

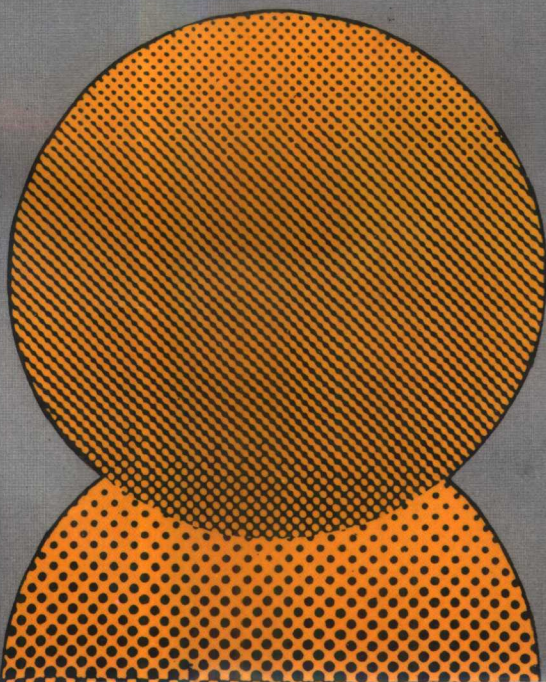
[英] N.N. 格林伍德

A. 厄恩肖 著

元素化学

下册

王曾雋	张庆芳	
林蕴和	董松琦	
马今也	朱 谌	译
曹庭礼	王曾雋	校



高等教育出版社

元 素 化 学

下 册

[英] N.N.Greenwood 著
A.Earnshaw

王曾隽 张庆芳 林蕴和 译
董松琦 马今也 朱 湛
曹庭礼 王曾隽 校

高等教育出版社

(京)112号

图字: 01-1995-743号

Chemistry of the Elements by
Greenwood/Earnshaw
Butterworth-Heinemann Ltd (1984)

图书在版编目(CIP)数据

元素化学 下册/(英)格林伍德(Greenwood, N. N.)
著;王曾隽等译.—北京: 高等教育出版社, 1996
ISBN 7-04-005581-3

I. 元… II. ①格… ②王… III. 化学元素 IV. 0611

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第22502号

*

高等教育出版社出版
北京沙滩后街55号

邮政编码: 100009 传真: 64014048 电话: 64054588

新华书店总店北京发行所发行
国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印张19 字数480 000

1996年9月第1版, 1996年11月第1次印刷

印数0001-1170

定价 21.50 元

凡购买高等教育出版社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者, 请与当地图书销售部门联系调换。

版权所有, 不得翻印

责任编辑	耿承延
封面设计	王 睢
责任绘图	黄 蕾
版式设计	杨凤玲
责任校对	毛海翔
责任印制	杨 明

目 录

第19章 配位化合物	(1)
19.1 引言.....	(1)
19.2 配体的类型.....	(2)
19.3 配位化合物的稳定性.....	(6)
19.4 各种配位数.....	(11)
19.5 异构现象.....	(23)
19.6 配位键.....	(28)
19.7 晶体场理论.....	(31)
19.8 配合物的颜色.....	(37)
19.9 晶体场分裂的热力学效应.....	(46)
19.10 配合物的磁性.....	(48)
19.11 配位场理论.....	(49)
19.12 分子轨道理论.....	(50)
第20章 钪钇镧和铈	
20.1 引言.....	(53)
20.2 元素.....	(54)
20.2.1 元素在地球上的丰度和分布.....	(54)
20.2.2 金属的制备与用途.....	(55)
20.2.3 元素的性质.....	(56)
20.2.4 单质的化学反应性及趋势.....	(58)
20.3 钪、钇、镧和铈的化合物.....	(59)
20.3.1 简单化合物.....	(59)
20.3.2 配合物.....	(61)
20.3.3 有机金属化合物.....	(64)

第21章 钛 锆 铪

21.1 引言	(65)
21.2 元素	(66)
21.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(66)
21.2.2 金属的制备与用途	(67)
21.2.3 元素的性质	(69)
21.2.4 单质的化学反应性及趋势	(70)
21.3 钛、锆、铪的化合物	(73)
21.3.1 氧化物和硫化物	(73)
21.3.2 混合或复合氧化物	(79)
21.3.3 卤化物	(81)
21.3.4 具有含氧阴离子的化合物	(84)
21.3.5 配合物	(85)
氧化态IV(d^0)	(85)
氧化态III(d^1)	(90)
更低的氧化态	(93)
21.3.6 有机金属化合物	(95)

第22章 钒 铌 钽

22.1 引言	(100)
22.2 元素	(101)
22.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(101)
22.2.2 金属的制备与用途	(102)
22.2.3 原子性质与单质的物理性质	(104)
22.2.4 单质的化学反应性及趋势	(105)
22.3 钒、铌、钽的化合物	(108)
22.3.1 氧化物	(108)
22.3.2 同多金属酸盐	(112)
22.3.3 硫化物、硒化物和碲化物	(117)
22.3.4 卤化物和卤氧化物	(119)

22.3.5	具有含氧阴离子的化合物	(125)
22.3.6	配合物	(126)
	氧化态 V (d^0)	(126)
	氧化态 IV (d^1)	(127)
	氧化态 III (d^2)	(130)
	氧化态 II (d^3)	(134)
22.3.7	有机金属化合物	(134)

第23章 铬 钼 钨

23.1	引言	(139)
23.2	元素	(140)
23.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(140)
23.2.2	金属的制备与用途	(140)
23.2.3	元素的性质	(142)
23.2.4	单质的化学反应性及趋势	(143)
23.3	铬、钼、钨的化合物	(147)
23.3.1	铬、钼、钨的氧化物	(147)
23.3.2	同多金属酸盐	(151)
23.3.3	杂多金属酸盐	(160)
23.3.4	钨青铜和钼青铜	(162)
23.3.5	硫化物、硒化物和碲化物	(163)
23.3.6	卤化物与卤氧化物	(165)
23.3.7	铬、钼、钨的配合物	(172)
	氧化态 VI (d^0)	(172)
	氧化态 V (d^1)	(172)
	氧化态 IV (d^2)	(174)
	氧化态 III (d^3)	(176)
	氧化态 II (d^4)	(182)
23.3.8	生物活性和固氮作用	(188)
23.3.9	有机金属化合物	(192)

第24章 锰 锝 铼

24.1 引言	(196)
24.2 元素	(197)
24.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(197)
24.2.2 金属的制备与用途	(198)
24.2.3 元素的性质	(200)
24.2.4 单质的化学反应性及趋势	(201)
24.3 锰、锝、铼的化合物	(206)
24.3.1 氧化物与硫属化物	(206)
24.3.2 含氧阴离子	(211)
24.3.3 卤化物与卤氧化物	(213)
24.3.4 锰、锝、铼的配合物	(218)
氧化态VII(d^0)	(218)
氧化态VI(d^1)	(219)
氧化态V(d^2)	(220)
氧化态IV(d^3)	(220)
氧化态III(d^4)	(221)
氧化态II(d^5)	(225)
更低的氧化态	(229)
24.3.5 有机金属化合物	(229)

第25章 铁 钌 铑

25.1 引言	(239)
25.2 元素	(240)
25.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(240)
25.2.2 单质的制备与用途	(241)
25.2.3 元素的性质	(247)
25.2.4 单质的化学反应性及趋势	(250)
25.3 铁、钌和铑的化合物	(255)
25.3.1 氧化物和其它硫属化物	(256)

25.3.2	复合金属氧化物和含氧阴离子	(259)
25.3.3	卤化物和卤氧化物	(261)
25.3.4	配合物	(265)
	氧化态 VIII(d^0)	(265)
	氧化态 VII(d^1)	(266)
	氧化态 VI(d^2)	(266)
	氧化态 V(d^3)	(268)
	氧化态 IV(d^4)	(268)
	氧化态 III(d^5)	(271)
	氧化态 II(d^6)	(277)
	更低的氧化态	(286)
25.3.5	铁的生物化学	(286)
	血红蛋白和肌红蛋白	(287)
	细胞色素	(292)
	铁—硫蛋白质	(293)
25.3.6	有机金属化合物	(296)
	羰基化合物	(296)
	羰基氢化物和金属羧酸根阴离子	(297)
	羰基卤化物和其它取代羰基化合物	(301)
	二茂铁和其它环戊二烯基化合物	(302)

第26章 钴 铈 铀

26.1	引言	(306)
26.2	元素	(307)
26.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(307)
26.2.2	单质的制备与用途	(307)
26.2.3	元素的性质	(310)
26.2.4	单质的化学反应性及趋势	(312)
26.3	钴、铈和铀的化合物	(314)
26.3.1	氧化物和硫化物	(314)

26.3.2	卤化物	(316)
26.3.3	配合物	(319)
	氧化态IV(d^5)	(319)
	氧化态III(d^6)	(320)
	氧化态II(d^7)	(333)
	氧化态I(d^8)	(340)
	更低的氧化态	(345)
26.3.4	钴的生物化学	(346)
26.3.5	有机金属化合物	(350)
	羰合物	(350)
	环戊二烯基化合物	(354)

第27章 镍 钯 铂

27.1	引言	(355)
27.2	元素	(356)
27.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(356)
27.2.2	单质的制备与用途	(357)
27.2.3	元素的性质	(361)
27.2.4	单质的化学反应性及趋势	(362)
27.3	镍、钯和铂的化合物	(365)
27.3.1	Pd/H ₂ 体系	(365)
27.3.2	氧化物和硫属化物	(367)
27.3.3	卤化物	(368)
27.3.4	配合物	(371)
	氧化态IV(d^8)	(371)
	氧化态III(d^7)	(372)
	氧化态II(d^8)	(374)
	氧化态I(d^9)	(391)
	氧化态0(d^{10})	(391)
27.3.5	有机金属化合物	(392)

σ 键合的化合物	(393)
羰合物	(394)
环戊二烯基化合物	(395)
烯烃配合物和炔烃配合物	(397)
π -烯丙基配合物	(399)

第28章 铜 银 金

28.1 引言	(401)
28.2 元素	(402)
28.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(402)
28.2.2 单质的制备与用途	(403)
28.2.3 原子性质及单质的物理性质	(406)
28.2.4 单质的化学反应性及趋势	(408)
28.3 铜、银、金的化合物	(413)
28.3.1 氧化物和硫化物	(413)
28.3.2 卤化物	(415)
28.3.3 照相术	(419)
28.3.4 配合物	(422)
氧化态 III (d^8)	(422)
氧化态 II (d^9)	(424)
铜(II)的电子光谱与磁性	(432)
氧化态 I (d^{10})	(433)
金的簇合物	(437)
28.3.5 铜的生物化学	(440)
28.3.6 有机金属化合物	(441)

第29章 锌 镉 汞

29.1 引言	(444)
29.2 元素	(445)
29.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(445)
29.2.2 单质的制备与用途	(446)

29.2.3	元素的性质	(449)
29.2.4	单质的化学反应性及趋势	(451)
29.3	锌、镉、汞的化合物	(454)
29.3.1	氧化物和硫属化物	(455)
29.3.2	卤化物	(459)
29.3.3	汞(I)的化合物	(462)
	汞的多聚阳离子	(464)
29.3.4	锌(II)和镉(II)的化合物	(466)
29.3.5	汞(II)的化合物	(468)
	$\text{Hg}^{\text{n}}-\text{N}$ 化合物	(470)
29.3.6	有机金属化合物	(473)
29.3.7	在生物及环境方面的重要性	(478)

第30章 镧系元素($Z=58-71$)

30.1	引言	(482)
30.2	元素	(486)
30.2.1	元素在地球上的丰度和分布	(486)
30.2.2	单质的制备与用途	(487)
30.2.3	元素的性质	(491)
30.2.4	单质的化学反应性及趋势	(497)
30.3	镧系元素的化合物	(501)
30.3.1	氧化物和硫属化物	(501)
30.3.2	卤化物	(504)
30.3.3	磁性和光谱学性质	(508)
30.3.4	配合物	(512)
	氧化态IV	(512)
	氧化态III	(513)
	氧化态II	(517)
30.3.5	有机金属化合物	(518)
	环戊二烯基与有关化合物	(518)

烷基与芳基化合物	(519)
第31章 钿系元素($Z=90-103$)	
31.1 引言	(521)
31.2 元素	(527)
31.2.1 元素在地球上的丰度和分布	(527)
31.2.2 单质的制备与用途	(529)
核反应堆与原子能	(530)
核燃料的回收	(536)
31.2.3 元素的性质	(540)
31.2.4 单质的化学反应性及趋势	(541)
31.3 钿系元素的化合物	(548)
31.3.1 氧化物与硫属化物	(549)
31.3.2 复合金属氧化物	(551)
31.3.3 卤化物	(552)
31.3.4 磁性及光谱性质	(557)
31.3.5 配合物	(558)
氧化态 VII	(559)
氧化态 VI	(559)
氧化态 V	(561)
氧化态 IV	(562)
氧化态 III	(566)
氧化态 II	(567)
31.3.6 有机金属化合物	(567)
附录1 原子轨道	(571)
附录2 对称元素、对称操作和点群	(576)
附录3 一些非SI单位及换算因数	(579)
附录4 元素在地壳岩层中的丰度	(581)

附录5	各种氧化态的有效离子半径	(582)
附录6	诺贝尔化学奖	(583)
附录7	诺贝尔物理学奖	(588)

第 19 章

配位化合物

19.1 引 言

在周期表中位于碱土金属之后,由填充 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 亚层而产生的三系列元素,通常称为“过渡元素”,该术语有时也推广到包括镧系和锕系(或内过渡)元素。它们表现出区别于其它族元素的一些特征性质:

(i) 它们都是金属,因而具有光泽和延展性以及良好的电和热的传导性。除此之外,它们的熔点和沸点都很高,而且普遍地都很坚硬。

(ii) 它们中的大部分都呈现多种氧化态,过渡元素的氧化数可以改变 ± 1 ,而不像表现多种氧化态的主族元素那样,通常是改变 ± 2 。

(iii) 它们有与Lewis碱形成配位化合物的强烈倾向。

(i)和(ii)将在以后几章作更详细的讨论,本章主要是对主题(iii)进行阐述。

当Lewis碱(配体)¹以其孤对电子与Lewis酸(受体)结合,即形成配位化合物,或简称配合物。如果配体由多个原子组成,其中直接同受体连结的原子称之为“给体原子”。这种类型的键已经讨论过了 (§6.7.1),并且曾经以第ⅢB族元素的三卤化物形成的加合

¹ W.H.Brock, K.A.Jensen, C.K.Jørgensen, and G.B.Kauffman, *The origin and dissemination of the term "ligand" in Chemistry*, *Ambix* 27, 171—83 (1981).

物为例加以说明(§7.3.2);它也是过渡元素化学很多方面的基础。过渡金属离子与配体之间的键的确切性质变化非常大,虽然分界线必定是很难划定的,习惯上还是区分出两个极端。一种情况是将这种键很方便地认为是一个 σ 单键,其中金属的氧化数为+2或更高。另一种情况,如果键是多重键,则配体既是 σ 给体,同时又是 π 受体 (§19.1.2)。这种情况以羰基 (§8.9.1) 和其它有机金属化合物 (§8.9) 为代表,而且还包括金属的形式氧化数为+1或更低的情况,不过这些氧化数的意义常常是不清楚的。把“配合物”这一术语局限于前一种化合物较为方便,而且正是通过研究这类物质, A. Werner 才在 1893 — 1913 年间奠定了配位化学的基础^{1a}(亦见 §19.4)。

19.2 配体的类型

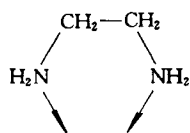
配体可以非常方便地根据其所含给体原子数来分类,并且按照数目是1, 2, 3, 4, 5或6, 分别称之为单-, 双-, 三-, 四-, 五- 和六- 齿体。单齿配体可以是像卤离子那样简单的单原子离子, 或者是含有一个属于第VI或第V甚至第IV族的配位原子(如 CN^-)的多原子离子或分子。双齿配体常常是螯合配体(源自希腊文 $\chi\eta\lambda\eta'$, 本意蟹爪), 最常见的情况是双齿配体与金属离子生成五元或六元螯环^{1b, 1c}。例如:

^{1a} G.B.Kauffman, *Alfred Werner Founder of Coordination Theory*, Springer, Berlin, 1966, 127pp.

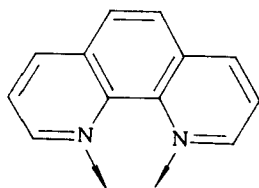
^{1b} C.F.Bell, *Principles and Applications of Metal Chelation*, Oxford University Press Oxford, 1977, 147pp.

^{1c} G.A.Melson(ed), *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, 1979, 664pp.

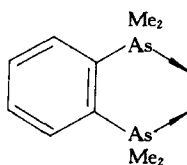
乙二胺, en:



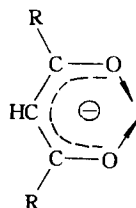
1,10-邻二氮菲, phen:



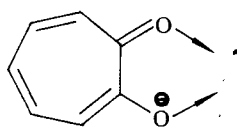
邻-亚苯基双(二甲肼), diars:
[1,2-双二甲肼基苯]



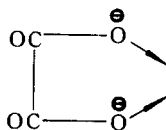
β -二酮基(如R=Me, 为乙酰丙酮基, acac):



草酚酮基:



草酸根:



三齿配体与单个金属离子配位时形成双环体系因而