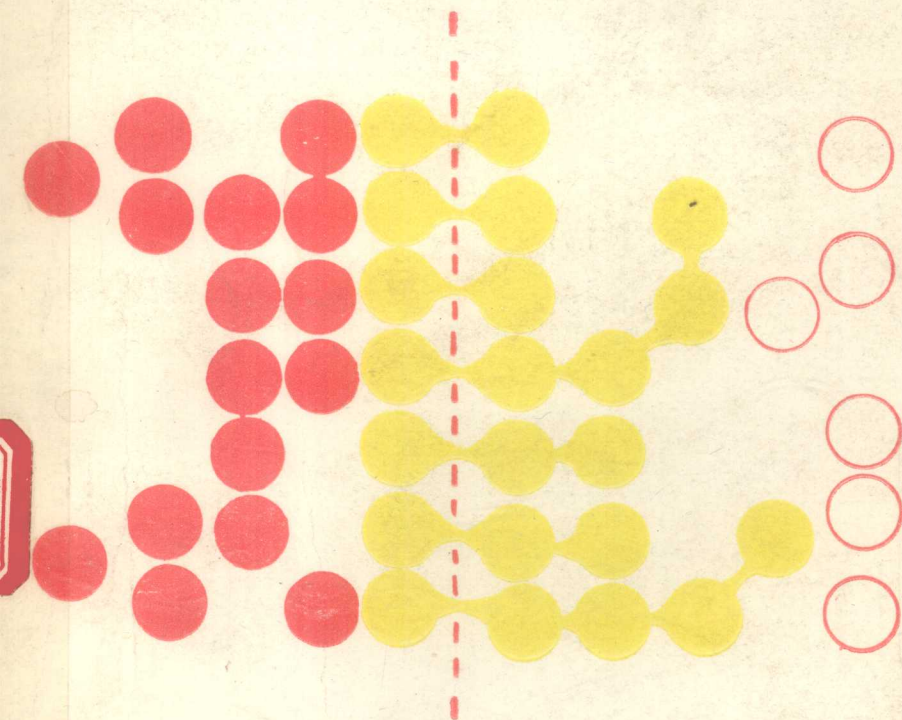


简明中级

陕西师范大学出版社

无机化学

• 王冀英 汪群拥
韩守湘 主编



内 容 简 介

本书力图反映现代无机化学的进展和新成就，对某些重要领域的发展概况和基本内容进行了介绍。主要包括：酸碱理论和非水溶剂、电极电势在无机化学中的应用、配位化学、金属有机化学、过渡元素、镧系元素、锕系元素以及周期表中一些元素的特殊变化规律等。

本书可作大专院校、函大、电大化学系学生的中级无机化学或无机化学(Ⅱ)教材，也可供中学教师、高等学校研究生及有关科技人员参考。

简明中级无机化学

主编 王冀英 汪群拥 韩守湘

•

陕西师范大学出版社出版发行

(西安市陕西师大120信箱)

陕西省新华书店经销 西安市蓝田县印刷厂印刷

•

开本787×1092 1/32 印张16 插页2 字数346千

1991年7月第1版 1991年7月第1次印刷

印数：1—3000

ISBN 7-5613-0400-5

O·22 定价：3.85元

前 言

《简明中级无机化学》是编者为了适应现代无机化学发展现况和培养现代人才的需要，在总结多年讲授无机化学和几门选修课经验的基础上编写而成。

本书力图反映现代无机化学的进展和新成就，对某些重要研究领域的发展概况和基本内容进行了介绍。编写过程中，参阅了近期国内外出版的一些书刊和杂志，吸取了兄弟院校交流讲义中的有益内容。对此，我们深表感谢。

本书编写过程中，曾得到陕西师大化学系申秀生教授的指导和陕西师大出版社有关同志的大力支持。对此，我们表示由衷的谢意。

书中全部插图均由陕西师大化学系工程师张炳儒同志绘制。

本书由王冀英、汪群拥、韩守湘任主编，负责全书的统稿工作，最后由王冀英审阅定稿。

本书可作为大、专院校化学系高年级学生和本科函授生的中级无机化学或无机化学(Ⅱ)教材，也可供中学教师、高等学校研究生以及有关科技人员参考。

限于编者的水平和经验，加之时间仓促，书中错误和欠妥的地方在所难免，欢迎广大读者批评指正。

编 者

1990年7月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 酸碱理论与非水溶剂	(15)
§2-1 酸碱概念的发展	(16)
§2-2 酸碱强度	(24)
§2-3 硬软酸碱	(33)
§2-4 常见非水溶剂简介	(49)
第三章 电极电势在无机化学中的应用	(65)
§3-1 电极电势	(65)
§3-2 电极电势的应用	(69)
第四章 配位化学	(113)
§4-1 配合物的基本概念	(113)
§4-2 配合物的立体结构和异构现象	(126)
§4-3 配合物的化学键理论	(138)
§4-4 配合物的反应机理	(175)
§4-5 配合物的制备	(193)
第五章 过渡金属配合物的电子光谱	(206)
§5-1 配合物电子光谱的概念、类型和 特点	(206)
§5-2 配位场光谱 ($d-d$ 光谱)	(207)
§5-3 电荷迁移光谱	(246)
第六章 金属有机化学	(251)

§6-1	金属有机化合物的分类和键型	(252)
§6-2	非过渡元素的金属有机化合物	(260)
§6-3	过渡元素金属有机化合物	(283)
§6-4	金属有机化合物的主要反应类型	(319)
第七章	原子簇化合物	(333)
§7-1	硼烷、碳硼烷结构	(337)
§7-2	金属簇状化合物	(349)
§7-3	原子簇化合物的应用	(373)
第八章	过渡元素 镧系元素 锕系元素	(382)
§8-1	过渡元素导论	(382)
§8-2	轻过渡系单质和化合物制备的一般 方法	(401)
§8-3	重过渡系元素	(417)
§8-4	镧系元素	(441)
§8-5	锕系元素	(462)
第九章	周期表中一些元素的特殊变化规律	(472)
§9-1	第一、二周期元素的不规则性	(774)
§9-2	元素周期表和周期系的新进展	(486)

第一章 绪 论

化学的发展是从无机物的研究开始的。最初的化学主要是无机化学。因为当时人们相信有机物是由生命力所产生的，人工是无能为力的。由18世纪到19世纪初，以研究无机物为中心的化学，有了重大的发展，建立了一系列的基本定律和学说，如1748年罗蒙诺索夫（М.В.Ломоносов）的质量守恒定律，1799年普劳斯特（J.L.Proust）的定组成定律，1803年由道尔顿（J.Dalton）确立的原子论基础，接着1811年阿佛加德罗（A.Avogadro）确立了分子论等，这些重大的成就和重要的发展，奠定了化学这门科学的基础。无机化学成为化学各分支中最早研究的一个分支。

19世纪中期以后，无机化学的发展逐渐趋于缓慢，甚至处于停滞的落后状态。1828年德国化学家韦勒（Wöhler, Friedrich）首次合成了有机化合物尿素，第一次在历史上证明有机物可以用普通化学方法从无机物制得，打破了有机物是由生命力所产生的迷信。确立了有机物和无机物一样，也是由化学力所结合的概念。于是有机化学就开始迅速的发展。加之当时染料、香料、煤焦油、医药等有机工业兴起，以及天然有机产物的研究和利用，更促使有机化学的蓬勃发展，相形之下无机化学落后了约30年。

20世纪以来，价键理论、分子轨道理论和配位场理论逐步建立起来了，这些理论的建立使无机物的性质、反应和结

构得到了统一的说明，为改变无机化学的落后面貌奠定了新的理论基础。特别是50年代以后，随着现代物理方法在无机化学领域中的应用，如X-射线衍射、各种光谱、核磁共振、莫斯鲍尔（Mössbauer）谱、质谱、四圆衍射、扫描电镜和电子探针等应用于研究无机物，使无机化合物的研究由宏观深入到微观，从而把元素和它们的化合物的性质、反应同结构联系起来，形成了现代无机化学。另外，各种新兴科学技术，如半导体、宇航、激光、催化、超导、原子能和其它新能源等的不断开发，需要研制种类繁多的，具有特殊性能的无机材料，也有力地推动着无机化学的前进。因此，从50年代起，无机化学又转入了蓬勃发展的时期，有人称之为“无机化学的复兴”。

无机化学研究的范围极为广阔。近三四十年来，无机化学进一步的发展，化学知识的广泛应用，促进了不同学科进行渗透交叉，逐渐形成了许多新的边缘学科。如在无机化学和生物学的边缘上发展起来的生物无机化学，无机化学和有机化学交叉形成的金属有机化学等，这些学科都为无机化学发展开辟了新的途径，成为现代无机化学发展的方向。下面仅就现代无机化学研究的重要方面作一些介绍。

一、金属有机化学

无机化学和有机化学两大支流重新汇成一派巨流是本世纪50年代以后的事。近30多年来这派巨流，正汹涌澎湃地发展成为一门前沿学科，它的研究对象是以金属和有机烃基相结合形成的一类含有金属-碳键的化合物。金属有机化学可算是现代无机化学中最早活跃的领域，特别是过渡金属有机化学。

发现较早的金属有机化合物有：1827年W.C.蔡斯（Zeise）发现了蔡斯盐 $K[(C_2H_4)PtCl_3]$ ，是探索金属有机化学的开端。1849年E. Frankland合成并研究了烷基锌 $Zn(C_2H_5)_2$ 。1890年L. Mond成功地合成了四羰基镍 $Ni(CO)_4$ 。1900年V. Grignard合成了格氏试剂 $RMgX$ ，获得了1912年诺贝尔化学奖。本世纪50年代以来，对金属有机化学，特别是过渡金属有机化学的研究，日趋活跃，发展迅速。Zeise盐发现得最早，但它们的结构和分子中乙烯如何与Pt键合的，则是50年代初才弄清楚。1951年T.J. Kealy和P.L. Pauson合成了二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$ 。1952年E.O. Fischer和G. Wilkinson同时确定二茂铁是新型的 π -配合夹心结构，大大地丰富了结构化学和价键理论的内容，他们对金属茂化学的开拓性研究，推动了金属有机化学的迅速发展，对无机化学、有机化学和理论化学都产生了极其重大的影响。为此，G. Wilkinson和E.O. Fischer共同获得1973年诺贝尔化学奖。1954年K. Ziegler和G. Natta研究并确立了Ziegler催化剂 $(Et_3Al-TiCl_4)$ 对烯烃立体定向聚合的催化。它不仅导致烯烃聚合的工业化生产，而且引起广泛应用烷基铝作烷基化试剂和金属配合物的还原剂，揭示了在有机合成中广泛使用金属有机化合物作为有机试剂或催化剂的光辉前景。因此他俩分享了1963年诺贝尔化学奖。G. Wittig发现和研究了磷叶立德与酮、醛反应合成烯烃的有效方法。H.C. Brown从事硼化学的研究，促进了有机硼化学的发展，他们各自在有机合成中作出了贡献，使金属有机化学的研究扩展到三、五主族元素和类金属有机。G. Wittig和H.C. Brown共同获得了1979年诺贝尔化学奖。自1963年至1979年先后就有七位金属

有机化学家荣获诺贝尔化学奖。追溯到1963年以前金属有机化学家获得诺贝尔奖的只Grignard一人。足见近30年来金属有机化学发展之迅速。

金属有机化学之所以引起人们的高度重视，不仅是化合物的新型结构和新的成键方式，为无机化学的基础理论研究提供了重要资料，而且它们还可作为有机制备的新试剂和中间产物，同时也是选择性高、活性强的催化剂和高效药剂。在基础有机化工原料的制备中很多就是以金属有机化学反应为基础的。此外，它们还各有其独特的用途，如世界上年产量一度很大的有机铅（四乙基铅、四甲基铅）是汽油的抗震剂。有机硅用作硅树脂，有机锡广泛用作聚氯乙烯的稳定剂和聚烯烃、橡胶等的防老化剂等。铂的配合物如顺- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 及某些钛、钒、钼的环戊二烯基化合物，据称有抗肿瘤的作用。近年来研究得较深入的化合物为二卤茂金属，特别是二氯茂钛，临床试验表明有较好的效果，这类药物不伤害肾功能（顺铂则不然），但对肝细胞有短期伤害。这类化合物从化学角度看与顺铂毫不相干，故将其称为第三代抗癌药物。二茂铁基聚合物具有吸收紫外辐射的性质，能防止涂层老化，是外层空间中应用的防辐射及热稳定材料。由于金属有机化合物较易纯化，所以是获得纯金属的一种可取途径。将金属原子引入高分子，以期获得各种特殊性能材料的研究，也有进展。可以想见，今后金属有机化学必然会有更大的发展。

二、配位化学

配位化学是无机化学的一个重要分支。它所涉及的化合物数量很多，应用极广。配位化学已成为许多化学分支的汇合口，因此，学习和研究配位化学有着很大的实际意义。

文献上最早记载的配合物可能是普鲁士蓝 $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ，18世纪初由染料技师迪斯巴赫（Diesbach）制得，但人们较常提起的是1798年塔索尔特（Tassaert）所发现的六氨合钴（Ⅲ）的氯化物，这个发现标志着配位化学的真正开始，引起了许多无机化学家对这类化合物进行研究。因当时的原子价理论不能解释这类化合物，故称之为复杂化合物，以区别于原子价理论所能解释的简单化合物。这类化合物发现后一百多年间，许多化学家从实验到理论进行了许多研究工作。但这类化合物为什么能够形成，它们是怎样结合的，是当时无机化学家所不能解决的问题。直到1892年还未找到正确的答案。然而，许多实验事实的积累确为配位化学的建立奠定了实验基础。

1893年瑞士苏黎世大学的维尔纳（A. Werner）总结了前人的大量工作，发表了一系列关于无机化合物结构的论文，提出了现代的配位键、配位数和配位化合物结构的基本概念，并用立体化学的观点成功地阐明了配合物的空间构型。维尔纳的配位理论结束了当时无机化学中有关配合物的混乱状况，奠定了配位化学的基础。荣获1913年诺贝尔化学奖。

继维尔纳之后，在路易斯（Lewis）共价键的基础上形成了配位键的概念，如 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 中 Co 与 NH_3 共享的电子对是由氨单方面提供的，这种键称为配位共价键，以区别于一般的正常共价键。

1927年，英国化学家西奇维克（Sidgwick）提出有效原子序数法则，揭示了中心原子电子数与配位数之间的关系。指出如果配合物中心原子的有效原子序数等于同一周期的惰性原子的序数，则是稳定的配合物。这个法则对许多配合物特

别是一部分金属有机配合物较为有效，但也有许多例外。

1910年以后，许多现代研究方法已开始应用到配合物研究中。1930年鲍林用 X-射线测定了配合物的结构，在此基础上提出了价键理论。从维尔纳起到鲍林提出价键理论，经历了半个世纪之久，配合物成键本质才基本清楚，为以后配位化学的发展奠定了基础。

40年代配位化学进入蓬勃发展时期。40年代前后，原子能及火箭工业的发展，要求提供大量的核燃料、稀有元素和高纯度的化合物。这些要求大大促进了分离技术和分析方法的研究。溶液中任何分离方法都同配合物形成及其稳定性有密切关系。配合物的形成扩大了元素性质之间的差异，从而使各金属离子性质有更显著的不同，故为金属离子的分析和分离创造了有利条件。在配合物的基本理论研究方面，继1935年范弗里克 (Vanvleck) 将分子轨道和晶体场的概念应用于配合物后，到50年代这两个理论有很大发展，如哈特曼 (H. Hartman) 等人将晶体场理论用于解释配合物的光谱，欧格耳 (Orgel) 用于解释配合物的稳定性。此外，配合物的热力学性质和稳定性的研究方面也进行了大量的工作，为元素分析及分离积累了数据和提供了理论指导。

60年代以来，大量的过渡金属有机配合物的合成和研究推动配合物化学进入一个新的阶段。这类化合物具有独特的结构和特殊的用途，如可作为高效催化剂，因而受到很大的重视，近20余年来新型配合物不断涌现。几种小分子如 N_2 、 O_2 、 CO_2 等的配位化合物的研究也特别引人注目，因为它们与在温和条件 (常温、常压) 下实现固定氮，模拟光合作用，贮藏和利用太阳能等有关。在这些进程中配位化学起着重要的

促进作用。

与此同时，配位反应的机理也引起人们的极大注意，在20余年中进行了大量的工作，使许多催化反应机理得到了初步阐明，配位反应动力学的研究因而有了显著的进步。

生物配位化学（或称生物无机化学）是70年代配位化学向生物科学渗透而形成的边缘学科。它的主要对象是研究生物体内的配合物，因为许多金属离子在体内大都以配合物形式存在，它的研究将对医学、生物学的发展产生巨大影响。

近年来，配位化学在合成材料中的作用也愈来愈引人注目。某些配位聚合物具有异常的热稳定性，有可能作为高温材料；在晶体结构中具有金属链的配合物有单向导电的性质，可能出现常温超导现象。配位化合物在激光半导体中也有应用。太阳是取之不尽用之不竭的能源，氢是最理想的燃料之一，因此利用太阳能分解水制取氢引起人们极大的兴趣。近几年来，用配合物作为日光分解水制取氢的增感剂（为一有效吸收光能的配合物）的研究也取得了进展。

综上所述可知，配位化学既是无机化学的重要组成部分，而它又远远超过纯粹无机化学的范围，渗透到其它领域，并很快形成了许多崭新的富有生命力的边缘学科。因而配位化学的研究不仅具有重要的理论意义，而且具有重大的实际意义。

三、生物无机化学

生物无机化学是最近十几年来在无机化学和生物化学的边缘上发展起来的一门新兴边缘学科，70年代以来，已逐步成为独立的分支学科。生物无机化学研究的范围很广，它的主要任务是：利用现代无机化学、配位化学和量子化学的理

论和方法，去研究生物体中无机金属离子的行为，阐明金属离子和生物大分子形成的配合物的结构与性能，以及它们在活体中的作用。生物配体有蛋白质、核酸、核酸碎片以及存在于生物体中的其它物质（包括维生素、激素、新陈代谢物和抗新陈代谢物）。已知必需的生命金属有Na、Mg、K、Ca、Mo、Mn、Fe、Co、Cu和Zn等，这些离子都有很大的配位能力，有些离子还具有重要的氧化还原性质。有益的元素有Si、V、Cr、Ni、Se、Br、Sn和F等。当然人体中金属离子的含量要求是很严格的，如Se可以在相当窄的浓度范围内从有益元素变为有毒元素。0.1ppm的Se是有益的，而10ppm就能致癌。另外一些元素如Cd、Pb、Hg，即使在微量浓度下已很毒。生物无机化学研究的另一方面，是为人类的健康服务。在医学上利用生物无机化学首先是建立在下述基础上的，即在具有正常功能的有机体的不同组织中的生物金属的浓度，用在相应的蛋白质和激素体系的帮助下严格控制的方法，将它们保持在很准确的水平上。有机体内某些生物元素不足时，将导致疾病。如铁不足引起贫血症，铜不足导致脉管与血管被破坏，锌不足会使大量酶的活性衰减，而镁不足则引起核糖的破坏。生物元素过量时也能导致疾病。由于破坏了调节这些元素浓度的系统功能，而引起这些元素的积累过剩。如过量的钾离子会对心脏机能有影响。生物无机化学不仅研究生命金属与生物体系的相互作用，并且还研究其它金属与生物体系的相互作用。如研究汞、砷、铋、铅和铍这些金属的中毒机理是很有意义的。

近年来在寻找和筛选具有潜在抗癌活性物质的工作上大为增加。如研究第四周期金属盐表明，它们中只有几个金属

化合物在某种程度上对癌有疗效。在简单的氯化物中仅 ZnCl_2 显出有某些抗癌活性。某些羧酸盐（例如丙二酸锰）虽有一些毒性，但却有抑制癌肿的能力。使用某些含铜（Ⅱ）的药物（如丁二酮肟铜可治白血病）时，得到了抗癌活性的效果。钴与半胱氨酸及苯基硫脲的化合物同样具有潜在的抗癌活性。1969年发现 $\text{Pt}(\text{Ⅱ})$ 的某些化合物具有抗癌活性，经过十多年精心研究，顺-二氯二氨合铂（Ⅱ）（顺- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ）终于成为治疗人类几种癌症的临床药物。近年来又研究出第二代和第三代抗癌药物。

在农业方面研究的有解决植物灰质变色病及植物中锌不足的问题等。

生物无机化学的研究还可以卓有成效地用来解决防止有毒元素及其化合物对环境的污染问题。

仿生学在生物无机化学中也是具有重大意义的。如通过研究有生物体参与下进行的化学过程，然后在实验室里研究模拟这一过程，再推广到工业上。这方面比较典型的例子如在温和条件下模拟固氮过程，受到了很大的注意，因为不仅部分地复制了从分子氮到氨，而且到胼的过程。又如研究了可逆地连接分子氧的模拟过程，其目的是建立特有的贮氧器等。

众所周知，海带能从海水中吸收并浓缩碘，因此海带可作为工业制碘的原料。对海水和其它天然水源中的贵重微量元素的浓缩机理问题研究，也引起了人们很大的兴趣。

微生物冶金学的巨大成就（利用微生物从矿物中提炼贵金属）证明了在实验室和工业条件下模拟和提取金属是可能的。如从黄铜矿中浸取铜（四天可浸取80%的铜）；从贫氧化

碳酸盐矿中分离锰（矿中锰含量达4%时，可提取97.5%的锰）；此外还有一些其它过程。

生物无机化学是无机化学、配位化学、生物化学、医学临床化学、营养化学、环境科学等学科的相互渗透，相互融合的产物。今后生物无机化学的进一步发展将离不开各领域科学工作者的共同努力。

四、无机固体化学

固态化学作为无机化学的一个领域，在各国的研究工作一直十分活跃，这种研究工作最近几年内更为活跃，其目的在于寻找具有非寻常的电学性质、光学性质和磁学性质的新材料。

20世纪初，荷兰物理学家Heike实现了氦气(沸点,4.2K, -268.8℃)的液化。他还在液氮温度下测定了汞的电阻，发现汞在液氮温度下具有零电阻的特性，即超导性。但由于液氮温度的获得成本昂贵且操作不便，因而难以付之实际应用。人们指望能找到在室温下工作的新型超导体。虽然这一目标尚未实现，但苏黎世的两位科学家Georg Bednory和K. Alex Muller在1986年却发现镧、钡和铜的混合氧化物在30K显示超导性。由于这一重要突破，他们获得了1987年的物理学诺贝尔奖。这一发现促成了一年后1988年美籍华人朱经武教授和吴茂昆教授发现类似的混合金属氧化物在90K(-183℃)显示超导性。这项重大进展意味着在液氮温度(77.3K)下可实现超导体的实际应用。液氮温度下的操作不象液氦那样困难，费用也没那样高昂。

由于超导材料都是无机化合物，因此合成这些化合物及其结构的研究应由无机固体化学家来承担。朱-吴的“1-2

-3”化合物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0.1$)属于有“缺陷”的钙钛矿型结构的化合物。是一个非化学计量化合物，由于氧原子不足而形成有“缺陷”的钙钛矿结构，正是结构上的这种“缺陷”才使得固体具有超导性。目前无机化学家正忙于通过实验制备新的性能更好的超导体。中国科学院物理所，北京大学，以及日本等一些科学家都相继宣布制备和试验了在更高的温度下显示超导性的新的超导材料。但离室温超导的最终目标还很远。

高技术陶瓷材料是一类非常重要的无机非金属材料。如压电陶瓷是一种功能陶瓷，它可将电能转换成机械能，或者将机械能转换成电能。用它做成的换能器、传感器已广泛用于超声、水声、电声等技术领域。例如超声波扫描仪已成为一种重要的医疗诊断设备，它的探头就是用压电陶瓷做成的。

高温结构陶瓷主要有氮化硅、碳化硅、氧化锆等高温结构陶瓷材料。它们具有强度高、耐磨损、耐高温、耐腐蚀等优良性能，已被广泛用来制造机械部件，尤其是制作发动机耐热部件包括燃烧室、气缸套等，可以提高燃气温度和减少冷却系统，从而大幅度提高热机效率和降低燃料消耗，减小发动机体积和重量。由于它们的性能在许多方面优于钢材或有色金属合金，且原料易得。因此，目前世界各地的科学家都在竞相研究开发这类高温结构陶瓷材料。

固体电解质是用来制备具有重要电学性质的固体材料的一组无机化合物，它们又被称为快离子导体或超级离子导体。如钠-硫电池是一种高能电池。它的隔膜是快离子导体 $\text{Na}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这种快离子导体是以钠离子为载流子的 β -

Al_2O_3 ，在较低温度下有特别高的离子导电率。在导电性最高的固体材料中阳离子（个别情况下为阴离子）淌度与水溶液中的离子淌度接近。与金属和半导体的电子移动导电不同，这种材料的传导性是由离子移动引起的。快离子导体在各种装置（包括化学传感器和化学电池）中具有现实和潜在的应用价值。除了合成更好的离子导体外，研究人员的兴趣还在试图解释固体中离子淌度为什么这样高。

80年代初报导了美国的John Corbett和西德的A. Simon同他们各自的合作者发现了某些前过渡金属（Sc、Zr、V、Nb）和镧系金属（La、Gd、Tb）的新型卤化物，这种低氧化态金属的卤化物具有很强的金属-金属键，金属原子在其中呈簇状、链状和片状排列。进行过详细研究的化合物诸如 $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ 、 Sc_5Cl_8 、 Sc_2Cl_3 和 ZrCl 。现在要预言这些新材料有什么重要用途还为时过早，不过人们对其中某些化合物会具有有价值的电学和磁学性质抱乐观态度。

传统化学主要研究物质在溶液中的性质和反应，最近10年来人们对固态化学以及由之而产生的新材料的兴趣却与日俱增。

五、原子簇化合物化学

原子簇化合物化学，特别是过渡金属原子簇化合物的合成、结构及其催化性能的研究，是目前化学学科中非常活跃的研究领域之一。过渡金属原子簇化合物一般是指含有两个或两个以上的金属原子，且金属间直接键合形成金属-金属键的化合物。也有只将含有三个或三个以上金属原子，且存在金属-金属键的化合物，称为金属原子簇化合物。近年来对金属原子簇的研究，已扩展到金属原子间仅有配位体桥