

(日) 桐山良一 著

结构无机化学

周孝棣 胡秀仁 译

人民教育出版社

结构无机化学

〔日〕 桐山良一 著

周孝棣 胡秀仁 译

人民教育出版社

本书是按照日本桐山良一著《無機化學構造》(1978)译出的。

作者运用化学键理论阐述了无机物质的结构,并用大量实例说明键的多样性。全书共九章,前五章主要介绍基本理论,后四章着重联系实际。本书是学习无机物质化学结构的入门书,可供高等院校师生学习无机化学时参考。

無 機 化 學 構 造

桐山良一 著

岩波書店,東京,1978年9月第1刷

结构无机化学

〔日〕桐山良一 著

周孝棣 胡秀仁 译

*

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 6.25 字数 150,000

1981年9月第1版 1982年10月第1次印刷

印数 00,001—12,200

书号 13012·0657 定价 0.81元

序 言

本书汇集了理工科大学无机化学课程中的基础知识。在基础课程中所学过的一般化学知识基础上,一方面用结构的实例进行复习;另一方面又根据化学键理论加以阐述而提高。

执笔时,作者力图充分有效地运用多年来在大阪大学理学部化学科对三、四年级学生教学的经验。

周期表是无机化学的基础,如果掌握了周期表中纵横排列的道理与性质的递变规律,就可以说是已经掌握了有关无机物质的基础知识。迄今为止,许多化学教科书中有关化学键的实例,都局限于若干典型的,而缺乏混合或杂化键的例子。但是,实际上无机物质中键的形式是复杂多样的。本书强调此点,尽量用实例来表达键的多样性。在讨论固体物质的物理性质及有固体物质参与的化学反应时,结构知识也是必备的基础。

本书是初学无机物质化学结构的入门书。但相信对于化学系统和材料系统的技术工作者来说,把它作为阐述物质科学中材料设计的基础著作,当亦有所裨益。

刊行之际,得到岩波书店小林茂树先生的大力支持,在此表示深切的感谢。

桐山良一

1978年6月

目 次

序 言	1
第 1 章 元素周期律和化学键	1
1-1 无机物质世界	1
1-2 原子的玻尔模型和周期表	2
1-2-1 原子的玻尔模型	2
1-2-2 周期律和周期表	3
1-3 化学键	3
1-3-1 离子键	3
1-3-2 共价键	5
1-3-3 金属键	6
1-3-4 范德华键	8
1-4 物质的状态和化学结构	10
1-5 键的方向性	11
1-5-1 共价键的方向性	11
1-5-2 离子·偶极子相互作用	13
1-5-3 偶极子·偶极子相互作用	14
1-6 氢化物的化学结构	15
1-6-1 分子性氢化物	15
1-6-2 离子性氢化物	18
1-6-3 金属性氢化物	19
第 2 章 化学键和化学结构	20
2-1 离子晶体	20
2-1-1 金属卤化物	20
2-1-2 金属的硫族化合物	24

2-1-3 金属氮化物	28
2-2 共价键分子	29
2-2-1 独立分子	29
2-2-2 链状分子	35
2-2-3 层状分子	36
2-2-4 三维巨分子	37
2-3 金属键	39
2-3-1 典型金属的化学结构	39
2-3-2 半金属	43
2-3-3 金属互化物	45
2-3-4 分子内金属原子间键	48
2-4 碳化物的化学结构	50
2-4-1 金属碳化物	50
2-4-2 烃类	51
2-4-3 碳的卤化物、氧化物和氮化物	52
2-4-4 金属羰基化合物	56
第3章 分子的凝聚和粒子半径	59
3-1 分子的凝聚	59
3-1-1 稀有气体	59
3-1-2 金刚烷	60
3-1-3 多原子分子的凝聚	61
3-1-4 层状分子的凝聚	62
3-2 粒子半径	64
3-2-1 球状粒子	64
3-2-2 球的堆积	65
3-3 范德华半径	66
3-4 共价半径	68
3-4-1 纯共价半径	68

3-4-2 不同原子间的共价半径	68
3-4-3 金属原子的共价半径	70
3-5 金属键半径	70
3-6 离子半径	72
第4章 极化效应和络合物的形成	76
4-1 离子键和共价键的杂化	76
4-1-1 电负性	76
4-1-2 极化	79
4-2 晶体中的类质同晶系列	80
4-3 晶体中的多晶现象	81
4-4 原子团晶格	84
4-4-1 复合氧化物和含氧酸盐	84
4-4-2 碳酸盐和硝酸盐	86
4-4-3 钽酸盐和钨酸盐	88
4-5 络合物的化学结构	90
4-5-1 复盐和络盐	90
4-5-2 配位体场	91
4-5-3 多合配位络合物	93
第5章 半导体的化学键	97
5-1 由非定域电子形成的键	97
5-1-1 三甲基铝	97
5-1-2 二甲基铍	98
5-1-3 呈现深色的多核络合物	100
5-1-4 金属氨合中性络合物	103
5-2 半导体的化学结构	103
5-2-1 元素半导体	103
5-2-2 半导体键	105
5-3 离子晶体中的金属键	109

5-3-1 过渡金属的高级氧化物	109
5-3-2 银的低级氧化物	111
5-3-3 铈的低级氧化物	112
5-4 化学键在周期表中的过渡	112
第6章 氧化与还原	114
6-1 氧化数	114
6-2 锰化合物的结构	116
6-3 碘化合物的结构	118
6-4 不定比化合物	120
6-4-1 不定比组成的固溶体	120
6-4-2 砷化镍型化合物	121
6-4-3 氧化铁	124
6-5 马格内利相	125
第7章 酸和碱	128
7-1 酸碱的概念	128
7-1-1 酸和碱的定义	128
7-1-2 酸和碱的强弱	131
7-1-3 离子势	131
7-1-4 软硬酸碱	134
7-2 冰	135
7-3 酸的结构	137
7-3-1 酸的晶体	137
7-3-2 酸式盐	138
7-3-3 羟合络合物	139
7-3-4 膦酸和次膦酸	139
7-4 缩合酸	141
7-5 碱的晶体	142
7-6 两性氢氧化物	143

7-7 两性离子	145
7-8 水合质子	146
第8章 水合	148
8-1 配位水	148
8-1-1 晶体的水合结构	148
8-1-2 水合硫酸盐	149
8-1-3 水合氯化物	150
8-2 类冰结构水	154
8-2-1 含氧酸钠盐十水合物	154
8-2-2 气体水合物	155
8-2-3 水分子簇	155
8-3 不定比结晶水	156
8-3-1 沸石水	156
8-3-2 层间水	158
8-4 电解质水溶液的水合结构	158
8-5 水解	160
第9章 非晶态固体	162
9-1 晶体和非晶体	162
9-2 无机凝胶	163
9-2-1 氢氧化铁(III)凝胶	163
9-2-2 硅胶	164
9-2-3 二氧化硅——氧化铝凝胶	167
9-3 玻璃	167
9-3-1 玻璃态	167
9-3-2 纯氧化物玻璃	169
9-3-3 硅酸盐玻璃	170
9-3-4 熔珠反应	171
9-3-5 硫族元素的二元化合物玻璃	172

9-4 特殊非晶态固体	174
9-4-1 非晶态碳和非晶态硅	175
9-4-2 非晶态金属	176
附表	178

第 1 章 元素周期律和化学键

1-1 无机物质世界

除了作为生命现象基础的有机物质以外，其他物质总称为无机物质。地球表层地壳中的大部分矿物都属于无机物质。矿物是种类有限的元素的单质或是它们的化合物，它们大多以结晶态存在。海水和咸水湖中溶有的无机盐，并不是独立的化合物，经蒸发干涸以后，就成为各种无机物晶体的集合物。此外，大气的主要组分除氮和氧之外，还共存有稀有气体、水和二氧化碳等分子。由来自地球外天体的陨石所构成的陨石矿物，也是无机物质。

天然存在的无机物质是从氢到铀的 92 种元素或者是它们的化合物。此外，如果把人工的超铀元素包括在内，就有了一百多种元素，这些元素及其化合物，构成了无机物质世界。

无机化学是记述无机物质的存在状态及其物理性质和化学性质的一门学科。而有关元素的分布状态及其自然变迁和化学变化过程的探讨，则是宇宙地球化学的研究领域。矿物化学是地球化学的一个分支。现在，以天然矿物为范本的人工晶体材料的发展，正在把矿物化学的内容导向应用无机结晶化学。

结构无机化学 (structural inorganic chemistry) 是无机化学的一个分支，它研究无机化合物中化学键的本质和组成原子的立体排布。它的基础是化学键理论。以化学键理论为基础的原子立体排布叫做化学结构 (chemical constitution)。

了解了无机物质的化学结构，不但可以推断该物质的物理性质和化学性质，而且还能够制定出新的类似物质的研制和合成方案。

1-2 原子的玻尔模型和周期表

1-2-1 原子的玻尔模型

原子的中心是带正电荷的原子核，在核的周围有与原子序数相等的电子。电子带负电荷，它中和了原子核的正电荷。核外电子以原子核为中心，在类似太阳系的轨道上绕转的原子模型叫做玻尔模型 (N. Bohr, 1913)。

玻尔模型的电子是点粒子，但是，运动着的电子在带有德布罗意波的波动模型 (L. de Broglie, 1924) 中，采用的是扩展的某种电子云模型。在波动模型中的核外电子，用轨函数 (orbital) 的轨道波函数来记述。电子的能量状态是量子化 (quantize) 的。就是，轨函数由以整数值表征的不连续的能态组所规定。对于某一个核外电子，附带 n 、 l 、 m 3 种量子数。 n 为主量子数， l 为角动量量子数或方位量子数， m 为磁量子数。 n 为 1、2、3……等整数，把属于某个 n 值的电子群称为电子壳层 (shell)，分别叫做 K 层、 L 层、 M 层、 N 层、……。 l 可取 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ 的任意整数值， $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 分别用 $s, p, d, f, \dots$ 表示。磁量子数 m_l 的脚注 l ，表示随着给定的 l 值， m 可取 $2l+1$ 个数值中的某个值，并带有正、负符号，即 $-l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$ 。除这三个量子数之外，还有起因于电子自旋、取值为 $\frac{1}{2}$ (半整数) 的自旋磁量子数 m_s ($+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$)。

电子状态受保里不相容原理 (W. Pauli, 1924) 的制约：“多电子原子内，2 个电子不能同时占有同一组合的量子状态。”换句话说，同一原子内的电子，在相同的轨函数 (n, l, m_l) 中， m_s 为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，即是，电子自旋的方向只能相反。

以玻尔模型为基础的核外电子排布，是按量子数适当地顺次充填的。原子的基态可以从光谱学的观察结果加以推断，以它为基础所得到的核外电子层结构表，是讨论化学键的重要资料（附表 1）。

1-2-2 周期律和周期表

把元素按原子序数排列，则元素的物理性质和化学性质就表现出一定周期性的系统变化规律，这种规律就是元素周期律。从原子的玻尔模型来看，它的根据是显而易见的。表示这种周期性的表叫做周期表，它可以有各种不同的表示方案，但在讨论无机化学结构时，以长式周期表比较方便（附表 2）。

周期表中的横列叫做周期 (period)，由氢和氦两种元素组成最短周期，然后是 2 列短周期，4 列长周期。化学性质相似的元素列成纵行 (column)。行由性质类似的元素所组成，行中的元素群叫做族 (group)。在长周期中，电子充填着 $3d$ 、 $4d$ 、 $5d$ 轨道的元素称为过渡元素 (transition elements)。电子充填着 $4f$ 轨道和 $5f$ 轨道的元素，分别叫做镧系 (lanthanoids) 和锕系 (actinoids)，在长式周期表中，把它们另列在外。

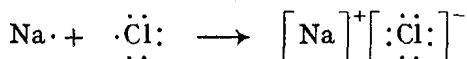
1-3 化 学 键

1-3-1 离子键

氯化钠(矿物岩盐)是无色透明的立方晶体。钠原子 Na 失去最外层的 $3s^1$ 电子形成阳离子 Na^+ ，它的电子构型和原子序数在它前面一个的氖原子 Ne 相同。在氯原子最外层的 $3p$ 轨道上有 5 个电子，于 $3p^5$ 中增加 1 个电子即成为阴离子 Cl^- 的电子构型 $3p^6$ ，它和相邻的氩原子 Ar 的电子构型相同（见附表 1）。Ne ($2s^2 2p^6$) 和 Ar ($3s^2 3p^6$) 的外层轨道都由 8 电子组成。这种外层轨

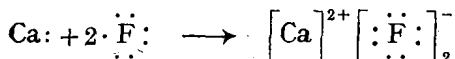
道构型为 8 电子的状态称为八隅体 (octet)。在被称为古典原子价理论的早期原子价理论中, 提出了电子排布于立方体的八个顶角上作为八隅体的模型。根据波动模型, 则 s^2p^6 的 8 电子轨道是球形对称的电子云。当带有负电荷的球形电子云相互接近时, 由于同种电荷产生排斥作用, 因而, 对于带有球形电子云的原子和离子, 刚体球模型是适用的。 Na^+ 离子和 Cl^- 离子都由球形电子云构成, 如果相互接近, 则异种电荷间有着引力, 同种电荷间有着斥力, 引力和斥力综合的结果, 由于引力效应较强而凝聚。这种化学键叫做离子键(ionic bond)或静电键 (electrostatic bond)。如把球形电子云的扩展忽略不计, 则与点电荷模型 (point charge model) 相近似。但是, 实际上由于电子云的扩展和易于变形, 也就是不能忽视极化的作用($\rightarrow$ §4-1), 因此它们和点电荷模型或刚体球模型只不过是粗略地近似而已。

化学键是由相化合的各个原子最外层轨道电子的相互作用而形成的。为了理解离子键, 首先了解八隅体的概念是有益的。如把外层电子用符号 $\cdot$ 表示, 那末 NaCl 的离子键可以表示如下:



参与成键的电子叫做价电子 (valence electron)。钠的价电子是 1 个, 氯的价电子是 7 个。

在氟化钙 (矿物萤石) CaF_2 中, 由 Ca 原子失去 $4s^2$ 的 2 个电子而形成阳离子 Ca^{2+} , 2 个 F 原子各取得 Ca 的 1 个电子后形成阴离子 F^- , Ca^{2+} 离子和 2 个 F^- 离子结合构成了 CaF_2 。



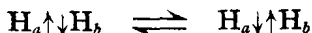
NaCl 和 CaF_2 是由离子形成的晶体, 所以岩盐和萤石就叫做

离子晶体 (ionic crystal)。在 NaCl 晶体内的 $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ 离子对之间，有着与距离成反比的静电势的作用。静电势就是库伦力的势能，因为它与电荷的乘积成正比，与距离成反比，所以是与方向无关的相互作用。象 NaCl 那种组成简单的离子晶体，它的结构可以用点电荷模型来说明。在这种化学结合状态下，原子周围的空间排布称为配位 (coordination)。它的数值称为配位数 (coordination number)。把配位原子作为顶角的多面体称为配位多面体 (coordination polyhedron)。NaCl 晶体中， Na^+ 和 Cl^- 都是正八面体 6 配位，两种离子的配位数都是 6。为了表示配位数，在元素符号的右上方添注 (n)。如 NaCl 可写作 $\text{Na}^{(6)}\text{Cl}^{(6)}$ ($\rightarrow$ § 2-1-1)。

1-3-2 共价键

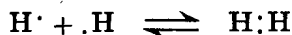
氢分子 H_2 是稳定的双原子分子。另外，仅由碳原子构成的金刚石是极为稳定的坚硬晶体。为与化合物相区别，把这种只由同种原子构成的分子或晶体称为单质。单质内的原子间引力，是同种原子间的作用力，所以和正、负离子相互间的静电作用不同。

氢原子的电子构型为 $1s^1$ 。2 个 H 原子， H_a 和 H_b 各自带有 1 个电子。 $1s$ 态可以容纳自旋方向相反的 2 个电子， $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 或 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 。这 2 个 H 原子相互间的自旋交换作用如表示为：



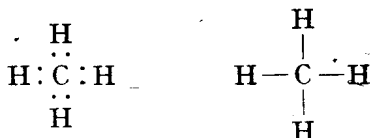
则在 2 个原子间就产生了强引力。这种相互作用叫做轨道的杂化 (hybridization)，这是根据波动力学而解决的化学结合力。杂化的结果是在氢分子 H_2 中，2 个氢核即 2 个质子同等程度地吸引着 2 个电子而形成强键。即 2 个质子共用电子对 (electron pair) 而成键，这叫做共用电子对键 (shared electron-pair bond) 或共价键 (covalent bond)。电子对中，2 个电子的自旋方向是相反的，

也就是成为反平行的。如将电子对用:表示,则 H_2 分子的形成如下式所示:



→表示分子形成的方向, ←表示解离的方向。常用—来表示:, —即表示 1 个共价键。

在碳原子外层的 L 壳层中,有 4 个电子 $2s^2 2p^2$ 。要达到与氦相同的八隅体电子构型,还需要 4 个电子。甲烷 CH_4 即是 4 个氢原子接近于碳原子后,分别与碳原子共用 1 对电子而形成的化合物。其中碳形成 4 个共价键,而氢则各形成 1 个共价键。



碳原子与另外 4 个碳原子形成共价键,再依次地连接起来,则每个碳原子都具有八隅体的 8 电子,构筑成原子在三维空间无限地连接的晶格,这就是金刚石。可以把它看作是甲烷中的 H 用 C 置换而成的巨型分子(→§2-2-4)。

根据原子的电子云模型,共价键中原子间的引力是由于电子云重叠而产生的相互作用。这种相互作用不能仅仅以原子间距离为变数的简单的位能函数来表示。但是,因为原子间距离增大时,电子云重叠就急剧地减少,所以与静电引力相比,是一种在更短距离间的强作用力。然而,根据波函数,电子云的扩展表现出显著的方向性。因此,共价键的特征是它具有各向异性,与离子键的各向同性的相互作用本质是不同的(→§2-2)。

1-3-3 金属键

铜和铝等金属是稳定的结晶态固体。因为它们是同种原子构

成的晶体，所以应该把原子凝聚成晶体的力和离子晶体中那样的静电引力，认为是两种不同的力。

在金属晶体的摩尔体积中，可以看出有明显的周期性（图1-1）。碱金属的摩尔体积较大，第8族的铁系、铂系的摩尔体积较小。摩尔体积小的金属是高密度的金属。从1A到6A、7A、第8族、密度依次增大。这一事实，说明了高熔点金属钨和铼的凝聚力是极大的。

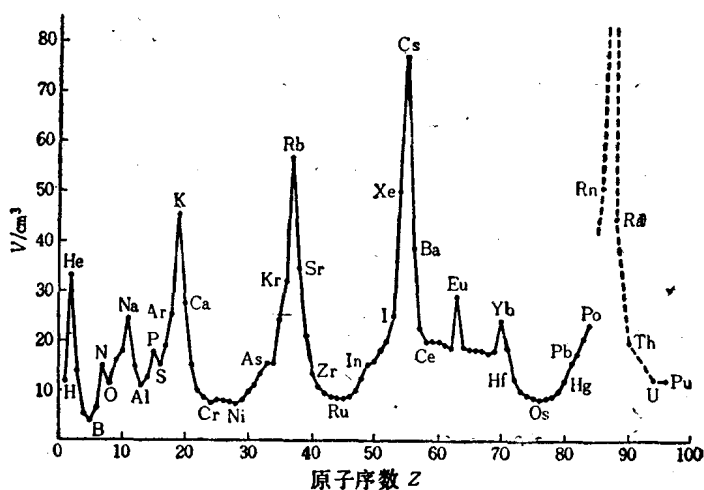


图 1-1 原子的摩尔体积(克原子量÷密度)

原子外层轨道的电子数，从第1族到第8族依次增加。金属的外层电子并不只为某一特定的原子所固有，而是处于许多原子共有的状态，这种共有状态构成了原子凝聚作用。被原子核束缚的内层轨道电子，作为原子实(atomic core)而集中在一起，外层电子离开原子实，具有导电行为。因为原子实带有正电荷，应相互排斥，但是，由于在它们的间隙中布满了传导电子(conduction electron)的电子云，所以能够保持电中性。这就是金属晶体的键