

高等无机化学

上册

[英] R. B. 赫斯洛普和K. 琼斯著

北京工业学院无机化学教研组

华东纺织工学院无机化学教研组 译

华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组 校

暨南大学无机化学教研组

人民教育出版社

高等无机化学

上册

[英] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组 译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组 校
暨南大学无机化学教研组

人民教育出版社

内 容 简 介

本书是按照 R. B. Heslop 和 K. Jones 二氏 (The University of Manchester Intitute of Science and Technology) 所著《高等无机化学》(1976) 译出的。

全书共 39 章, 分上、中、下三册译出; 上册(1—9 章)为基础理论部分、中册(10—26 章)为非过渡元素的化学、下册(27—39 章)为过渡元素的化学。本书可供大学理工科有关化学专业学生、研究生以及从事化学教学和科研人员参考。

R. B. Heslop, K. Jones
Inorganic Chemistry
A Guide to Advanced study
Elsevier Scientific Publishing Company
1976

高等无机化学

上 册

[英] R. B. 赫斯洛普和 K. 琼斯 著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组 译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组 校
暨南大学无机化学教研组

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 9.75 字数 230,000

1980 年 9 月第 1 版 1981 年 3 月第 1 次印刷

印数 00,001—15,700

书号 13012·0517 定价 0.86 元

译者序

本书是一本高等无机化学教科书，是 Heslop Robinson 合著《无机化学》第三版的全面修订本。它的特点是：应用现代的理论 and 物理化学的知识阐述无机化学的内容。书中首先用量子力学的近代成果讨论原子结构、化学键、分子和晶体结构等基本概念，并介绍了测定结构的若干物理方法，同时引入群论的基本原理并加以应用。在元素部分尽量应用物质结构和热力学、动力学等概念，体现出叙述化学向微观、推理、定量等方面发展。本书对络合物、有机金属化合物等近代化学课题增加了许多新内容。全书采用国际单位制(SI)。书末列有 300 余道习题，并附有答案。总之，本书内容丰富，取材较新，反映了当前无机化学的发展趋势，堪称一本现代无机化学。目前，国内尚乏同类型书籍，为适应我国四个现代化需要，特译出以供读者参考。

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，少数未见词典者，由译者拟订，并附原文以便查照。原著中某些明显错误的地方在翻译时已予改正，不加注明。

本书由北京工业学院、华东纺织工学院、华东化工学院三校无机化学教研组的同志合译，由曹庭礼、谢洛琳、吴兆芬、王凡、李文郁同志负责最后统稿和定稿工作，参加定稿工作的还有陆欣生、王秉新同志。

译稿由暨南大学梅振华、华南工学院张秀娟二位同志校阅。

在本书翻译过程中，许多同志曾提出宝贵的意见并给予多方面的帮助，谨向他们致以衷心的感谢。

译者曾努力使译文尽量符合作者的原意，并能流畅易懂，但限于水平，错误不当之处在所难免，请读者指正。

译者

1979年8月

序 言

1960年4月作者之一与已故的罗宾森(P. L. Robinson)教授合作出版了一部与本书同名的无机化学教科书。1963年出了第二版,1967年出了第三版。这本书的多次再版以及得到的许多鼓舞我们的评论,都说明了这本书内容的选择和叙述方式已经获得广泛的赞同。

编写本书过程中,我们试图仍保持原先写一本中等水平教科书的宗旨,而不是指望用它来代替口头讲授,也不准备涉及具有某些学院或大学课程特色的专题。因此,我们着重于按周期表各族阐述元素的化学,经过适当地考虑之后,省略了无机化学中生物化学和环境科学等方面的专题。

然而,我们较大地注意到用以测定结构和理解化学键的各种物理方法。我们引入了分子和轨道对称性的概念并在全书中加以运用。另一个重要改进是全部的单位都采用了国际单位制(SI),同时,根据SI制的需要,某些物理公式也作了相应的改变。

在许多评论家有益的建议下,根据本书的内容,我们也加了一定数量的习题并附有答案。希望这个改进将对第一次使用本书的学生有所帮助。

我们要感谢为原稿打字和协助准备出版工作的邵(H. M. Shaw)夫人、琼斯(J. I. Jones)夫人,特别是拉塔(M. M. Latta)夫人。

上册目录

序言	1
第一章 现代无机化学	2
1.1. 本书内容的编写方法	3
1.2. 使用本书的建议	4
1.3. 符号和缩写	4
1.4. 单位	8
1.5. 数值表的制法	11
1.6. 对称性	12
1.7. 对进修读物的建议	17
第二章 原子核: 元素的起源	20
2.1. 同位素	20
2.2. 天然同位素比——原子量	22
2.3. 同位素的分离	22
2.4. 核的结合能	24
2.5. 核的模型	25
2.6. 核自旋	26
2.7. 核磁共振谱	27
2.8. 核四极偶合	32
2.9. 放射性	34
2.10. 穆斯堡尔谱	40
2.11. 星体能量	44
2.12. 元素的起源和丰度	45
2.13. 人工制备的重元素	48
进修读物	49
第三章 原子的电子层结构、周期表	51
3.1. 波动力学	51
3.2. 波动力学对氢原子的应用	56

3.3. 波动力学对多电子体系的应用·····	68
3.4. 原子的电子构型·····	71
进修读物·····	96
第四章 化学键的电子理论·····	97
4.1. 共价键·····	98
4.2. 离子键·····	137
进修读物·····	150
第五章 非过渡元素化合物中的化学键和结构·····	152
5.1. 一般原理·····	152
5.2. 非过渡元素原子化学键的取向·····	153
5.3. 测定分子形状的实验方法·····	158
进修读物·····	173
第六章 过渡金属络合物中的化学键·····	175
6.1. 电子构型·····	175
6.2. 配位场理论·····	176
6.3. 高自旋和低自旋络合物·····	182
6.4. 过渡金属络合物的吸收光谱·····	189
6.5. 过渡金属络合物中共价键的证据·····	196
6.6. 金属-配位体键的分子轨道理论·····	200
进修读物·····	211
第七章 固态·····	212
7.1. 结构的实验根据·····	212
7.2. 结构和性质·····	216
进修读物·····	259
第八章 氧化-还原: 氧化还原反应·····	261
8.1. 定义·····	261
8.2. 电极·····	262
8.3. 决定氧化还原电位大小的因素·····	268
8.4. 氧化态·····	271
8.5. 具有几种氧化态的元素·····	272
8.6. 络合物电对的氧化还原电位·····	276

进修读物·····	278
第九章 酸和碱 ·····	279
9.1. 引言·····	279
9.2. 劳莱-勃仑斯特酸碱理论·····	280
9.3. 水中的酸碱平衡·····	282
9.4. 缓冲作用·····	283
9.5. 研究水中酸碱平衡的方法·····	284
9.6. 在非水质子溶剂中的酸和碱·····	284
9.7. 类似水的两性溶剂·····	285
9.8. 碱性溶剂或亲质子溶剂·····	286
9.9. 酸性溶剂或给质子溶剂·····	288
9.10. 超酸介质·····	290
9.11. 质子惰性溶剂·····	291
9.12. 在各种溶剂中酸强度的比较·····	291
9.13. 酸强度和分子结构·····	291
9.14. 广义的酸碱理论·····	294
9.15. HSAB原理·····	295
9.16. 非质子溶剂·····	297
进修读物·····	299

序 言

1960年4月作者之一与已故的罗宾森(P. L. Robinson)教授合作出版了一部与本书同名的无机化学教科书。1963年出了第二版,1967年出了第三版。这本书的多次再版以及得到的许多鼓舞我们的评论,都说明了这本书内容的选择和叙述方式已经获得广泛的赞同。

编写本书过程中,我们试图仍保持原先写一本中等水平教科书的宗旨,而不是指望用它来代替口头讲授,也不准备涉及具有某些学院或大学课程特色的专题。因此,我们着重于按周期表各族阐述元素的化学,经过适当地考虑之后,省略了无机化学中生物化学和环境科学等方面的专题。

然而,我们较大地注意到用以测定结构和理解化学键的各种物理方法。我们引入了分子和轨道对称性的概念并在全书中加以运用。另一个重要改进是全部的单位都采用了国际单位制(SI),同时,根据SI制的需要,某些物理公式也作了相应的改变。

在许多评论家有益的建议下,根据本书的内容,我们也加了一定数量的习题并附有答案。希望这个改进将对第一次使用本书的学生有所帮助。

我们要感谢为原稿打字和协助准备出版工作的邵(H. M. Shaw)夫人、琼斯(J. I. Jones)夫人,特别是拉塔(M. M. Latta)夫人。

第一章 现代无机化学

无机化学的范围已经完全确定，它包括各种元素和它们的化合物在自然界的存在及其人工制备方法、它们的性质和反应，以及各种现象间内在的本质联系和理论解释。

虽然无机化学是化学中最老的学科，但作为理论和实用研究的学科，它还继续引起人们日益增长的兴趣，并在工业上得到了多方面的应用。无机化学是努力大量发展纯化学物质和重化学产品、陶器、玻璃、建筑材料和萃取冶金等方面的基础。迄今为止，几乎对所有元素都进行了若干方面的研究。无机化学还涉及催化剂的制备，并且在促进原子能的生产和开发方面已经作出或正在作出贡献。无机化学工作者一直很注意这个有待探索的广阔领域。因此，如果本书不反映一些鼓励他们的积极性和信心的内容，那就不能达到化学工作者的要求。本书简单介绍的内容有，用现代物理和化学论据对化学键和结构进行最新的解释、非化学计量学、缺电子化合物、络合物、金属有机化合物、各种特殊性能（例如硬度大、熔点高、耐腐蚀）的材料以及稀有气体化合物等。虽然碳和非金属元素的大多数化合物不包括在无机化学中，但是有机金属化合物（18章）却是无机化学要研究的最重要的近代课题之一。

最近30年的进展已经使无机化学确实超越了，将大量任意选择的事实纳入周期表的某些规律的阶段。虽然现代无机化学还是部分地停留在描述和图解（与其他学科分支比较）的阶段，但是图象逐渐精确，描述也变为定量些了。因此，现在进行历史性的论述是不适合的，因为这个学科已经发展到可从现代的理论水平和现

代物理化学水平着手研究的阶段, 这样做的优点既比较易懂也更为生动。由于这个原因, 关于原子结构的早期工作包括 1913 年玻尔的原子模型和其他一些经典材料都未选入本书。

1.1. 本书内容的编写方法

量子理论所提出的原子图象, 可直接探讨价键和分子结构, 同时它对于元素周期性的排列提供了比按物理性质和化学性质更为可靠的基础。这样做不是忽略汤姆森(Thomson)、卢瑟福(Rutherford)和玻尔(Bohr)在原子结构方面的成就, 也不是忽略纽兰兹(Newlands)、洛瑟(Lothar)、迈耶(Mayer)、门捷列夫(Mendeleev)、玻尔以及其他人在发展周期律方面的成就, 而是更好地了解他们预见性的工作所能带来的发展。读者会发现, 如果从电子层结构随原子序数增加而有规律性变化的角度来学, 就比较容易消化和记住周期性分类的各种事实。

我们用量子力学最近30年的成果所取得的图象表示法来描述原子和分子, 即把它们看成是被电子云包围着的一个或几个正核。从多方面来看, 电子云相当于轮廓不清的负电荷。所有证据都表明这个概括的图象不会有实质性的变更。理论化学采纳了薛定谔方程式, 主要是寻求最直接数学上的途径, 以统一解释分子的物理化学性质。这种描述方法应用于说明包括金属-配位体键合在内的价键理论和用于一般结构问题的讨论。因为原子核不仅决定了核外的结构, 而且是产生放射性的中心和核能的来源, 所以本书对核作了简单的叙述。为了了解地球上元素合成的近代概念, 也必须具备核的某些知识。

本书重视各种反应的动力学和热力学方面可用的数据, 并演算一些能使读者易于理解和熟练掌握这些基本运算的例子。

因为大量的无机物质是晶体, 所以只要有一种研究固体结构

的有效方法,就争取运用它。这就需要对固态作一些简单论述,并附带提一提有关晶体的生长和晶格中原子位移的问题。

1.2. 使用本书的建议

本书是现代无机化学的概要,由于书中的各种定义和基础理论充分交插,具有一定的联系,因此读者可从任何章节开始使用。这些定义和理论主要出现在前面几章,在搞清本书其余章节之前,并不需要精通前几章的内容,而在较充分理解后面的内容时,由于反复参照可以把前面的定义和理论加以复习和补足。不掌握足够的理论和充分的事实这两个方面,就不能真正了解任何化学学科。掌握理论的最好方法是经常地运用它;记住各种事实材料的最容易的方法是寻找它们与理论的关系。

每章附有不多的参考书目,它们将有助于读者扩大对本书论述的各个方面的知识。由于学生的时间是有限的,而他们需要的是广泛、均衡和综合的本学科知识,所以本书主要引用书籍、专论和综论,而不引用原始论文。

1.3. 符号和缩写

本书为了节省篇幅,同时又确保清楚,广泛使用各种化学符号和式子来代替名词。

常用的符号^①是:

原子序数	Z
质量数	A
同位素质量	m
相对原子质量(原子量)	A_r

^① 根据需要,译者在本节中作了适当补充。

相对分子质量(分子量)	M_r
焓	H
吉布斯函数	G
磁矩	μ
磁通量密度(磁感应强度)	B
熵	S
频率	ν
波长	λ
X的浓度	[X]
X的活度	a_x
比反应速度	k
平衡常数	K

常用的化合物、配位体、基团等的缩写:

acacH	acetalacetone	乙酰丙酮
bu	butyl (prefix n, i or t, normal, iso or tertiary butyl)	丁基(词冠 n, i 或 t 为正, 异 或叔丁基)
diars	<i>o</i> -phenylene bis dimethylarsine, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$	邻苯双二甲胂
diglyme	diethylene glycol- dimethylether, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	二甘醇二甲醚
DMF	<i>N, N'</i> -dimethylform- amide HCONMe_2	<i>N, N</i> 二甲基甲 酰胺
en	ethylenediamine,	乙二胺

	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	
Et	ethyl	乙基
glyme	ethyleneglycoldi- methylether, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	乙二醇二甲醚
M	metal[central(usually metal)atom in compound]	金属(化合物中 的中心原子—— 通常为金属原子)
Me	methyl	甲基
ph	phenyl, C_6H_5-	苯基
phen	1,10-phenanthroline	二氮杂菲-1,10
Pr	propyl(prefix i for isopropyl)	丙基(词冠 i 为异丙基)
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
trien	triethylene tetra- amine, $(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	三乙四胺

其他常用的缩写是:

$I(1)$	ionisation energy (first)	(第一)电 离能
r_M	single-bond covalent radius of M atom	M原子的单 键共价半径
r_{M^+}	ionic radius of M^+	M^+ 的离子半径
emf	electromotive force	电动势
$E_{M^+/M}^0$	standard redox potential for M^+/M couple	M^+/M 电对的 标准氧化还原 电势

AO	atomic orbital	原子轨道
MO	molecular orbital	分子轨道
<i>b. p.</i>	boiling point	沸点
<i>m. p.</i>	melting point	熔点
u. v.	ultraviolet	紫外线
i. r.	infrared	红外线
n. m. r.	nuclear magnetic resonance	核磁共振
e. s. r.	electron spin resonance	电子自旋共振
n. q. r.	nuclear quadrupole resonance	核四极矩共振
$\ln x$	logarithm of x to base e	x 的自然对数
h. c. p.	hexagonal close- packed	六方密堆积
c. c. p.	cubic close-packed	立方密堆积
b. c. c.	body-centred cubic	体心立方
aq.	aquated,	水合
CFSE	crystal field stabil- ization energy	晶体场 稳定能
CFT	crystal field theory	晶体场理论
d-	dextrorotatory	右旋的
eV	electron volt	电子伏特
(g)	gaseous state	气态
IUPAC	International Union of Pure and Applied	国际理论和 应用化学联

	Chemistry	合会
(l)	Liquid state	液态
l-	levorotatory	左旋的
LCAO	linear combination of atomic orbitals	原子轨道线 性组合
(s)	solid state	固态
LFT	Ligand field theory	配位场理论
χ	magnetic suscept- ibility	磁化率

书中其他缩写,在出现的地方加以说明。

1.4. 单 位

1960年采用的国际单位制(SI),以米(m)、千克(kg)、秒(s)、安培(A)、开尔文(K)和摩尔(mol)分别作为长度、质量、时间、电流、温度和物质的量的基本单位。另外光强度(坎德拉)也是基本单位,但本书不需用。前面六个单位和另外一些由基本单位导出的单位,将在适当的时候使用之。

引入国际单位制的主要变化是:

(1) 尽管厘米和克仍然保留作为约数单位,但以米和千克代替它们作为一贯制单位。

(2) 能量单位是焦耳($J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$); 废除各种过去规定的卡和非米制能量单位。

(3) 用SI的电单位代替“静电”单位和“电磁”单位。

对于基本单位的定义和有关SI单位的进一步说明,学生可以查阅1.5节后面列出的前两本参考书中的任一本。然而摩尔这个词在这里值得进一步作一些论述。摩尔的定义是物质的量,它所含的分子、离子、原子、电子的数目(根据具体情况而定)与准确的

0.012 千克碳-12所含的原子数目相等。因此“摩尔”不是“克分子”的同义词,后者只能用于在特定温度下以单个分子存在的物质。1 克分子氧是指 32.00 克以分子 O_2 形式存在的氧,但“1 摩尔氧”这样的表示法是含糊的,因为“摩尔”可以用于表示氧分子(O_2)的量,也可以用以表示氧原子(O)的量,而氧分子的质量明显是氧原子质量的两倍。同样,1 摩尔 Al_2Br_6 的质量是 1 摩尔 $AlBr_3$ 质量的两倍。因此用化学式或元素符号准确地说明所研究的是何种粒子总是最保险的。阿佛加德罗常数 $N_A = 6.0220 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,表示 1 摩尔单元粒子的数目,例如,1 摩尔 O_2 的 O_2 分子数目。其他一些重要的常数列于表 1.1 中。统一的原子质量常数 m_u 定义为一个碳-12 原子质量的十二分之一,用它来计算各种原子量(2.2.)。

表 1.1 某些物理常数值(五位有效数字)

物 理 常 数	符 号	数 值
真空光速	c_0	$2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
真空磁导率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$ (精确的)
真空电容率	ϵ_0	$8.8542 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
统一的原子质量常数	m_u	$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
普朗克常数	h	$6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
气体常数	R	$8.3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
法拉第常数	F	$9.6487 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

国际上采用的各种有关电、磁方程式是以四个独立的量纲,即长度、质量、时间和电流为基础的。在应用时需要引入两个物理常数,即真空电容率 ϵ_0 和真空磁导率 μ_0 。在 SI 单位制中给这两个物理量下定义时,要使方程式得到有理数,即保证只有在与圆柱形或球形对称场有关的方程式中,才出现 2π 或 4π 因子。这样,为了能以有理数的形式表示安培定律,即这个形式中所有物理量都能用 SI 单位制表示,就必须精确地令 μ_0 的值等于 $4\pi \times 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-2}$ 。则安培定律可写成: