

新编简明无机化学

[英] J. D. 李氏 原著

张靓华 朱声逾 王近勇 曾爱冬 等译

申泮文 校



人民教育出版社

新编简明无机化学

(第三版)

[英]J. D. 李氏 原著

张靚华 朱声逾 王近勇 曾爱冬 等译

申泮文 校

人民教育出版社

本书根据英国 Loughborough 工业大学无机化学高级讲师 J. D. Lee 所著的《A New Concise Inorganic Chemistry》第三版本(1977)译出。全书十章四十余万字,按元素的原子电子亚层结构依长周期表分区讨论化学元素及重要化合物的化学。本书可作为高等学校化学和化工专业无机化学的课本或教学参考用书,也可供化学化工技术工作者参考。

J. D. Lee
A New Concise Inorganic Chemistry
Van Nostrand Reinhold Company
3rd ed., 1977

新编简明无机化学
(第三版)

[英] J. D. 李氏 原著
张靛华 朱声逾 王近勇 曾爱冬 等译
申泮文 校

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
武汉市江汉印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 21.25 字数 514,000
1982 年 3 月第 1 版 1983 年 8 月第 1 次印刷
印数 00,001—14,000
书号 13012·0729 定价 3.20 元

译者序

为了促进我国的社会主义现代化的教育事业, 加快引入国外先进教材的步伐, 我们继 Nebergall《普通化学》的翻译出版工作之后, 又组织力量翻译了英国的一本无机化学名著 J. D. Lee 的 *A New Concise Inorganic Chemistry*, 第三版(1977)。这是一本为大学和工业学院一二年级无机化学课程编写的学位考试读本。本书的内容足够新颖, 但又简明扼要, 颇能引人入胜。全书的编写顺序是按原子的电子亚层充填顺序沿着长周期表的排布而安排的。第一二章为原子和分子结构的基本知识, 第三章概述元素的通性, 以下各章分别介绍 *s*-区、*p*-区、*d*-区和 *f*-区元素及重要化合物的化学。最后三章分别介绍了配位化合物、原子核和光谱。为了便于已有本书原文本的读者学习化学专业英语, 将本书的索引编译成英汉对照词汇的形式, 借供查索和学习。参加本书翻译工作的同志为山西大学的张靓华、马信中、陈亮、王靖芳、李跃龙、陈复之、赵树妍、孙天祥; 华东化工学院的朱声逾、马纯俊; 南京师范学院的王近勇、张才芬、王甲亮; 南开大学的曾爱冬、殷文娟、王凤仪、张激志、阎德意、王达、卢淑琴、车云霞、陆秀菁等同志, 由申泮文同志负责校阅和最后统稿工作。由于译者的水平有限, 错误在所难免, 恳发读者不吝指正为谢。

译者

校者

一九八〇年十二月

前 言

本书第一版的目的是提供一本无机化学的简明的近代教本，它的篇幅足够长以包括主要问题，但又足够简短而能引人入胜。它向读者提供了简单而有逻辑的理论基础，读者应能应用这些理论基础把它的事实知识组织起来。本书是为攻读 Grad. R. I. C. 学位考试第一部分的学员、大学和工艺学院一年级和二年级学生以及工学院高年级国家证书学生而编写的。第三版的目标与上述相同，并且全书的编排格局大部分未加改变。

自本书第二版以来的十一年中，化学知识和化学理论有了很大的进展。价键的分子轨道理论获得了公认，并且它的内容扩大了，不过成键的电子配对理论(价键理论, VB 法)和电子对互斥理论(Sidgwick-Powell 理论)仍然获得广泛的应用。对于 d 轨道参与 σ 成键的程度所出现的争论仍未获得解决，而对主族元素简单化合物来说, d 轨道参与杂化的 Gillespie-Nyholm 概念则仍然保留了下来。

现有三分之二的元素是金属元素，但许多化学书对于讨论金属和合金中的成键问题却都予以删略或仅给予很少的篇幅。本书增加了新的一节以弥补这方面的不足。

虽然化学教学有变得理论性越来越加强的趋势，但大多数学生最后还是要要在一种工业环境中谋生的，因此本书力图指明哪些化学产品在工业上是大量生产的。虽然产量的统计数字不可避免地是年年都在变化的，但这些数字仍能说明应用的一般规模。

现在人们对金属有机化合物发生了相当大的兴趣。有些金属

有机化合物是大量生产的(聚硅酮、四乙基铅、Ziegler-Natta 催化剂等)。这些以及有机锂和 Grignard 试剂在有机合成工作中的应用将在有关的族中加以介绍。现在人们对于无机物在生物体系(叶绿素、血红蛋白、维生素 B₁₂ 和固氮)中的作用也寄以非常大的关注, 并且对各种不同物质(特别值得提起的是铅和汞)的毒性也有了公众了解。这些将在有关的章节中加以讨论。

对于制备和鉴定过渡金属化合物和络合物方面, 特别是用磁性以及可见和紫外光谱来进行鉴定方面, 人们已付出了巨大的努力。对于含有金属-金属键的大量 Cr、Mo、Tc、Re、Ru 和 Rh 化合物的发现, 以及 Nb、Ta、Mo、W 和 Re 金属原子簇化合物的发现, 已经扩展了我们的化学键理论。晶体场理论为络合物中的价键提供了简明的说明, 所以本书关于 *d* 区元素和络合物诸章的内容已大大地加以扩充和大部分重新改写过了。

周期表中的重元素最初是因为它们的核化学而加以研究的。现在已经知道了它们大量更多的正常化学性质了, 因而这一节已改写过了。

在过去的二十多年中, 光谱学已成为日益重要的技术。紫外和可见光谱的一些知识对于理解过渡金属络合物的能级、稳定性和成键情况是很必要的。本书增添了最后一章借以把这个颇难的课题尽可能简明地加以讲解, 说明光谱的起因和观察到的谱峰的数目, 但对很难的光谱学命名法则未加解释, 对于涉及群论和对称性的问题亦未予介绍。

大量的化学知识是很容易的, 但有些化学问题极难。我找不出一个比已故 S. P. Thompson 教授所作出的更好的结论了, 他在他的著作 *Calculus Made Easy* 一书中写道, “我向我的学生们提出来的各部分都是不难的。熟练地掌握它们, 下面就会跟上了。一个人能够做到的, 其他的人也能做到”。

SI 单 位

在整个第三版中已采用了 SI 能量单位, 这样就使热力学性质的对比变得更容易了。电离能现已表示为 kJ mol^{-1} 而不再表示为以 eV 计的电离势了, 来自其他来源的较旧数据可以换算成这些单位 ($1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ 和 $1 \text{ eV} = 23.06 \times 4.184 \text{ kJ mol}^{-1}$)。

米或纳米是严格的 SI 距离单位。不过埃单位 $\text{\AA}$ 是长度的许可单位并广用于晶相学中, 因为它们给出的键长数字比较方便, 因而继续使用它们。在光谱中波峰位置在正常情况下标为波数 cm^{-1} 。这些数字应严格地乘以 100 以获得 SI 单位 m^{-1} , 或乘以 11.96 以获得 J mol^{-1} 。

密度的 SI 单位是 kg m^{-3} , 这使水的密度为 1000 kg m^{-3} 。这种用法还未广被采用, 所以书中保留了旧单位 g/cc 。

目 录

译者序	1
前言	1
SI 单位	3
第一章 原子结构和周期表	1
原子、原子核和轨道电子	1
氢原子光谱和玻尔理论	2
对玻尔理论的修正	7
电子的二象性——粒子和波	10
海森堡的测不准原理	11
薛定谔波动方程式	11
径向函数和角度函数	15
保利不相容原理	20
元素的构成——洪特规则	20
能级的顺序	22
周期表中元素的分族排布	23
习题	26
参考读物	27
第二章 化学键和结构	28
分子的稳定构型	28
化学键的类型	28
主要键型之间的过渡	30
离子键	31
共价键	32
配位键	33
双键和三键	34
金属键和金属的结构	34

离子键和共价键化合物的通性	37
离子型固体的结构	38
极限半径比	38
紧密堆积	40
AX 型的离子型化合物 (ZnS, NaCl, CsCl)	41
晶格能	44
AX ₂ 型的离子型化合物 (CaF ₂ , TiO ₂)	46
层状结构	47
化学配比上的缺陷	49
离子双离位缺陷 (Schottky defects)	50
正离子单离位缺陷 (Frankel defects)	50
非整比缺陷 (Nonstoichiometric Defect)	52
金属过量	52
金属短缺	53
半导体和晶体管	54
简单共价分子的结构	55
西芝维克-鲍威尔理论 (Sidgwick-Powell Theory)	57
轨道杂化理论	59
<i>d</i> 轨道参加分子成键的程度	69
σ 键和 π 键	70
分子轨道法	72
LCAO 法	73
轨道的 <i>s-s</i> 组合	73
轨道的 <i>s-p</i> 组合	77
轨道的 <i>p-p</i> 组合	77
轨道的 <i>p-d</i> 组合	79
轨道的 <i>d-d</i> 组合	79
轨道的非键组合	79
原子轨道线性组合的规则	80
分子轨道处理举例	82

H ₂ ⁺ 分子离子	82
H ₂ 分子	82
He ₂ ⁺ 分子离子	82
He ₂ 分子	83
Li ₂ 分子	83
Be ₂ 分子	83
B ₂ 分子	83
C ₂ 分子	84
N ₂ 分子	84
O ₂ 分子	84
O ₂ ⁻ 离子	85
O ₂ ⁺ 离子	86
F ₂ 分子	86
异核双原子分子的分子轨道处理举例	86
NO 分子	87
CO 分子	87
HCl 分子	88
联合原子法	89
金属的通性	89
导电性	90
金属光泽	91
展性和内聚力	92
金属的晶体结构	94
金属键理论	95
自由电子理论	95
价键理论	96
分子轨道理论或能带理论	97
导体、绝缘体和半导体	100
合金	101
间充合金和有关的化合物	101
取代合金	102
习题	106

参考读物	107
第三章 元素的通性	110
原子和离子的半径	110
电离能	112
电子亲合势	115
玻恩-哈伯循环	116
电负性	118
极化力和极化度——法扬斯(Fajans)规则	122
金属性	123
标准电极电势和电化顺序	124
氧化还原反应	127
还原电势图	129
单质的存在和分离	131
以天然状态存在的单质的机械分离	132
热分解法	132
用一种单质置换另一种元素	133
高温化学还原法	134
电解还原法	135
还原过程的热力学	136
周期表中的横行、纵列和对角关系	139
氢	141
在周期表中的位置	141
氢的同位素	141
正氢和仲氢	143
分子氢的性质	144
氢化物	145
离子型或类盐型氢化物	146
共价型氢化物	146
金属型氢化物或间充氢化物	147
氢离子	148

酸和碱	148
阿累尼乌斯(Arrhenius)理论	148
布朗斯特-劳瑞(Bronsted-Lowry)理论	149
路易斯(Lewis)理论	150
溶剂体系	151
习题	151
参考读物	153
第四章 s-区元素	156
第 I 族——碱金属元素(表 4.1)	156
电子结构	156
通性	156
化学性质	159
溶解度与水合作用	161
金属在液氨中的溶液	164
含氧酸盐的稳定性(碳酸盐、酸式碳酸盐和硝酸盐)	164
卤化物	165
金属的提取	166
与碳的化合物	166
有机化合物	167
络合物	168
锂和本族其他元素之间的区别	169
第 II 族——碱土金属元素(表 4.6)	170
电子结构	170
通性	170
铍的反常性质	172
溶解度和晶格能	173
化学性质	174
有机金属化合物	179
络合物	180
金属的提取	182
铍和第 II 族其他元素之间的区别	184

习题	184
参考读物	186
第五章 p -区元素	187
第 III 族元素(表 5.1)	187
通性	187
还原电势	189
电正性	190
三氧化二硼和硼酸盐	190
其他第 III 族氧化物	194
氢化物(参考读物1—6)	195
硼氢化反应	200
三卤化物(参考读物1, 2, 5 和 7)	200
二卤化物	202
一卤化物	203
络合物	204
有机金属化合物	205
单质的提取	206
第 IV 族(表 5.3)	207
元素的存在和提取	208
金属性和非金属性	209
碳、硅和其他元素之间的差异	209
通性	210
还原电势	211
惰性电子对效应	211
络合物	212
使用 d 轨道的内部 π 键	212
氢化物	213
卤化物	214
反应机理	217
含氧化合物	218
一氧化碳 CO	219
二氧化碳 CO ₂	221

碳的次氧化物·····	223
硅的氧化物·····	223
锗、锡、铅的氧化物·····	224
硅酸盐(参考读物11—13)·····	225
正硅酸盐·····	226
焦硅酸盐·····	227
环状硅酸盐·····	228
链状硅酸盐·····	228
片状硅酸盐·····	230
三维硅酸盐·····	230
硅酮(参考读物14—17)·····	232
碳的同素异形体·····	234
石墨化合物·····	236
碳化物·····	238
氟化物·····	239
有机衍生物·····	240
第 V 族·····	241
电子结构和氧化态·····	241
键型·····	242
金属性和非金属性·····	243
还原电势·····	244
单质的结构·····	245
肥料和氮的固定·····	246
氢化物·····	247
存在和提取·····	251
液氮作为一种溶剂(参考读物18, 19)·····	252
氮叠氮酸和叠氮化物·····	254
卤化物·····	255
三卤化物·····	255
五卤化物·····	256
氮的氧化物和含氧酸·····	257
磷、砷、锑和铋的氧化物·····	263
磷的含氧酸·····	265

磷酸	265
亚磷酸	270
磷酸盐的主要用途	271
磷的硫化物	272
磷氮烯(磷氮化合物)(参考读物 33 和 34)	273
有机金属化合物	274
第 VI 族(表 5.11)	275
金属性和非金属性	275
电子结构和氧化态	276
还原电势	276
键长和 $p\pi-d\pi$ 键	277
氧和其他元素之间的差别	278
单质的用途和反应活性	279
丰度和提取	279
单质的结构	280
分子的结构	281
氢化物	283
卤化物(表 5.13)	286
氧化物(表 5.14)	290
二氧化物 MO_2	291
三氧化物 MO_3	291
洗涤剂	293
其他氧化物	294
氧化物的通性	294
正常氧化物	294
过氧化物	294
次氧化物	294
硫的含氧酸	296
次硫酸	297
亚硫酸系	297
硫酸系	297
连硫酸系	297
过氧硫酸系	298

硒和碲的含氧酸·····	302
卤氧化物·····	303
硫和氮的环状化合物(参考读物44)·····	304
有机衍生物·····	304
第 VII 族——卤素元素(表 5. 15)·····	306
电子结构和氧化态·····	306
还原电势·····	306
通性·····	307
氧化本领·····	308
单质的反应活性·····	310
单质的分离和用途·····	310
卤化氢 HX·····	313
卤素的氧化物(参考读物48)·····	316
OF_2 和 X_2O ·····	317
O_2F_2 ·····	318
XO_2 ·····	318
其他氧化物·····	319
含氧酸·····	320
次卤酸 HOX·····	321
亚卤酸 HXO_2 ·····	322
卤酸 HXO_3 ·····	322
高卤酸 HXO_4 ·····	323
卤素互化物(参考读物49—50)·····	324
AX 化合物·····	325
AX_3 化合物·····	325
AX_5 化合物·····	326
AX_7 化合物·····	327
多卤化物·····	327
卤族元素的碱性·····	329
(1) I^+ 存在的证据·····	330
(2) I^{3+} 存在的证据·····	331
类卤素和类卤化物·····	331
零族元素——惰性气体(表 5. 20)·····	332

电子结构和通性	332
氮的特殊性质	333
单质的存在和用途	333
惰性气体的化合物	334
(1) 在激发条件下	334
(2) 通过配位作用	334
(3) 通过偶极/诱导偶极的吸引作用	334
(4) 包笼化合物(参考读物 51)	335
氙的化学(参考读物 52—59)	335
氟化氙络合物	338
氙化合物的结构和价键	339
习题	344
参考读物	347
第六章 d-区元素(表 6.1)	352
通性	352
原子半径和离子半径	353
密度	354
熔点和沸点	354
金属的化学活性	354
电离能	355
颜色	355
磁性	356
催化性	358
可变的价态	358
各种不同氧化态的稳定性	361
生成络合物的本领	361
非整比化合物	365
丰度	365
钪族(表 6.5)	366
氧化态	366
半径大小	367
化学性质	367