

T SPT

高等院校选用教材

工科类

无机化学教程

王世华 等 编

科学出版社

高等院校选用教材

无机化学教程

王世华 等 编

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书是一本面向 21 世纪的教改教材。全书共分 9 章,包括:非水溶剂中的无机化学、无机化合物的制备、原子簇化合物、金属有机化合物、单质碳及其衍生物、重过渡元素、内过渡元素、生物无机化学及应用无机化学中的一些新领域等。本书注重应用,与材料科学、生命科学及环境科学等学科结合,反映了无机化学的新进展。

本书适合作为大化工类各专业中、高年级本科生教材,也可供广大化学化工工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学教程 / 王世华等编. - 北京: 科学出版社, 2000
(高等院校选用教材)
ISBN 7-03-008586-8

I. 无… II. 王… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 62681 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 9 月第 一 版 开本: 787×960 1/16
2000 年 9 月第一次印刷 印张: 22 1/4
印数: 1—3 000 字数: 420 000

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈新欣〉)

前 言

本书是根据四川大学工科化学教学综合改革方案而编写,并在化工类专业实施,其目的是使工科的化学教学与飞速发展的无机化学相适应。

长期以来,大学化学教育的四大化学体系确定了无机化学作为一年级学生第一门化学课的地位。其内容含结构理论基础、化学反应或平衡理论基础及元素化学三部分。无机化学不仅是化学、化工各专业的的基础课,也是其他三门化学基础课的基础。处于这种地位的无机化学教学很难作到教学内容的更新,因为经典的内容必须保留,而教学学时却在不断减少,即使教材内容有所更新,实际执行时新知识往往成为阅读参考资料,学生实际所获得的无机化学知识甚少,尤其是工科学子,对迅速发展的无机化学的新领域、新成就知之甚少。基于此,在国内外许多高校的理科无机化学教学中已采取两段式或多段式教学,即在中高年级增设较高层次的无机化学。与化学学科发展紧密相关的化学工程、材料科学、环境科学及制药工程等大化工类的化学教学,同样需要这种无机化学的分段教学。本书就是为此目的而编写的,因而适合于学习过基础无机化学、有机化学及物理化学的中高年级学生继续学习无机化学使用。

本书针对工科学生的特点,回避了抽象的理论问题,但注重结构与性能关系的描述。在内容上,尽量反映现代无机化学的新领域、新成果。例如有关碳的无机化学近年来发展很快,气相法合成金刚石膜、富勒烯、纳米碳管及线型碳的发现,石墨层间化合物及碳纤维等新材料的研究开发,已令科学技术界瞩目,为此将单质碳及其衍生物在本书中单列一章。限于篇幅,将纳米材料、高温超导材料、新型合金、新型陶瓷及大环配合物等列入最后一章“应用无机化学的一些新领域”。除非水溶剂中的无机化学、无机化合物的制备、原子簇化合物及金属有机化合物分章介绍外,还针对基础无机化学中元素化学的薄弱环节,编入了重过渡元素和内过渡元素两章。此外,本书注重应用,尽量同材料、生命及环境等科学结合,使其既能反映无机化学的新进展,又有别于化学专业的中级无机化学和高等无机化学。因此,本书既可作为大化工类各专业本科中、高年级学生的教学用书,也适合一般化学化工工作者自学参考。

本书是四川大学化工学院无机化学教研室全体同仁共同努力的结果。参加编写的有:鲁厚芳(第一章),江志远(第二章),唐兰模(第三章),王茹(第四章),沈敦瑜(第八章),王世华(第五、六、七、九章)。由王世华负责全书的统稿、修改和定稿工作。

鉴于编者学识有限及有关资料的不足,书中难免有错误和处理不当之处,敬请读者批评指正。

编 者

2000 年春于四川大学

目 录

第一章 非水溶剂中的无机化学	1
1.1 溶剂的分类	1
1.2 溶剂中的酸碱关系	2
1.2.1 酸碱的溶剂体系理论	3
1.2.2 溶剂的酸碱性质及其对溶液酸碱性的影响	5
1.2.3 超强酸	9
1.3 非水溶剂中的溶解	11
1.3.1 溶剂物理性质的影响	11
1.3.2 溶质和溶剂的相互作用	13
1.3.3 溶解过程热力学	14
1.4 液氨	17
1.4.1 液氨中的溶解	17
1.4.2 液氨中的类水性质	19
1.4.3 氨合电子及金属氨溶液	21
1.4.4 液氨中的电极电位	22
1.5 常见酸性溶剂	25
1.5.1 液态氟化氢	25
1.5.2 无水硫酸	26
1.5.3 氟磺酸	27
1.5.4 冰乙酸	28
1.6 常见非质子溶剂	28
1.6.1 三氟化溴	28
1.6.2 液态四氧化二氮	29
1.7 熔盐	30
习题	32
参考文献	32
第二章 无机化合物的制备	34
2.1 热力学在无机化合物制备中的应用	34
2.1.1 无机化合物制备反应的判据	34
2.1.2 应用吉布斯-亥姆霍兹方程分析制备反应的示例	36

2.1.3 耦合反应在无机制备中的应用·····	39
2.2 无机化合物的制备方法·····	44
2.2.1 无机物的高温制备·····	44
2.2.2 无机化合物的低温制备·····	51
2.2.3 无机物的真空制备·····	57
2.2.4 化学气相沉积法·····	61
2.2.5 等离子体制备法·····	65
2.2.6 溶液中化学法制备超微粒子和单晶·····	66
2.2.7 水热制备法·····	69
2.2.8 激光技术法·····	69
习题·····	70
参考文献·····	71
第三章 原子簇化合物 ·····	72
3.1 金属原子簇合物·····	72
3.1.1 金属原子簇合物的结构特征及分类·····	73
3.1.2 M-M 键的形成条件及判断·····	74
3.1.3 低核金属原子簇合物·····	77
3.1.4 六核及以上的高核金属原子簇合物·····	85
3.2 金属原子簇合物的合成和应用·····	88
3.2.1 金属原子簇合物的合成·····	88
3.2.2 金属原子簇合物的某些应用·····	90
3.3 硼烷及其衍生物·····	92
3.3.1 硼烷的合成及命名·····	92
3.3.2 硼烷的结构和化学键·····	95
3.3.3 硼烷的性质和反应·····	102
3.3.4 硼烷的衍生物·····	105
3.3.5 硼烷及其衍生物的某些应用·····	110
习题·····	112
参考文献·····	113
第四章 金属有机化合物 ·····	114
4.1 概述·····	114
4.1.1 金属有机化合物的发展简史·····	114
4.1.2 金属有机化合物的类型·····	114
4.1.3 氧化值·····	117
4.1.4 命名·····	118

4.2 非过渡金属有机化合物	119
4.2.1 碱金属的烷基化物和芳基化物	119
4.2.2 镁的有机化合物	121
4.2.3 铝的有机化合物	121
4.2.4 第ⅣA及ⅤA族元素的有机化合物	122
4.2.5 汞的有机化合物	124
4.3 过渡金属有机化合物	125
4.3.1 稳定性及用途	125
4.3.2 合成	126
4.4 不饱和烃配合物	127
4.4.1 单烯烃配合物——蔡斯盐	127
4.4.2 炔烃配合物	129
4.4.3 多烯烃配合物	130
4.5 夹心型配合物	132
4.5.1 基本概念	132
4.5.2 夹心型配合物的合成	132
4.5.3 茂夹心配合物	134
4.5.4 苯夹心配合物	137
4.6 金属有机化合物与均相催化	139
4.6.1 均相催化过程中反应物的活化机理	139
4.6.2 几种均相催化反应	141
习题	143
参考文献	144
第五章 单质碳及其衍生物	145
5.1 概述	145
5.1.1 碳单质	145
5.1.2 新型碳素材料	147
5.2 合成金刚石	147
5.2.1 石墨转化法	147
5.2.2 气相合成法(CVD法)	149
5.2.3 合成金刚石展望	151
5.3 石墨层间化合物	151
5.3.1 石墨层间化合物的类型	151
5.3.2 石墨层间化合物的合成	152
5.3.3 石墨层间化合物的结构	152

5.3.4 石墨层间化合物的功能与应用	153
5.4 碳纤维	155
5.4.1 概述	155
5.4.2 碳纤维的制备	156
5.4.3 碳纤维的应用	157
5.4.4 碳化硅纤维	158
5.5 富勒烯	160
5.5.1 富勒烯的结构特点	160
5.5.2 C_{60} 的合成	161
5.5.3 C_{60} 的化学行为特征	162
5.5.4 C_{60} 的典型化学反应	163
5.5.5 富勒烯的应用前景	165
5.6 线型碳	166
5.6.1 线型碳的结构及性质	167
5.6.2 线型碳的制备	168
5.6.3 线型碳的应用前景	171
5.7 纳米碳管	173
习题	174
参考文献	175
第六章 重过渡元素	177
6.1 重过渡元素概述	177
6.1.1 电子构型	177
6.1.2 原子及离子半径	178
6.1.3 成键特点	178
6.1.4 重过渡元素的氧化值	179
6.2 锆和铪	180
6.3 铌和钽	182
6.4 钼和钨	185
6.4.1 氧化值为 +6 的钼和钨	185
6.4.2 氧化值为 +5 的钼和钨	187
6.4.3 氧化值为 +4 的钼和钨	187
6.4.4 低氧化态化合物	188
6.5 锇和铱	189
6.6 铂系金属	190
6.6.1 概述	190

6.6.2	钨和钼	191
6.6.3	铼和铱	193
6.6.4	钯和铂	194
6.7	银和金	198
6.7.1	银和金的氧化态	198
6.7.2	存在和提取	199
6.7.3	银和金的性质及用途	199
6.7.4	银和金的化合物	199
	习题	202
	参考文献	202
第七章	内过渡元素	203
7.1	内过渡元素概述	203
7.1.1	内过渡元素在自然界中的分布和存在状态	203
7.1.2	电子层结构及氧化态	204
7.1.3	原子半径及离子半径	206
7.1.4	离子颜色	207
7.1.5	化学活泼性	207
7.2	稀土元素的重要化合物	208
7.2.1	氧化物和氢氧化物	208
7.2.2	盐类	210
7.2.3	氢化物	212
7.3	稀土元素的配合物	213
7.3.1	稀土离子配合物的特点	213
7.3.2	稀土离子配合物的主要类型	214
7.4	稀土元素的分离及应用	218
7.4.1	稀土元素的分离	218
7.4.2	稀土元素的应用简介	220
7.5	锕系元素	221
7.5.1	制备	221
7.5.2	放射性元素及核反应	222
7.5.3	锕系元素的化合物	224
7.5.4	锕系元素的配合物	225
7.5.5	金属有机化合物	228
7.6	超重元素及周期系展望	229
	习题	231

参考文献	232
第八章 生物无机化学	233
8.1 生命元素和生物配体	233
8.1.1 生命元素	233
8.1.2 生物配体	234
8.2 生物无机化学的几种基本反应	237
8.2.1 生物离子泵反应机制	237
8.2.2 生物矿化	238
8.2.3 金属离子与生物分子的配位反应	239
8.2.4 生物活性配合物参与的电子转移反应	244
8.2.5 生物无机反应的特殊性	244
8.3 氧载体	246
8.3.1 金属卟啉和血红素	246
8.3.2 天然氧载体——血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb)	247
8.3.3 人工合成氧载体	253
8.4 金属酶	257
8.4.1 锌酶	258
8.4.2 铜酶	260
8.4.3 固氮酶	262
8.5 核酸与抗癌药物	264
8.5.1 DNA 的双螺旋结构和半保留复制	265
8.5.2 抗癌机制和抗癌药物	266
8.6 重金属元素的生物毒性	270
8.6.1 金属的毒性来源及毒性作用机制	270
8.6.2 几种重金属元素的毒性	271
8.6.3 重金属元素毒性的排除	272
8.7 稀土元素的生物学效应	273
8.7.1 稀土元素的植物生理效应	273
8.7.2 稀土元素对动物和人体的影响	274
8.7.3 稀土元素在医学上的应用	274
习题	275
参考文献	276
第九章 应用无机化学中的一些新领域	277
9.1 无机高分子物质	277
9.1.1 概述	277

9.1.2 无机橡胶——聚磷腈	279
9.1.3 新型分子筛	282
9.1.4 无机涂料	285
9.1.5 无机高分子絮凝剂	289
9.2 大环配合物及其应用	290
9.2.1 大环配体的类型及命名	290
9.2.2 大环配体的配位特性及配体设计	292
9.2.3 大环配合物的应用	293
9.3 物质的电性质及电功能材料	296
9.3.1 介电材料	296
9.3.2 合成导电材料	297
9.3.3 快离子导体	299
9.3.4 半导体材料	300
9.4 物质的磁性及磁性材料	303
9.4.1 物质的磁性	303
9.4.2 磁效应	304
9.4.3 磁性材料	305
9.5 物质的光学性质及光学材料	307
9.5.1 固体的颜色及无机颜料	307
9.5.2 光导纤维	312
9.5.3 发光材料	313
9.5.4 激光材料	313
9.6 新型合金	314
9.6.1 非晶态合金	314
9.6.2 超塑性合金	316
9.6.3 记忆合金	316
9.6.4 储氢合金	318
9.7 新型陶瓷	322
9.7.1 概述	322
9.7.2 高韧性陶瓷	324
9.7.3 超硬陶瓷	327
9.7.4 生物陶瓷	329
9.7.5 电子陶瓷	331
9.8 纳米固体	333
9.8.1 纳米固体的特性	334

9.8.2 纳米固体的制备	335
9.8.3 纳米材料的应用	337
9.9 超导体	338
9.9.1 超导体的类型	339
9.9.2 高温氧化物超导体	339
9.9.3 超导体的应用	341
习题.....	342
参考文献.....	343

第一章 非水溶剂中的无机化学

我们常常希望化学反应在溶剂中进行,这是因为:在溶剂中,反应物能紧密接触,有利于反应快速、均匀地进行;有些在没有溶剂时很猛烈进行的反应,在溶剂中可控制在一定的速率下进行;利用溶解度的差别,可以把产物从副产物中分离出来;很多试剂在溶剂中处理比在纯净状态时处理方便得多;测量溶液的准确体积较测量物质的准确质量更容易。水是最常用的溶剂,大多数在实验室中观察到的溶液中的无机化学反应,主要是在水中进行的。然而,水并不是唯一可利用的溶剂,以其他溶剂代替水时,却可能得到与水中不同的反应结果;许多在水中不能发生的反应,在其他溶剂中则可能发生或向相反方向进行。这不仅是理论上令人感兴趣的问题,而且对实际生产也有重要意义。因此,非水溶剂化学便发展起来。

对于溶解一般无机化合物,水是极其优良的溶剂,而且许多非水溶剂具有很高的活性,处理起来不是很方便,因此对非水溶剂中的无机化学的研究受到较大限制。在本章中,我们将对非水溶剂中的无机化学做一些概括性介绍,主要讨论非水溶剂中的溶解、酸碱关系,并且较详细地介绍一些重要的非水溶剂。

1.1 溶剂的分类

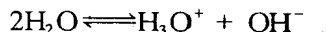
迄今为止,人们已经研究过的溶剂不少于 300 种,以溶剂的亲质子性能为依据,一般可将溶剂分为质子溶剂(protic solvents)、非质子溶剂(aprotic solvents)、熔盐(fused salts)3 大类。

1. 质子溶剂

这类溶剂能够发生质子自递(自电离)过程,即溶剂分子既有接受质子的能力,也有给出质子的能力,因此也称为质子两性溶剂。其自电离过程是溶剂的 1 个分子把 1 个质子转移到另 1 个溶剂分子上,形成 1 个溶剂化质子和 1 个去质子阴离子。这种过程进行倾向的大小用质子自递常数来表示,即是此过程的平衡常数。

质子溶剂又可分为 3 小类:

(1) 中性溶剂 这类溶剂的固有酸性和固有碱性强度基本相当,即其分子提供质子与接受质子的能力基本相同。水是最典型的这类溶剂。其自电离过程是:



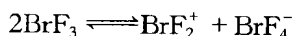
另外,一些醇的固有酸性与固有碱性强度也基本相同,它们也是中性质子溶剂。如:甲醇、乙醇。

(2) 酸性溶剂 这类溶剂的固有酸性强于其固有碱性,即其分子所具有的给出质子的能力强于其得到质子的能力。如:无水硫酸、液态氟化氢、无水乙酸等都是酸性溶剂。

(3) 碱性溶剂 这类溶剂的固有碱性强于其固有酸性,即其分子所具有的得到质子的能力强于其给出质子的能力。如:液氨、肼、胺类及其衍生物、吡啶等。

2. 非质子溶剂

这类溶剂既不给出质子也不接受质子。根据这类溶剂分子有无极性,还可分为极性非质子溶剂,如二甲基亚砷、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺等;非极性非质子溶剂,如苯、二硫化碳、三氯甲烷、四氯化碳、环己烷等;两性非质子溶剂,这类溶剂与极性非质子溶剂的不同之处在于这一类溶剂的分子能发生自电离过程。如:

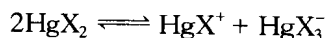


3. 熔盐

熔盐是盐类熔化形成的,由阳离子和阴离子组成的离子熔体。从液体结构看,熔盐可以分为两类:

(1) 离子键化合物的熔盐:如碱金属卤化物,熔融时原来束缚在晶体中的阴阳离子变得能够自由移动。因存在大量的离子,这些熔盐是很好的电解质。如 NaCl 熔体的电导率约为 $8 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2) 以共价键为主的化合物的熔盐:这些化合物熔化后可以部分地发生自电离,如 HgX_2 (X 代表卤素):



其电离程度很小,电导率只有约 $0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

1.2 溶剂中的酸碱关系

物质的酸碱性质和酸碱理论,是现代化学中重要的组成部分。非水溶剂化学与酸碱理论有着密切的联系。迄今为止提出的酸碱理论有多种,适用范围有所不同,处理不同的化学问题时,可能会应用不同的酸碱理论。

瑞典物理化学家阿累尼乌斯(S. A. Arrhenius)于 1887 年提出了电离理论。电离理论认为:凡能在水中电离产生氢离子 H^+ 的物质叫做酸,而在水中能电离产生氢氧根离子 OH^- 的物质叫做碱;酸碱中和反应就是 H^+ 和 OH^- 结合生成中性水分子的过程。这一理论最大的缺陷是把酸碱局限于水溶液中,但由于水是应用得最广泛的溶剂,所以这一理论为人们广泛接受和应用,并在化学发展过程中起了很大的作用。然而对于非水溶剂体系,以及不含有 H^+ 离子或 OH^- 离子物质的酸碱性便无法说明,更无法阐述根本不存在溶剂的酸碱反应体系。

丹麦化学家布朗斯特(J. N. Bronsted)和英国化学家劳莱(T. M. Lowry)几乎同时于 1923 年独立地提出了他们的酸碱质子理论。按质子理论,任何能给出质子的物质(包括分子或离子)叫做酸,任何能接受质子的物质(包括分子或离子)叫做碱。酸称为质子给予体,碱称为质子接受体,酸给出一个质子后剩下的部分称为该酸的共轭碱,碱接受一个质子形成该碱的共轭酸。酸碱的中和反应是非共轭的酸碱之间的质子传递过程,结果生成参与反应的酸和碱的共轭碱和共轭酸,而且总是较强的酸和碱之间反应生成较弱的酸和碱。质子理论将酸碱概念推广到了所有的质子体系中,有较宽的酸碱范围,既包括了水体系,也包括了许多非水溶剂乃至无溶剂体系。然而,质子理论的立论基础是质子的授受,对于在非质子溶剂体系中讨论酸碱反应就出现了困难,而且像 SO_3 、 BF_3 等非质子物质具有酸性的事实也不能说明,这显然是它的不足之处。

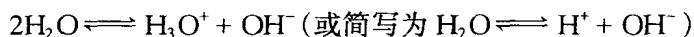
1923 年美国化学家 G. N. Lewis 根据化学反应中电子对的给予和接受,提出了新的酸碱概念,并定义:酸是在反应中能接受电子对的分子或正离子,具有适当的空轨道,也称为电子对接受体;碱则是能给出电子对的分子或负离子,必须具有孤对电子,也称为电子对给予体;酸碱中和反应的实质就是通过电子对的授受形成配位键,产生酸碱加合物(配合物)。酸碱电子理论,把酸碱范围大大拓展了,因而电子论的酸碱范围极为广泛,远非其他酸碱理论所及。通常也把电子理论酸碱称为广义酸碱。它的不足之处在于缺乏酸碱强弱的统一标准,不能像质子理论那样作简单的定量描述,而且所涉范围极广,不容易区分各种酸碱之间的差别。

下面重点介绍酸碱的溶剂体系理论。

1.2.1 酸碱的溶剂体系理论

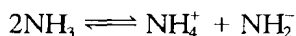
美国化学家 E. C. Franklin 首先提出酸碱的溶剂体系理论。该理论定义:在任何溶剂中,凡能电离产生溶剂特征阳离子的物质就是该溶剂中的酸,凡能电离产生溶剂特征阴离子的物质就是该溶剂中的碱;而酸碱中和反应的实质就是溶剂特征阳离子和阴离子相互作用形成溶剂分子的过程。

在水体系中,水按下式自电离:



一个质子从一个水分子转移到另一个水分子,形成阳离子 H_3O^+ (H^+) 和阴离子 OH^- 。按溶剂体系理论,在水中,酸就是电离产生 H_3O^+ (H^+) 的物质,碱就是电离产生 OH^- 的物质。

在液氨体系中,液氨的自电离与水类似:



按在水溶剂中的类推,在液氨中,酸就是电离产生 NH_4^+ 的物质,如 NH_4Cl ; 碱就是电离产生 NH_2^- 的物质,如 NaNH_2 。 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 = \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ 反应即为液氨体系中的酸碱中和反应。

液态 N_2O_4 如下式弱电离:



在此溶剂中,亚硝酸盐(如 $\text{NO}^+ \text{ClO}_4^-$)是酸,金属硝酸盐是碱。

表 1-1 列出了一些溶剂中的酸碱形式。

表 1-1 某些溶剂中的酸碱形式

溶 剂	溶剂特征阳离子	溶剂特征阴离子
水(H_2O)	H_3O^+	OH^-
氨(NH_3)	NH_4^+	NH_2^-
甲酸(HCOOH)	HCOOH_2^+	HCOO^-
乙酸(CH_3COOH)	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	CH_3COO^-
氟化氢(HF)	H_2F^+	HF_2^-
硫酸(H_2SO_4)	H_3SO_4^+	HSO_4^-
甲醇(CH_3OH)	CH_3OH_2^+	CH_3O^-
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
甲酰胺(HCONH_2)	HCONH_3^+	HCONH^-
胂($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}^-$
四氧化二氮(N_2O_4)	NO^+	NO_3^-
三氟化溴(BrF_3)	BrF_2^+	BrF_4^-
三氯化锑(SbCl_3)	SbCl_2^+	SbCl_4^-
三氟化砷(AsF_3)	AsF_2^+	AsF_4^-
三氯化砷(AsCl_3)	AsCl_2^+	AsCl_4^-
三溴化砷(AsBr_3)	AsBr_2^+	AsBr_4^-
磷酰氯(POCl_3)	POCl_2^+	POCl_4^-
亚硝酸氯(NOCl)	NO^+	NOCl_2^-