 938(1963)。

2. D. Seyferth and A. Davison, *Science*, **182**, 669(1973)。



□ = 空出的配位位置



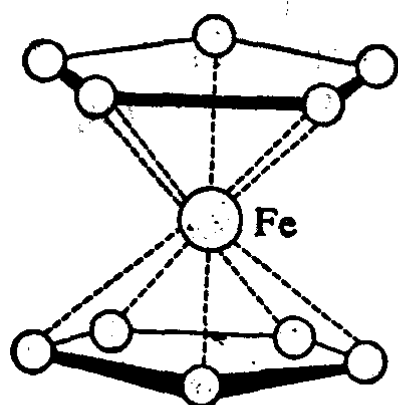
属卤化物的混合物所催化而分享了1963年的Nobel奖金³⁻⁵。虽然

3. G. Natta and I. Pasquon, *Advan. Catalysis*, **11**, 1(1959)。

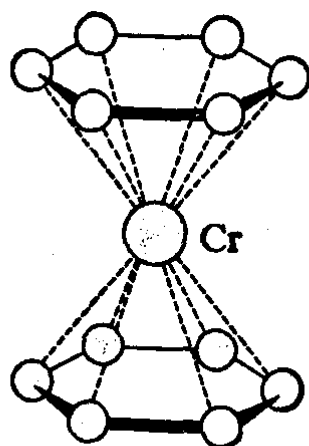
4. P. Cossee, in "The Stereochemistry of Macromolecules", A. D. Ketley (ed.), Vol. I, Marcel Dekker, New York, 1967, P. 145。

5. T. Mole and E. A. Jaffrey, "Organocaluminum Compounds", Elsevier, New York, 1972。

此过程的机理未完全弄清楚，但人们认为铝化合物在金属卤化物的烷基化反应中起着引发剂的作用(第1步)；将要聚合的烯烃与被烷基化的金属生成了一种 π 配合物(第2步)，结果是使烯烃和烷基取得了合适的立体化学关系，随后金属-碳键可以有效地加成到烯烃上(第3步)。又有烯烃跑到新空出来的配位位置上(第4步)，而在此连续聚合过程中产生了新的链接。此过程是在不溶的金属卤化物表面上进行的，这个事实说明了此聚合物是有有规立构的原因。这个例子可用来说明无机化学有着多么了不起的魅力。例如，为什么烷基化试剂三乙基铝(1)在正常情况下是一个二聚物，而三乙基硼 $B(Et)_3$ 却是单分子的？一个 AlR_3 单元是怎样同另一个 AlR_3 结合到一起的？一个烯烃是通过什么方式而与一种金属相结合的？为什么金属仅在低氧化态时才能生成在动力学上稳定的烯烃配合物？烷基-烯烃相互作用的细节又是怎样的呢——也就是说，是烯烃插入到金属烷基键上去了，还是烷基跑到烯烃上去了呢？



2 二茂铁



3 二茂铬

$[\text{双}(\eta^5\text{-环戊二烯基})\text{合铁}]^0$
 橙色，可升华固体，熔点 173°C

$[\text{双}(\eta^6\text{-苯})\text{合铬}]^0$
 棕黑色，可升华固体，熔点 284°C

6. G. Wilkinson, *Org. Syn.*, **36**, 31(1956)。

7. E. O. Fisher, *Inorg. Syn.*, **6**, 132(1960)。