

高等无机化学

下 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

暨南大学无机化学教研组

校

人 民 教 育 出 版 社

高等无机化学

下 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
华东纺织工业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 Institute 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

下 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
西安新华印刷厂印装

开本 850×1168 印张 11.875 字数 280,000
1982 年 4 月第 1 版 1983 年 10 月第 1 次印刷
印数 00,00—13,000
书号 13012·0761 定价 1.80 元

下册目录

| | |
|------------------------|----|
| 第二十七章 过渡金属 | 1 |
| 27.1. d 区和 f 区元素 | 1 |
| 27.2. 过渡金属在周期表中的位置 | 2 |
| 27.3. 金属的物理性质 | 3 |
| 27.4. 金属的化学性质 | 4 |
| 27.5. 在离子化合物中的可变氧化态 | 4 |
| 27.6. 电离能的变化 | 6 |
| 27.7. 共价型分子中的过渡金属 | 7 |
| 27.8. 鲍林电中性原理 | 9 |
| 27.9. d 区金属在水溶液中的氧化态 | 14 |
| 27.10. d 区系各列中的离子半径 | 15 |
| 27.11. 过渡金属的水合离子 | 15 |
| 27.12. 过渡金属化合物中的金属-金属键 | 17 |
| 进修读物 | 19 |
| 第二十八章 络合物或配位化合物和络离子 | 21 |
| 28.1. 引言 | 21 |
| 28.2. 制备络合物的方法 | 22 |
| 28.3. 研究络合物结构的方法 | 25 |
| 28.4. 络合物的异构现象 | 31 |
| 28.5. 络合物的命名 | 37 |
| 28.6. 水溶液中的络合物 | 41 |
| 28.7. 影响络合物稳定性的因素 | 46 |
| 进修读物 | 50 |
| 第二十九章 金属络合物的反应 | 51 |
| 29.1. 取代反应的种类 | 51 |
| 29.2. 测定取代反应速率的方法 | 52 |
| 29.3. 影响取代反应速率的因素 | 53 |
| 29.4. 电子构型对取代反应速率的影响 | 54 |

| | | |
|------------------------------|--------------------|-----------|
| 29.5. | 惰性取代基对取代反应机理的影响 | 56 |
| 29.6. | 配位体的立体化学排列的影响 | 57 |
| 29.7. | 亲核试剂对取代反应速率的影响 | 58 |
| 29.8. | 在络合物中已有配位体的影响,反位效应 | 60 |
| 29.9. | 溶剂的影响 | 62 |
| 29.10. | 取代反应中的位阻效应 | 63 |
| 29.11. | 四面体络合物的反应 | 64 |
| 29.12. | 金属络合物的光化学 | 64 |
| 29.13. | 氧化还原反应 | 65 |
| | 进修读物 | 69 |
| 第三十章 镧系元素、铪和钇(IIIA 族) | | 70 |
| 30.1. | 镧系元素的电子层结构和通性 | 70 |
| 30.2. | 镧系元素的来源和分离 | 72 |
| 30.3. | 金属 | 74 |
| 30.4. | 吸收光谱和磁矩 | 77 |
| 30.5. | 镧系元素的化合物 | 78 |
| 30.6. | 铈 | 84 |
| 30.7. | 铪 | 85 |
| 30.8. | 钇 | 86 |
| | 进修读物 | 86 |
| 第三十一章 铪系元素 | | 88 |
| 31.1. | 引言 | 88 |
| 31.2. | 离子半径 | 89 |
| 31.3. | 元素的存在和分离 | 90 |
| 31.4. | 由核反应堆制取超铀元素 | 92 |
| 31.5. | 超铀的铪系元素 | 95 |
| 31.6. | 金属 | 96 |
| 31.7. | 氧化态 | 98 |
| 31.8. | 卤化物 | 100 |
| 31.9. | 氧化物 | 102 |
| 31.10. | 其它化合物 | 103 |
| 31.11. | 铪系化合物中的结构关系 | 104 |

| | |
|--------------------------|------------|
| 31.12. 吸收光谱 | 105 |
| 31.13. 磁性 | 105 |
| 31.14. 络合物 | 106 |
| 31.15. 有机金属化合物 | 107 |
| 进修读物 | 108 |
| 第三十二章 钛、锆和铪(IVA族) | 110 |
| 32.1. 引言 | 110 |
| 32.2. 元素 | 110 |
| 32.3. 金属的提炼 | 112 |
| 32.4. 氧化态 | 114 |
| 32.5. 卤化物 | 114 |
| 32.6. 氧化物 | 116 |
| 32.7. 其它非金属的二元化合物 | 119 |
| 32.8. 水溶液化学 | 119 |
| 32.9. 络合物 | 120 |
| 32.10. 有机金属化合物 | 121 |
| 进修读物 | 122 |
| 第三十三章 钒、铌和钽(VA族) | 124 |
| 33.1. 金属 | 124 |
| 33.2. 元素的存在和分离 | 125 |
| 33.3. 氧化态 | 127 |
| 33.4. 卤化物 | 128 |
| 33.5. 氧化物 | 131 |
| 33.6. 其它非金属的二元化合物 | 133 |
| 33.7. 钒和铌的含氧酸盐 | 133 |
| 33.8. 有机金属化合物 | 134 |
| 33.9. 络合物 | 134 |
| 进修读物 | 136 |
| 第三十四章 铬、钼和钨(VIA族) | 137 |
| 34.1. 引言 | 137 |
| 34.2. 元素的存在、分离和性质 | 138 |
| 34.3. 氧化态 | 140 |

| | | |
|-------------------------------------|---------------------|-----|
| 34.4. | 卤化物 | 141 |
| 34.5. | 氧化物 | 145 |
| 34.6. | 铬酸盐、钼酸盐和钨酸盐 | 147 |
| 34.7. | 铇青铜 | 149 |
| 34.8. | 其它非金属的二元化合物 | 150 |
| 34.9. | 有机金属化合物和 π 络合物 | 151 |
| 34.10. | 络合物 | 153 |
| | 进修读物 | 156 |
| 第三十五章 锰、锝和铼 (VIIA 族) | | 158 |
| 35.1. | 引言 | 158 |
| 35.2. | 元素的存在和分离 | 160 |
| 35.3. | 氧化态 | 163 |
| 35.4. | 卤化物 | 164 |
| 35.5. | 氧化物 | 168 |
| 35.6. | 锰酸盐和铼酸盐 | 170 |
| 35.7. | 高锰酸盐、高锝酸盐和高铼酸盐 | 171 |
| 35.8. | 硫化物 | 172 |
| 35.9. | 其它非金属的二元化合物 | 172 |
| 35.10. | 九氢合铼(VII)酸钾 | 173 |
| 35.11. | 有机金属化合物和 π -络合物 | 173 |
| 35.12. | 络合物 | 175 |
| | 进修读物 | 177 |
| 第三十六章 铁、钴和镍 (VIII 族的第一个三元素组) | | 178 |
| 36.1. | 引言 | 178 |
| 36.2. | 元素 | 178 |
| 36.3. | 元素的存在和制备 | 179 |
| 36.4. | 氧化态 | 182 |
| 36.5. | 卤化物 | 184 |
| 36.6. | 含卤络合物 | 185 |
| 36.7. | 氰化物和含氰络合物 | 185 |
| 36.8. | 氧化物 | 186 |
| 36.9. | 铁酸盐(铁氧体) | 188 |

| | |
|---------------------------|------------|
| 36.10. 硫化物 | 189 |
| 36.11. 有机金属化合物 | 190 |
| 36.12. 络合物 | 193 |
| 进修读物 | 202 |
| 第三十七章 铂系金属 | 204 |
| 37.1. 引言 | 204 |
| 37.2. 水溶液中氧化态的稳定性 | 205 |
| 37.3. 金属的制备和性质 | 205 |
| 37.4. 氧化态 | 210 |
| 37.5. 卤化物 | 211 |
| 37.6. 卤素络合物 | 214 |
| 37.7. 氧化物 | 215 |
| 37.8. 硫化物 | 216 |
| 37.9. 含氧酸盐 | 217 |
| 37.10. 有机金属化合物和 π 络合物 | 218 |
| 37.11. 络合物 | 220 |
| 37.12. 氢合络合物 | 224 |
| 进修读物 | 226 |
| 第三十八章 铜、银和金(ⅠB族) | 228 |
| 38.1. 元素 | 228 |
| 38.2. 提取和用途 | 229 |
| 38.3. 物理性质 | 231 |
| 38.4. 化学反应 | 231 |
| 38.5. 氧化态 | 233 |
| 38.6. 卤化物 | 234 |
| 38.7. 含卤络合物 | 236 |
| 38.8. 氧化物 | 237 |
| 38.9. 硫化物 | 239 |
| 38.10. 其它非金属的二元化合物 | 239 |
| 38.11. 含氧酸盐 | 240 |
| 38.12. 有机金属化合物 | 242 |
| 38.13. 络合物 | 243 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 进修读物..... | 247 |
| 第三十九章 锌、镉和汞(IIB族)..... | 249 |
| 39.1. 元素..... | 249 |
| 39.2. 物理性质..... | 250 |
| 39.3. 化学性质..... | 250 |
| 39.4. 氧化态..... | 251 |
| 39.5. 存在、提取和用途..... | 252 |
| 39.6. 卤化物和含卤络合物..... | 253 |
| 39.7. 氧化物和氢氧化物..... | 255 |
| 39.8. 硫化物..... | 256 |
| 39.9. 汞-氯化物..... | 257 |
| 39.10. 含氧酸盐..... | 259 |
| 39.11. 有机金属化合物..... | 260 |
| 39.12. 络合物..... | 262 |
| 进修读物..... | 263 |
| 习题..... | 264 |
| 习题答案..... | 297 |
| 附录 I | 314 |
| 附录 II | 330 |
| 附录 III | 331 |
| 附录 IV | 334 |
| 索引..... | 338 |

第二十七章 过渡金属

周期表中第 4、5、6 周期的 IIIA 族到 IB 族元素总称过渡金属。它们的原子, 或在中性状态, 或者在某些常见的氧化态中(对 Cu、Ag、Au 来说)都有未充满的 d 电子层或 f 电子层。

27.1. d 区和 f 区元素

d 区元素或外过渡元素是指 IVA 族至 IB 族元素以及 Sc 和 Y。在它们的中性原子或常见的氧化态(Cu^{II} 、 Ag^{I} 、 Au^{III})中都具有未完全充满的 d 电子层, 但是它们的 f 电子层或者象第 4 和第 5 周期那样全空, 或者象第 6 周期 d 区元素的 4f 电子层那样全充满。

f 区元素是内过渡元素, 即第 6 周期的镧系元素和第 7 周期的锕系元素。其中大部分元素在中性原子或在常见氧化态时, 都有未完全充满的 f 电子层。La($5d^16s^2$)和 Lu($4f^{14}5d^16s^2$)例外, 但是这两个元素与位于它们中间的各元素非常相似, 通常将这 15 种元素放在一起考虑, 而锕系元素从 Ac 到 Lr 也是这样。镧系和锕系元素与 IIIA 族元素有某些相似性, 因而在第三十章把 Sc 和 Y 同镧系元素放在一起论述。

镧系元素彼此间远比 d 区元素间更为相似, 后者未充满的 d 轨道是靠近原子的外围, 因此受到在它们周围的原子或原子团的强烈影响。相反, 镧系元素未充满的 f 轨道被 5s 和 5p 电子覆盖, 于是完全得到了屏蔽而不受外界的影响, 因而镧系元素的化学性质受 f 电子数目的影响小。锕系元素有些类似, 但是它们的 5f 轨

道受到外界影响的屏蔽较差,因此钢系元素彼此间的差别稍大。

27.2. 过渡金属在周期表中的位置

考虑到为什么过渡金属出现在周期表中这个位置是很有意义的。图 27.1 表明原子序数为 10、20 和 30 的元素最低轨道的相对能级(图中能级没有按比例)。当核电荷从氖的 +10 增加至钙的 +20 时,轨道的能量降低,但是 4s 轨道的能量和 3d 轨道的能量相比下降得更快,4s 轨道穿透氩原子实($Z_{Ar}=18$)的程度相当大,而 3d 轨道穿透氩原子实的程度极轻微。事实上钙的 4s 能级较 3d 能级低,钙的基态电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 。然而 3d 低于 4p,所以 3d 是继 4s 之后填充电子的下一个轨道。当核电荷从钙的 +20 增加到锌的 +30 时,3d 轨道就填满了。3d 电子屏蔽核对 4s 电子的作用更为有效,这是由于 s 和 d 轨道的相对径向几率密度不同所引起的(3.2)。在第二列 d 区元素中这种方式也重复出现,但这里主要包括 5s 和 4d 轨道。在 f 区元素的情况中,57 号

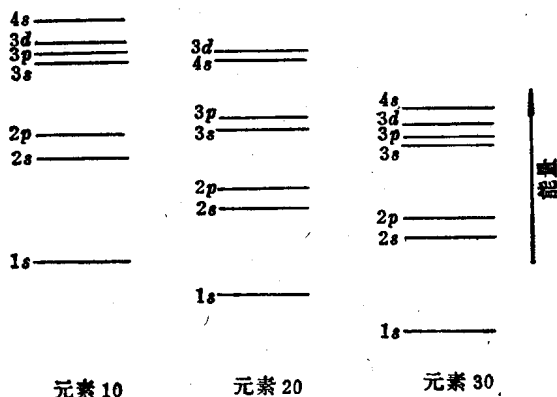


图 27.1. 轨道的能级随核电荷的增加而变化以及电子层填充情况

元素的 4f、5d 和 6s 的能量非常接近,并在 4f 开始填充前,就有一个电子进入 5d 电子层,于是 La 的电子构型是 $5d^1 6s^2$ 。在以后的

元素中 4f 较 5d 稳定, 正如 3d 轨道开始填满时, 3d 较 4s 稳定一样。

27.3. 金属的物理性质

几乎所有过渡元素都具有典型金属的简单 h. c. p.、c. c. p. 或 b. c. c. 晶格结构特征(4. 1. 7), 并显示典型的金属性质——抗张强度高、延性和展性好、传热性和导电性优良, 并有金属光泽。它们的熔点和沸点较高。在任一系列 d 区金属中, 在 VIA 族金属处熔点上升到最大值, 然后又有规则地下降, 只有 Mn 和 Tc 具有反常值(图 27. 2)。在图 27. 3 中描述了一些 d 区金属的沸点和气化焓的关系。很清楚, 这些数值近似线性关系。因为气化焓是决定金属标准电极电位的重要因素(8. 2), 沸点最高的金属往往成为贵金属。

过渡金属能形成许多合金, 其中最有名的是铁合金, 它们组成多种钢(36. 3. 1)。过渡金属同非过渡金属的合金在工业上也极为重要, 例如黄铜(铜/锌)和青铜(铜/锡)。

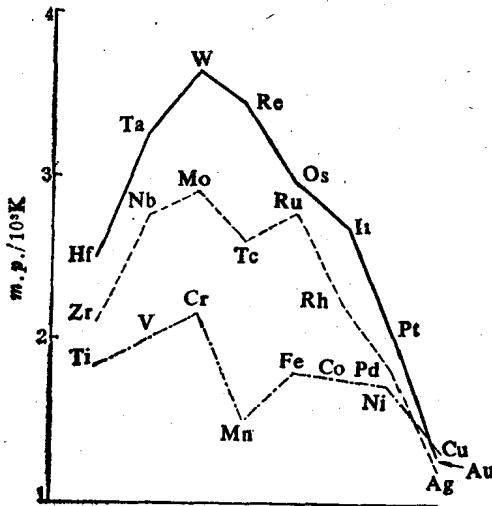


图 27.2. d 区金属的熔点

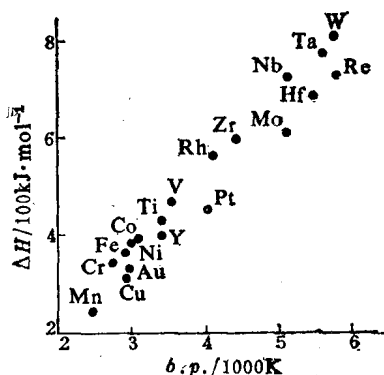


图 27.3. 一些过渡金属的气化焓和沸点间的关系

27.4. 金属的化学性质

大部分过渡金属能溶于酸。对于镧系而言， E^0 ， Ln^{3+}/Ln 值约为 -2.3V ，镧系元素差不多同样活泼。第一列 d 区元素除铜外，都能溶于非氧化性酸。仅 IB 族金属和铂系金属(37.1)显贵金属性质。

许多过渡金属化合物的一种特征是具有未成对 d 电子，因而它们大多数是顺磁性的。一个电子从一个 d 轨道激发到另一轨道，通常需要吸收相当于在可见光谱中的一个量子，因此许多过渡金属的化合物是有颜色的，但并不全是这样，因为按量子力学的观点，d-d 跃迁是被禁阻的(6.4)。

27.5. 在离子化合物中的可变氧化态

过渡金属的最重要的化学特性是：它们几乎全都具有几种氧化态(8.4)。虽然在非过渡金属中也有一种以上的氧化态存在(如 Tl^I 、 Tl^{III} 、 Sn^{II} 、 Sn^{IV})，但是这种现象少得多，并且典型的非过渡金属的化合物中很少存在相邻的氧化态(如 $+2$ 和 $+3$ ，Hg 例外)。为

了说明典型非过渡金属和典型过渡金属中影响氧化态的主要因素,我们首先看一看镁和锰的离子化合物。

它们的前三个电离能分别是:

| | $I(1)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $I(2)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $I(3)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Mg | 737 | 1450 | 7731 |
| Mn | 717 | 1509 | 3251 |

很清楚,这两种情况中, $I(1)+I(2)$ 之和是大致相等的,但 Mg 的 $I(3)$ 则比 Mn 的大得多,因为在 Mg 中所涉及的是一个 p 电子的迁移,这 p 电子受到很高的有效核电荷的约束(3.4),但对 Mn 来说所涉及的是一个 d 电子的迁移,而 d 电子得到了相当强的屏蔽,核引力对它的影响减小了。例如它们的二氟化物的生成焓可用下式表示:

$$\Delta H_f(\text{MF}_2) = \Delta H_s(\text{M}) + \Delta H_d(\text{F}_2) + [I(1)+I(2)]\text{M} - 2A(\text{F}) - U(\text{MF}_2) \quad (4.2.3)$$

$[I(1)+I(2)]\text{M}$ 和 $U(\text{MF}_2)$ 两项的值比其它项大得多,所以生成焓主要由它们决定。因为 U 很大,所以这些化合物都是放热的,但对于假设的化合物 MgF_3 , ΔH_f 是:

$$\Delta H_f(\text{MgF}_3) = \Delta H_s(\text{Mg}) + \frac{3}{2}\Delta H_d(\text{F}_2) + [I(1)+I(2)+I(3)]\text{Mg} - 3A(\text{F}) - U(\text{MgF}_3)$$

上式中 $U(\text{MgF}_3)$ 可能值虽然比 $U(\text{MgF}_2)$ 值大,但仍不足以抵偿非常大的第三电离能 $I(3)$,因此生成 MgF_3 会吸收大量的热。然而就 MnF_3 来说, $I(3)$ 值小得多,生成 MnF_3 应是放热的。有三种原因使盐 MX_3 比 MX_2 的晶格能大: $z_+ \times z_-$ 的乘积较大、马德隆(Madelung)常数较大(4.2.3)、离子间的距离减小(因 $r_{\text{M}^{3+}} < r_{\text{M}^{2+}}$)。从晶格能的另一个方面考虑,由于 r_{F^-} 比 r_{Cl^-} 小,则比值 $(r_{\text{M}^{3+}}+r_{\text{F}^-})/(r_{\text{M}^{2+}}+r_{\text{F}^-})$ 较 $(r_{\text{M}^{3+}}+r_{\text{Cl}^-})/(r_{\text{M}^{2+}}+r_{\text{Cl}^-})$ 为小。

因此卤化物从 MX_2 转变为 MX_3 时, 氟化物的 U 值增加最大。这就是为什么金属在离子型氟化物中, 比在其离子型氯化物中往往更易达到高氧化态的主要原因。金属离子型氟化物的这种例子为 MnF_3 、 CoF_3 和 AgF_2 。

如果将上述关于离子间距离比率的论点引伸来分析第一过渡系中各元素的阳离子半径的变化情况(27.1), 可以预料: 在本系列中 $(r_{\text{M}^{3+}} + r_{\text{Cl}^-}) / (r_{\text{M}^{2+}} + r_{\text{Cl}^-})$ 的比值逐渐降低, 并且生成它们的三氯化物时放热依次增多。但实际上在铁后面的金属没有一个能形成三氯化物。为什么会这样呢? 其主要原因可能是第一列 d 区元素的后面各元素的 $I(3)$ 在增加。

在着手研究共价性较大的过渡金属化合物的氧化态变化以前, 我们先进一步研究 d 区元素电离能的变化。

27.6. 电离能的变化

图 27.4 说明: 第 6 周期过渡元素的电离能比其它两个周期的高, 这是因为 4f 电子的屏蔽效应弱, 使作用于外层电子的有效电荷增大的缘故。第 4 周期和第 5 周期元素的电离能是不规则的。有关各值互相交错的情况不能归于任何单一的原因, 但肯定的一个因素是各元素基态的电子构型缺乏一致性。例如就外部轨道的电子排布来说, V 是 $3d^3 4s^2$, Nb 则是 $3d^4 4s^1$, 但它们二者的一价离子都是 $d^4 s^0$ 的电子构型。要注意到: 在第一列中铬以后各元素的 $I(1)$ 值有相当大的增加, 在 Fe 后面的元素的 $I(3)$ 值也相应地增大

| | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $I(3)/\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 2.83 | 2.99 | 3.26 | 2.96 | 3.24 | 3.40 | 3.56 |

差不多可以肯定这就是前节提到过的铁以后金属不能形成三氯化物的主要原因。对下面两个电离过程来说:

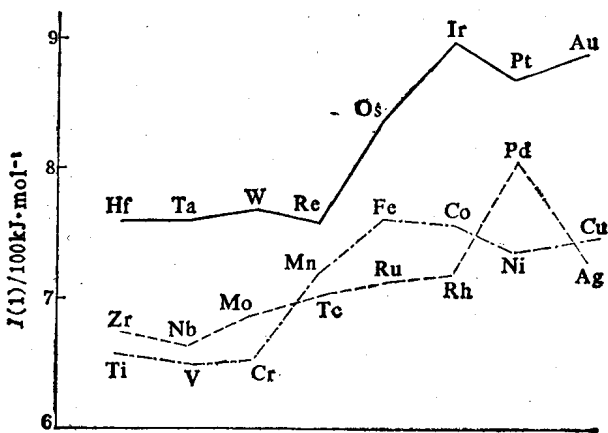
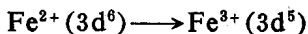
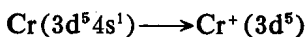


图 27.4. d 区元素第一电离能的变化



并没有交换稳定性的损失(3.4.3), 几乎可以肯定: 这是 Cr 的 $I(1)$ 值和 Fe 的 $I(3)$ 值都低的主要理由。

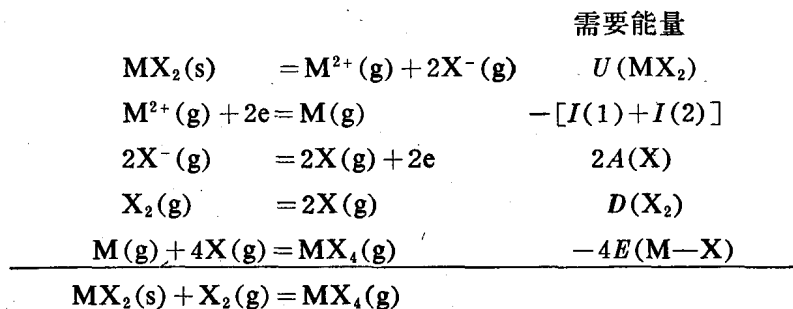
27.7. 共价型分子中的过渡金属

在形成共价型分子时, 不应设想电子会从金属离子完全转移出来。因此氧化数只代表形式电荷, 而不代表实际电荷。尽管如此, 产生一个单独金属离子所需的总电离能, 仍然可以用来衡量某一化合物中, 将金属单质升至某一氧化态时所需的能量。在这方面, 将第一列 d 区元素的各级电离能与同族中较重的元素的各级电离能对比是有意义的。Ni 的前四个电离能同 Pt 的前四个电离能比较表明: 形成 Ni^{2+} 比形成 Pt^{2+} 需要的能量较少, 而形成 Ni^{4+} 比形成 Pt^{4+} 需要的能量较多。

| | $[I(1)+I(2)]$ /MJ·mol ⁻¹ | $[I(3)+I(4)]$ /MJ·mol ⁻¹ | 总 电 离 能 /MJ·mol ⁻¹ |
|----|--|--|----------------------------------|
| Ni | 2.49 | 8.80 | 11.29 |
| Pt | 2.66 | 6.70 | 9.36 |

因此, Ni^{II}化合物的热力学稳定性势必比 Pt^{II}化合物的好, 而含有 Pt^{IV}的化合物比那些含有 Ni^{IV}的化合物则更稳定。例如 K₂PtCl₆是大家所熟知的化合物, 而 K₂NiCl₆还没有制成。d区的其它元素也有相同的趋向。一般说来, 当氧化态为+4及+4以上时第二、第三列元素的化合物比第一列元素的化合物更稳定。上述概念也可以表达为第二和第三列元素较易形成共价化合物, 因为金属的形式电荷高, 意味着能使配位体极化程度更大。

在共价型分子中, 影响氧化态的因素的定量处理和离子晶体相比存在更大的问题。为了说明这些困难, 让我们研究将 MX₂(固体)转变到 MX₄(蒸气)的一系列步骤, 假设温度不变:



因此, 这过程所需要的总能量是:

$$U(\text{MX}_2) - [I(1) + I(2)] + 2A(\text{X}) + D(\text{X}_2) - 4E(\text{M-X})$$

虽然较低氧化态离子卤化物变成较高氧化态共价卤化物在实际中是很普通的, 但是很清楚, 要用热力学处理却是一个复杂问题。例如在共价化合物中, 氟是形成最强的 M-X 键的卤素, 它也是形成最大晶格能离子化合物 MX₂ 的一个元素。于是, 在能量需要方