



JDHXCS

近代化学丛书

现代无机化学

沈斐凤 陈慧兰 余宝源 编著

上海科学技术出版社

近代化学丛书

现代无机化学

沈斐凤 陈慧兰 余宝源 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

近三十年来,无机化学飞跃发展,与其他化学学科的关系日益密切,并出现了生物无机化学等边缘科学。本书收集最新资料,反映现代无机化学主要领域的基本内容和进展。全书共分十章,前三章是无机化学一般理论,然后分章讨论配位化学、有机金属化学、硼烷化学、金属簇合物化学和生物无机化学。在阐述新型无机化合物的性质和制备时,结合它们的结构和反应性,并指出应用前景。本书可作为化学专业高年级学生的参考书和研究生教材,并是化学和化工专业人员的重要参考资料。

近代化学丛书

现代无机化学

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本850×1156 1/32 印张19.5 字数515,000

1985年9月第1版 1985年9月第1次印刷

印数:1—8,700

统一书号:13119·1235 定价:4.30元

《近代化学丛书》编辑委员会

主任委员 唐敖庆

副主任委员 卢嘉锡 蔡启瑞 徐光宪 黄耀曾

委 员 王葆仁 顾翼东 戴安邦 高怡生
吴征铠 金松寿 高 鸿 高小霞
刘铸晋 陈念贻

序

化学是自然科学的主要基础学科之一。因此，化学科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位，是农业、能源工业、材料科学、计算机工业、激光技术、空间技术、高能物理和遗传工程等不可缺少的基础。由于学科之间的相互渗透和交叉，以及新的实验手段和计算机的广泛应用，大大推动了近代化学的发展，产生了许多分支学科和边缘学科，如计算机化学及其应用、激光化学、量子有机化学等等，所以，化学科学正处在一个崭新的发展时代。

建设社会主义四个现代化和化学学科赶超世界先进技术水平，需要千千万万个有才干的化学工作者为之共同努力。为了更好地进行工作，并取得成果，必须具有渊博的知识，了解化学科学的发展现状和动态，善于吸取相邻学科的新成就，牢固地掌握近代化学的基础理论。因此，对青年化学工作者的造就和培养，就显得十分紧迫和重要。为此目的，我和卢嘉锡等十五位同志应上海科学技术出版社的要求，组织编写了《近代化学丛书》。

该《丛书》按专题比较系统地、深入地论述某一领域的基础理论，是一套具有较高理论水平的著作。

该《丛书》注意理论联系实际，在论述基础理论的同时，注重结合教学和科研工作，反映近代化学发展的最新成果，以供高等院校有关专业高年级学生、研究生、教师及有关科研和工程技术人员参考。

该《丛书》包括近代无机化学、理论有机化学、量子有机化学、稀土物理化学、界面及胶体化学、原子簇化合物、计算机化学及其应用、表面化学、半导体物理化学、金属有机在有机合成中的应用、

有机催化、激光化学、海洋化学、地球化学等内容,分册陆续出版。

还应说明,该《丛书》的著作者,虽有良好的写作愿望和积极性,并在教学和科研方面具有丰富经验,但由于阅历和理论水平不同,各分册之内容深浅、繁简取舍等很难取得统一。同时,还可能存在一些不妥,甚至错误之处,敬希读者谅解并予以指正。倘若该《丛书》能成为广大化学工作者确有参考价值的基础理论读物,对四个现代化建设有所贡献的话,那么,我们组织编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐毅庆

一九八二年十二月于长春

序 言

最近三十年来古老的无机化学发生了飞跃，其中发展最快最吸引人的领域是有机过渡金属化学、生物无机化学、簇状和笼状化合物的化学。它们的特点是涉及多种学科，而且都与配位化学密切相关，这些领域构成现代无机化学的主要部分。此外，固体化学、非计量化学、稀有气体化学、稀土化学和磷化学等也都有很多新成果。

同时，无机化学正在向微观、定量和推理等方面发展，已开始以物质结构、量子化学、热力学和动力学为理论基础来归纳和说明大量事实。由于结构研究法和其它物理化学方法的迅速发展和应用，无机化学的研究范围正在不断扩大，实验数据也更加精确和系统化。

本书并不准备包罗现代无机化学的全部课题，只是力图反映配位化学、生物无机化学、有机过渡金属化学、簇状化合物和硼烷化学的进展和重大成就，并说明结构理论及其研究方法和反应机理在这些领域中的应用。在介绍新型无机物的制备和性质时，尽可能与它们的结构及反应性相联系。在原子结构、分子轨道、群论、配体场及酸碱理论的讨论中，不作定量推导而着重基本原理、最近进展及在无机化学中的应用。

本书由沈斐凤主编并统稿，经戴安邦教授审阅。第1~3章由陈慧兰执笔，第4~5章由余宝源执笔，第6~10章由沈斐凤执笔。

本书编写过程中，得到戴安邦教授的亲切指导和南京大学无机教研室戴寰、甘兰若、陈汉文等同志的支持和帮助。南京大学配位化学研究所曾成、唐雯霞、王国雄和南京师范大学化学系王近勇等同志曾对本书提出修改意见。在此一并表示衷心感

谢.

由于编者水平有限,定有不少错误和不妥之处,恳切希望读者
指正.

编 者 1983年5月

目 录

第一章 原子结构	1
§ 1.1 单电子波函数	1
§ 1.2 多电子波函数	15
§ 1.3 屏蔽效应和穿透效应	20
§ 1.4 原子光谱	24
§ 1.5 元素周期表和周期系的发展	29
§ 1.6 原子参数	39
第二章 化学键理论	49
§ 2.1 价键理论	49
§ 2.2 分子轨道理论	57
§ 2.3 键参数	69
§ 2.4 多重键	78
§ 2.5 离子键	82
§ 2.6 金属键	90
§ 2.7 Van der Waals 力	91
§ 2.8 氢键	93
第三章 对称性和分子结构	100
§ 3.1 对称性原理	100
§ 3.2 对称性和分子结构	114
§ 3.3 价层电子对排斥模型	127
§ 3.4 分子轨道方法	136
第四章 酸碱理论和非水溶液	149
§ 4.1 酸碱概念的发展	149
§ 4.2 酸碱强度	155
§ 4.3 软硬酸碱	163
§ 4.4 非水溶液	174
第五章 配位化学(I): 键合理论和立体化学	189

§ 5.1	晶体场理论	190
§ 5.2	分子轨道理论	204
§ 5.3	角度重迭模型	212
§ 5.4	配合物的电子光谱	220
§ 5.5	配合物的空间构型	228
§ 5.6	配合物的异构现象	237
第六章	配位化学(II): 反应机理	251
§ 6.1	配体取代反应概述	251
§ 6.2	平面正方形配合物的取代反应	256
§ 6.3	八面体配合物的取代反应	263
§ 6.4	分子内重排作用	277
§ 6.5	电子转移反应	284
§ 6.6	配体的反应	298
第七章	有机金属化学	306
§ 7.1	概述	306
§ 7.2	有机金属 σ 化合物	311
§ 7.3	羰基配合物	317
§ 7.4	分子氮配合物	332
§ 7.5	过渡金属与碳的多重键配合物	341
§ 7.6	不饱和链烃的 π 配合物	346
§ 7.7	芳夹心配合物	359
§ 7.8	配位催化反应	376
第八章	硼烷化学	393
§ 8.1	概述	393
§ 8.2	硼烷的键合和结构理论	398
§ 8.3	中性硼烷的合成和反应	406
§ 8.4	闭式硼烷阴离子的合成和反应	416
§ 8.5	碳硼烷	424
§ 8.6	金属碳硼烷和金属硼烷	437
第九章	金属簇合物化学	449
§ 9.1	概述	450
§ 9.2	双核非羰基簇	453
§ 9.3	非羰基三核簇和六核簇	469

§ 9.4 双核和三核羰基簇的结构和流变性	475
§ 9.5 羰基簇的结构和键合	483
§ 9.6 羰基簇的合成和反应	502
§ 9.7 簇合物在催化中的作用	510
§ 9.8 铂、钯和铱的簇合物	513
第十章 生物无机化学	519
§ 10.1 概述	519
§ 10.2 锌酶	528
§ 10.3 血红蛋白和肌红蛋白——氧载体	537
§ 10.4 铁硫蛋白——非血红素蛋白	547
§ 10.5 蓝铜蛋白	563
§ 10.6 维生素 B ₁₂ 和辅酶 B ₁₂ -钴胺素	570
§ 10.7 离子载体	577
附录	593
一、1~36 号元素的有效核电荷精确数值	593
二、原子的电子组态和基谱项	594
三、原子半径(pm)、第一电离能(MJmol ⁻¹)、电子亲和能(kJmol ⁻¹)	595
四、电负性标度	597
五、某些键的键距(D)	600
六、某些共价键的键能	601
七、化学上重要点群的特征标表	602
八、离子半径	604
九、ML ₆ (Oh)的 Tanabe-Sugano 图	608

第一章 原子结构

无机化学是以现代科学理论和现代实验技术来研究所有元素及其化合物(碳氢化合物除外)的合成、性质、结构、反应以及它们之间相互联系的科学。

虽然 Mendeleev 元素周期律的发现奠定了现代无机化学的基础,但是周期律的本质是在原子结构现代理论建立后才得到阐明的。而现代物理的发展对原子结构理论的建立则起了极大的推动作用。在放射性、原子核、电子三大发现及其它物理实验的基础上,提出了各种元素的原子模型,其中 Bohr 模型较成功地解释了氢光谱。但这一模型仍以经典力学和旧量子论为基础,不能反映微观粒子运动的客观规律。所以某些结论与实验结果不符,因而是错误的。微观粒子——电子的运动需用波动方程来描述,量子力学的建立及其在化学上的应用,使得核外电子的运动得到了正确的描述,因而有可能直接探索原子间的键合作用和各种物理化学性质。本章说明量子力学处理原子的基本理论,周期律的本质和周期系的展望以及某些原子参数的周期性。

§ 1.1 单电子波函数

1. 氢原子和类氢离子的波动方程

元素周期表的第一个元素是氢(H),它的原子序数是1,原子核外只有一个电子,因此是最简单的原子。根据量子力学可以用波动方程来描述微观粒子——电子的运动。1926年 Schrödinger 建立了氢原子核外电子运动的波动方程,即 Schrödinger 方程,它具有如下的形式。

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E-V)\psi=0 \quad (1-1)$$

式中 m_e 代表电子质量, h 是 Plank 常数, V 代表由于正负电荷之间的吸引力产生的位能 $\left(V = -\frac{e^2}{r}\right)$, E 是体系总能量, ψ 是波函数, ∇ 是 Laplace 算符*, 在三维空间直角坐标系中,

$$\nabla^2\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}$$

Schrödinger 方程在量子力学中也常用算符的形式来表示

$$\text{即} \quad \mathcal{H}\psi = E\psi \quad (1-2)$$

其中 $\mathcal{H}$ 是 Hamilton 算符, 包括动能和位能两项

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\nabla^2 + V$$

(动能项) (位能项)

对于类氢离子如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+} ……等核外也只有一个电子, 因此它们的运动也可用 Schrödinger 方程来描述, 与氢原子不同的是核电荷为 Ze , Z 为原子序数, $V = -\frac{Ze^2}{r}$.

下面对 Schrödinger 方程作简要说明:

(1) 波函数 ψ 是描述微观粒子波动状态的数学量, 也就是一种状态函数.

在描述波动运动的微分方程中, 波函数是空间和时间坐标的函数, 可以把这两个变量分离开来:

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\psi(t) \quad (1-3)$$

若描述微观粒子的一个稳定状态时, 则波函数的变量中不包含时间变量.

(2) ψ 本身没有物理意义, 因为它包含了虚数部分(虚数部分常以 Ke^{im} 的形式出现), 但它必须是单值的、连续的和平方可积的. (即 $\int \psi^*\psi d\tau$ 等于一定的数值)

* 算符是一种符号, 它对后面的函数或向量进行某种数学运算或操作.

(3) $\psi^*\psi$ 具有物理意义, 对于单个电子来说, $\psi^*\psi$ 代表在空间某一点电子的几率密度. $\psi^*\psi d\tau$ 是电子出现在空间某体积元 $d\tau$ 内的机会, 称为电子的几率, 由于电子在空间所有各点总的几率必须等于 1, 所以

$$\int_{\text{全空间}} \psi^*\psi(x, y, z) d\tau = 1 \quad (1-4)$$

(4) 在以 r, θ, ϕ 为变量的球极坐标系中 (见图 1-1), 解 Schrödinger 方程得出 ψ 具有以下形式:

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) \Theta_l^m(\theta, \phi) \Phi_m(\phi) \\ &= R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1-5)$$

$R_{nl}(r)$ 称为径向波函数, 它与主量子数 n 和角量子数 l 有关, $Y_l^m(\theta, \phi)$ 称为球谐函数, 它是 $\Theta_l^m(\theta)$ 函数和 $\Phi_m(\phi)$ 函数的乘积, 与角量子数 l 以及磁量子数 m 有关, $\Theta_l^m(\theta)$ 函数的数学形式是缔合 Legendre 多项式, $\Phi_m(\phi)$ 函数的数学式是 $K e^{im\phi}$.

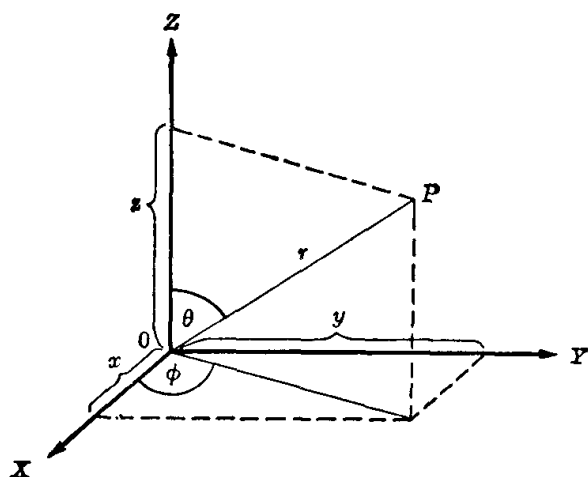


图 1-1 球极坐标和直角坐标的关系

球极坐标系与直角坐标系变量之间的关系如下:

$$\begin{aligned} z &= r \cos \theta \\ x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \end{aligned} \quad (1-6)$$

(5) 解 Schrödinger 方程得到氢原子的能量表达式如下:

$$E = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \quad (1-7)$$

a_0 为 Bohr 半径, 这个式子同 Bohr 理论处理的结果完全相同, 并与氢光谱实验一致. 对于氢原子或类氢离子, 它们的波函数是单

电子波函数, 根据 Mulliken 的建议可以把单电子波函数称为原子轨道, 或原子轨函。下面说明类氢轨函的一般形式、图形和物理意义。

2. 波函数的径向部分和节面

根据量子力学计算, 类氢波函数的径向部分的一般形式为

$$R_{nl}(r) = N e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (1-8)$$

式中 $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$, N 为归一化常数

$$N = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ 称为联属 Laguerre 多项式, 其表达式为

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \frac{d^{2l+1}}{d\rho^{2l+1}} \left[e^{\rho} \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (e^{-\rho} \rho^{n+l}) \right] \quad (1-9)$$

根据式(1-9)计算得出不同 n 、 l 值的类氢正交归一化的径向函数列于表 1-1。

表 1-1 氢原子或类氢离子波函数的径向部分

轨 道	$R_{nl}(r)$
1s	$\left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$
2s	$\left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} (2-\rho)e^{-\rho/2}$
2p	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
3s	$\frac{1}{\sqrt{9}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2)e^{-\rho/2}$
3p	$\frac{1}{\sqrt{18}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} (4\rho-\rho^2)e^{-\rho/2}$
3d	$\frac{1}{\sqrt{90}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2} \quad \rho = \frac{2Zr}{na_0}$

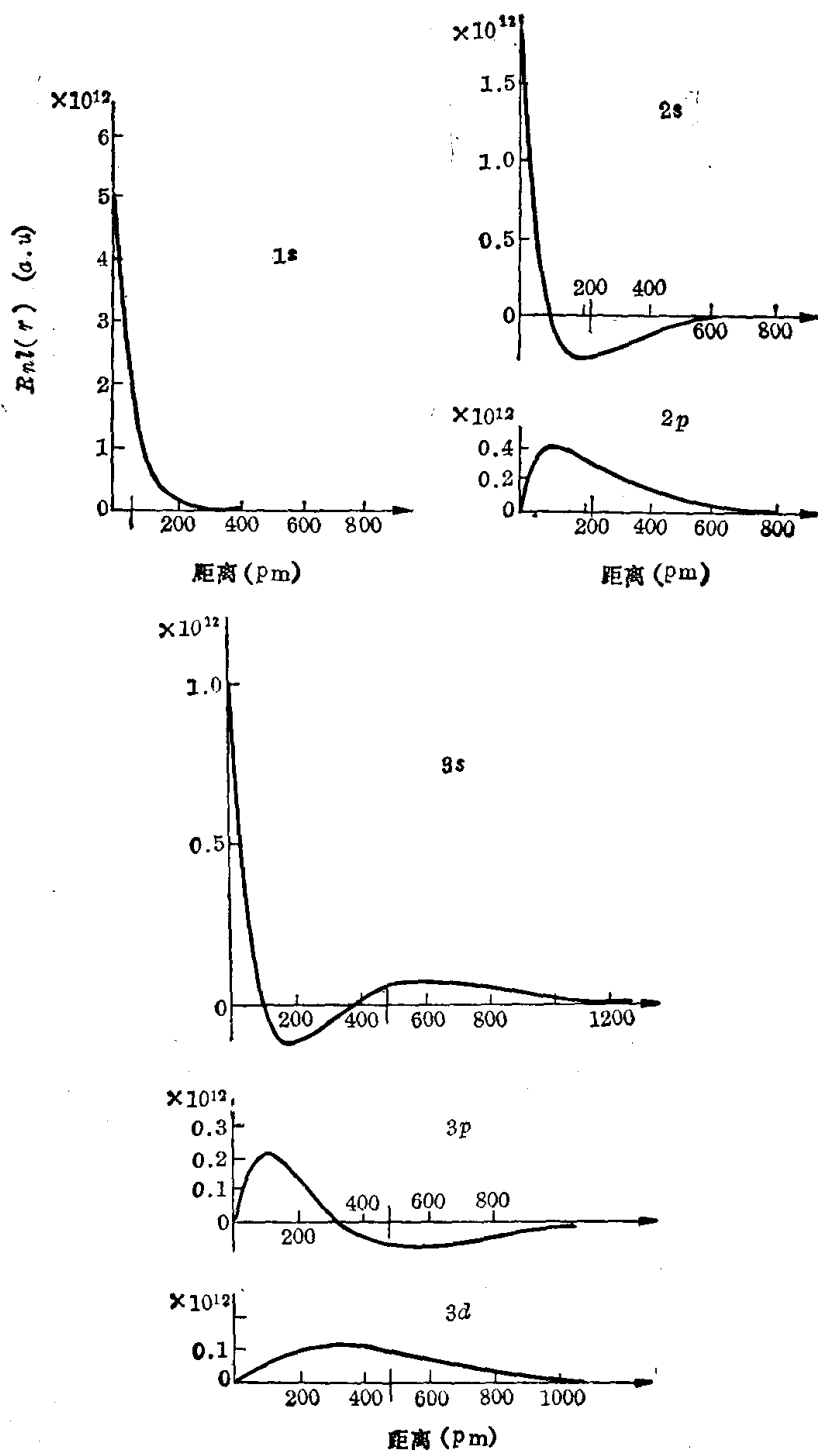


图 1-2 氢原子的径向波函数

径向波函数的图形见图 1-2, 它们具有以下特点:

(1) 各种 n 、 l 值的径向波函数都有 $e^{-\frac{Zr}{na_0}}$ 这项, 因此它们共同的特点是当 $r \rightarrow \infty$ 时, $R_{nl}(r)$ 值总是趋近于零。

(2) s 轨道的径向函数在核处有极大值, 而对于 p 和 d 、 f 轨道, 径向波函数的数值在核处为零。

(3) 径向波函数随 r 改变有不同的符号, 当 r 增加时, 径向函数的数值由正变负, 必定通过 $R_{nl}(r) = 0$ 的那一点。这一点(或以 r 为半径的球面)称为节点(或节面), 各种径向波函数的节面数目等于 $n - l - 1$, 总结在下表中:

表 1-2 径向波函数 $R_{nl}(r)$ 的节面数

$n-l-1$ n	l	s 轨 道	p 轨 道	d 轨 道
1		0	—	—
2		1	0	—
3		2	1	0
4		3	2	1

如果原子轨道存在节面对于化学键的形成会产生影响, 因为形成共价键的一个重要条件是电子云的有效重叠, 原子轨道节面处的电子几率密度为零*, 且径向波函数 $R_{nl}(r)$ 改变符号, 必定影响成键原子间的电子云重叠, 不利于共价键的形成。例如过去无机化学中认为高溴酸盐是不存在的, 曾提出过各种解释, 其中一种解释认为: 溴的 $4d$ 原子轨道节面恰好位于最适合成键的位置, 因此不可能与氧形成 $d-p$ 共价键^[1], 但是该计算近似程度太大, 后来用电

* 原子轨道节面处的电子几率密度等于零, 这就产生了一个有趣的问题: 电子为什么能从节面的这一边到另一边而刚好不在节面处被发现呢? 如果将电子运动看成驻波就不会发生这一问题, 因为驻波是能够在节点两边同时存在的。此外按 Dirac 的相对论量子力学处理则认为径向和角度波函数都不存在节面, 只存在电子云密度非常小的区域。