

现代无机化学



科学技术文献出版社

54.4
2:9
2:2

现代无机化学

(下册)

[美] W.L. 乔利 著

北京化工学院无机化学教研室 译

李琇琳 凌永乐 校

4C 64c / 03

科学技术文献出版社

内 容 简 介

本书主要论述无机化学的一些现代重要课题,全书共22章,译本分上、下两册。上册包括群论与对称性、共价键、分子轨道理论、气相与溶液氧化还原反应的电势学、热力学、酸碱反应、溶剂化电子、氢的化合物、硼烷、固体等11章;下册包括金属、半导体、过渡元素、18电子规则、配位化合物的电子光谱及其他性质、均相和多相催化、一些生物系等11章,以及附录和习题答案。

本书可供我国高等院校高年级学生和研究生作为高等无机化学教材或参考书,也可供高校有关师生和科研单位有关人员参考。

William L. Jolly
MODERN INORGANIC CHEMISTRY
McGraw-Hill Book Company, 1984

现代无机化学(下册)

[美] W.L. 乔利 著
北京化工学院无机化学教研室 译
李琇琳 凌永乐 校
科学技术文献出版社出版
国防科工委印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092毫米 32开本 13.125印张 270千字
1989年10月北京第一版第一次印刷
印数: 1—3700册
科技新书目: 200—112
ISBN 7-5023-0862-8/TQ·4
定价: 7.50元

目 录

第12章 金属	(1)
键合能和结构	(1)
Hume-Rothery化合物(7)	
能带理论	(9)
导电性(9)铁磁性(16)	
金属化合物	(21)
“一维”金属化合物(24) “二维”金属化合物(29)	
习题	(32)
参考文献和注释	(33)
第13章 半导体	(36)
禁带宽度	(40)
缺陷半导体	(41)
控制价半导体	(42)
应用	(43)
光伏太阳能电池(44)电解光电池(45)整流管(47)绝缘栅场效应晶 体管(48)	
非结晶半导体	(49)
照像潜影	(51)
习题	(52)
参考文献和注释	(54)
第14章 过渡金属化学导论	(56)

氧化态.....	(56)
颜色.....	(57)
磁性.....	(58)
配合物.....	(58)
催化剂.....	(59)
配位几何结构.....	(60)
配位数2(60) 配位数3(61) 配位数4(61) 配位数	
5(62) 配位数6(64) 配位数7(67) 配位数8(67)	
更高的配位数(68)普遍配位数4、6、8和12(69)	
配位体.....	(71)
单基配位体配合物(72)多基配位体(77) π -配合物(82)	
异构现象.....	(87)
顺-反异构现象(88)光学异构现象(90)	
键合异构现象(90)	
结构重排.....	(93)
习题.....	(94)
参考文献和注释.....	(95)
第15章 配位化合物中的键合	(99)
静电配位场理论.....	(99)
分子轨函理论.....	(104)
π 键合(107)金属-金属键(111)	
弱场和强场配合物.....	(114)
习题.....	(115)
参考文献和注释.....	(116)
第16章 18电子规则	(117)
多面体金属簇化合物.....	(126)

一些疑难的例子(134) 应用(139) 例外(139)	
氧化态的不明确性·····	(144)
亚硝酰基(144) 双吡啶基配合物(148) 金属二噻烯(150)	
习题·····	(151)
参考文献和注释·····	(155)
第17章 配位化合物的电子光谱 ·····	(159)
配位场光谱·····	(159)
配位场分裂能 Δ 和电子间互斥参数B (165) 光谱计算(168)	
电荷转移光谱·····	(175)
配位体向金属的电荷转移(175) 金属向配位体的	
电荷转移(177)	
金属-金属键化合物的光谱 ·····	(178)
光电子光谱·····	(179)
习题·····	(180)
参考文献和注释·····	(181)
第18章 配位化合物的其他性质 ·····	(183)
顺磁性·····	(183)
磁矩(183) 高自旋和低自旋相互转变(188) 轨道角动量(190)	
铁磁性, (亚)铁磁性和反铁磁性·····	(192)
Jahn-Teller 畸变·····	(196)
配位场稳定化能·····	(200)
配位体—金属 π 键合的结构影响 ·····	(206)
π -给予体键合(206) π -接受体键合(207)	
反馈键合的其他作用·····	(213)
习题·····	(216)
参考文献和注释·····	(219)

第19章 过渡金属配合物反应的动力学和机理	(223)
八面体配合物的取代反应.....	(223)
不稳定性(223)机理(229)	
平面正方配合物的取代反应.....	(231)
动力学的反位效应(233)进入配体和离去配体的效应(235)	
氧化-还原反应	(239)
外界电子传递(239)内界氧化还原反应(243)	
通过延伸桥的电子传递(246)混合价化合物(248)	
不稳定的中间氧化态(252)	
习题.....	(253)
参考文献和注释.....	(254)
第20章 均相催化	(257)
烯烃加氢.....	(261)
烯烃的二聚合和易位.....	(262)
烯烃的异构化.....	(266)
加氢甲酰化.....	(267)
水煤气变换反应.....	(268)
由乙烯制备醋酸.....	(269)
模板合成.....	(271)
习题.....	(272)
参考文献和注释.....	(274)
第21章 多相催化	(276)
表面部位对吸附的影响.....	(278)
表面覆盖对一氧化碳吸附的影响.....	(282)
Fischer-Tropsch过程	(287)
Ziegler-Natta烯烃聚合	(290)

氨的合成	(292)
电极表面的修饰	(294)
金属簇催化	(297)
习题	(301)
参考文献和注释	(301)
第22章 一些生物体系	(304)
金属卟啉和相关体系	(304)
血红蛋白和肌红蛋白(304) 维生素B ₁₂ (314)	
硫铁蛋白质和氮的固定	(317)
顺-二氯二氨合铂(I)抗癌剂活性	(325)
碳酸酐酶	(326)
超氧化物歧化酶	(327)
习题	(330)
参考文献和注释	(330)
附录	(334)
A 单位和换算因子	(334)
B 自由原子和离子的项符号	(337)
C 电子亲合能	(341)
D 电离势	(344)
E 热力学数据选	(346)
F 离子半径	(363)
G 无机命名法	(372)
一般化合物的分子式和名称(372) 离子和基的名称(374)	
无机命名中采用的前缀或后缀(386)	
习题解选	(389)

第 12 章 金 属

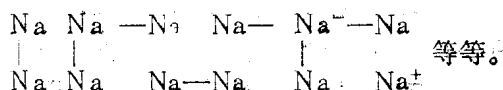
周期表中的大部分元素是金属。在本章中，我们将介绍如何能够把这些元素的物理性质，以及由这些元素与其它元素反应所生成的化合物（或合金）的物理性质，根据电子构型予以系统化的。然后我们还将讨论一种十分重要类型的，称为金属化合物的物质，即含有非金属元素的化合物，而它们又具有金属的物理特性（特别是电学特性）。了解前章中固体状态的内容是理解本章题目的基础。

键合能和结构

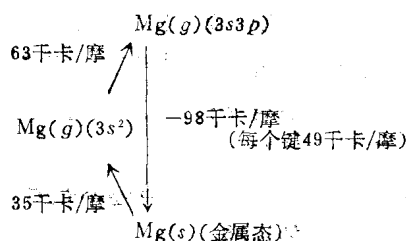
金属具有非常特征的物理性质，如下：（1）高反射率（通常称为金属光泽）；（2）高导电率，它随温度的升高而降低；（3）高导热率；（4）韧性和可延性。很多金属性质，如化学反应能力、硬度、强度、熔点和沸点，都可以与金属原子间相互结合的强度相关联。这种键合强度的最简单的量度是分解金属成为气态原子所需要能量，即原子化能。如所预期，原子化能低的金属一般是软的，因而熔点低；而原子化能高的金属一般是硬的，因而熔点高。表12.1中，我们按周期表排列列出了金属的原子化热和熔点。在非过渡金属（I—Ⅱ族）中，原子化能由左至右递增。在4、5和6周期*的过渡系中，

*原文是按表12.1列为3、4、5，按一般周期表规定改为4、5、6周期
——译者注

这种趋势延续 2 或 3 个位置。这种趋势有力地说明，金属键合能与价电子数是有直接关系的。钠只有一个 $3s$ 电子，每个原子只能形成一个电子对键。在晶格中这种键平均地分配在它与邻近原子的部分键中，因而我们可以粗略地把这个金属作为共振杂化结构来说明，如下：



镁原子的 $3s^2$ 电子组态，能够借助于激发成为 $3s3p$ 组态而带有两个不成对电子的“准备好的”共价键合。因此在晶体中，镁原子能够对其邻近原子配给两个键。这种情况的能学可图解如下：



铝原子为 $3s^23p$ 基态，能够激发成为 $3s3p^2$ 态，因而在金属晶格中每个原子能形成三个键。当我们从Ⅲ族金属例如铝继续讨论进入过渡金属系时，在键合中包含了 d 电子，出现了每个原子的键数的进一步增加。但是，由于 d 电子的配对和增大了激发能，每个原子的键数终于反而逐渐减少。

现在我们来叙述Engel和Brewer的第一定律^[1]：金属或合金的键合能取决于每个原子能够键合的未成对电子的平均数。如果由于增加电子对键所放出的键合能量补偿了激发所

需要的能量，则比基态电子组态具有较多未成对电子的低受激电子组态，就可能会是重要的。

Engel和Brewer的第二定律与金属晶体结构有关：晶体结构取决于键合中每一个原子的 s 和 p 轨函的平均数，也就是取决于在其“准备好键合”态中原子的未成对的 s 和 p 电子的平均数。当键合 s , p 电子数小于或等于1.5时，出现体心立方晶体结构(bcc)。当键合 s , p 电子数是在1.7—2.1之间时，出现六方密集结构(hcp)。当键合 s , p 电子数是在2.5—3.2的范围内时，出现立方密堆积结构(ccp)。自然，当 s , p 电子数接近于4时，出现的是非金属的金刚石状结构。

第二定律的显著特点是，它把金属的结构仅仅与准备好键合态中的未成对 s 和 p 电子数关连起来了。实际上，可以根据 p 电子数重新叙述第二定律：1, 2, 3, 4个 s , p 电子就等同于0, 1, 2, 3个 p 电子。无论是哪种情况，尽管未成对 d 电子数与原子化能有关联，但与结构却无关联。结构对 p 电子数的依赖性，这一事实，大概是由于 p 轨函比 s 轨函和 d 轨函具有很强的方向性。然而，看来这一点还不是对已观测到的一些特定结构的一个简单的说明。

在表12.2中，我们列出了已观测到的金属晶体结构。正如第二定律所指出的，所有碱金属均具有 bcc 结构。可是，在碱土金属中，只有铍和镁才严格地遵守这个定律，只具有 hcp 结构。钙、锶、钡所呈现的 bcc 结构，能够用一个普遍规律来说明，就是， d 轨函的相对重要性随原子量的增加而增加。于是，在这些情况下，激发到 $(n-1) d n s$ 态从能量上来说比激发到 $n s n p$ 态容易。遗憾的是，对于钙、锶所呈现的 ccp 结构，这似乎还不是什么简单解释。如同钙、锶、

钒一样,根据 d 轨函参加键合就能说明钒、钇、镧所呈现的 bcc 和 hcp 结构 (与铝的常态 ccp 结构大不相同)。实际上,每一个过渡系的前四种元素所呈现的 bcc 结构都可以用如下假设来说明,即假设每个原子都达到 $d^{v-1}s$ 价电子组态 (式中 v 是价电子数) 为键合作好了准备。

当我们转向紧靠铬、钼、钨的右侧时,发现所增加的电子一般是填入 p 轨函,以保持 d 轨函键合的最大可能值。然而,随着电子的继续增多, d 电子就配成对,因而最后只能是由 s 、 p 轨函发生键合。在铜、银、金中,准备好了的电子态为 $d^8s^1p^1$, 相应于 ccp 结构,从而每个原子是五个键。当我们达到锌和镉时, d 电子牢牢地被吸住,以至于不易被激发,因而准备好了的电子态为 $d^{10}s^1p^1$, 相应于 hcp 结构和每个原子二个键。从表 12.1 可以看出,原子化能与上述键合说明是定性符合的。

Engel-Brewer 定律可以容易地应用于合金^[2]。过渡系的前一半金属,在它们准备好的键合态里的 d 电子数少于五个,它们都能向电子提供 d 轨函空穴,直到完成 d^5 构型为止。这一事实和第二定律导出这样结论:如果价电子的平均数是少于 6.5,相应于准备好的电子构型 $d^5s^1p^0$, 则过渡金属合金将具有 bcc 结构。以此为基础,我们预测了 Re, Os, Ir, Pt 等金属在钨的 bcc 金相中的最大溶解度,其摩尔分数相应于每个原子为 6.5 个价电子。在表 12.3 中给出所预测的和观测到的摩尔百分数。虽然它们的吻合是极不完美的,但它表明,用 Engel-Brewer 定律是能够作出定性甚至半定量的预测的。

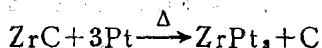
其次说明,应用这个定律可以预测添加少量合金金属对

表12.3 在钨的bcc金相中, 某些金属的最大溶解度
(以摩尔百分数计)

金 属	所预测溶解度	观测到的溶解度
Re	50	35—43
Os	25	10—20
Ir	16.7	10—15
Pt	12.5	4—10

两种晶体结构相对稳定性的影响^[3]。从表12.2我们看到Ti, Zr, Hf不是bcc结构(相应于 d^3s 构型)就是hcp结构(相应于 d^3sp 构型)。向这些金属的右方金属中添加 d 电子多的金属时, 有利于 d 轨函的键合, 从而就稳定了bcc结构。添加不含 d 电子的金属时就稳定了hcp结构, 因为hcp结构受到 d 轨函键合量降低的损害较少。一切现有的实验数据都证实了上述对于这些bcc和hcp结构相对稳定性的熔合效应的预测。

Brewer曾经指出, d 电子少的金属如Zr, Nb, Ta, Hf与 d 电子多的金属如Re, Ru, Rh, Ir, Pt, Au熔合形成非常稳定的合金^[3]。例如, 将铂与ZrC(已知的最稳定碳化物之一)一起加热, 生成ZrPt₃合金和石墨。



“缺电子”和“富电子”过渡金属的这种相互作用, 可以认为是Lewis酸-碱反应的扩展。

Hume-Rothery化合物^[4]

Hume-Rothery很早就认识到在合金组成与结构的关

系方面 s 、 p 价电子平均数的重要性。一大类二元合金相图，例如铜、银与锌族金属或铝族金属的合金相图，呈现出种种不同的相。这些相中的三种称为 Hume-Rothery 化合物，它们的结构可能与一定的电子/原子比值有关。第一种相具有 β -黄铜结构（一种 bcc 结构），相应于 s 、 p 电子/原子的比值为 3:2。这种相的例子是 CuZn , AgCd , Cu_3Al , Cu_3Sn , NiAl 。

（在上述例子和下述例子中，必须认为 Cu 和 Ag 是 $d^{10}s$ 金属，必须认为 Ni 是 d^{10} 金属。）第二种相具有 γ -黄铜结构（一种复合立方结构），相应于 s 、 p 电子/原子的比值为 21:13。这种类型例子有 Cu_5Zn_3 , Ag_5Hg_3 , Cu_9Al_4 , $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_3$, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{11}$ 。第三种相具有 ϵ -黄铜结构（一种 hcp 结构），相应于 s 、 p 电子/原子的比值为 7:4。例如 CuZn_3 , AgCd_3 , Cu_3Sn 。

可见， β -黄铜型合金和 ϵ -黄铜型合金是符合 Engel-Brewer 的 s 、 p 电子与结构相关定律的。然而读者可能怀疑，表面上象是特意地给 Cu, Ag 和 Au 分配一个 s 、 p 电子，可是给过渡元素如 Ni, Pt, Co 和 Fe 完全不分配 s 、 p 电子。这些金属中的每一种金属，在纯净状态时，具有准备好的键合电子组态为 d^5sp^2 , d^6sp^2 , d^7sp^2 或 d^8sp^2 ，相应于 ccp 结构。但是，当在这些金属的任一种中掺入某种金属例如锌（具有准备好键合的组态 $d^{10}sp$ ），充分地稀释，以致使它们可用于键合的 d 轨函数目减到使得激发成为这种受激状态而毫无利益收获时，这些金属的准备好的键合电子组态就拥有较多的已填充 d 轨道。对于这些金属，其极限电子组态是 d^8 , d^9 , d^{10} 和 $d^{10}s$ 。

为了表明这种体系相图的典型复杂性，在图 12.1 中给出 Cu—Zn 的相图。从该图可以看出，在该体系中除了诸 Hume-Rothery 相外，还有许多其它相。

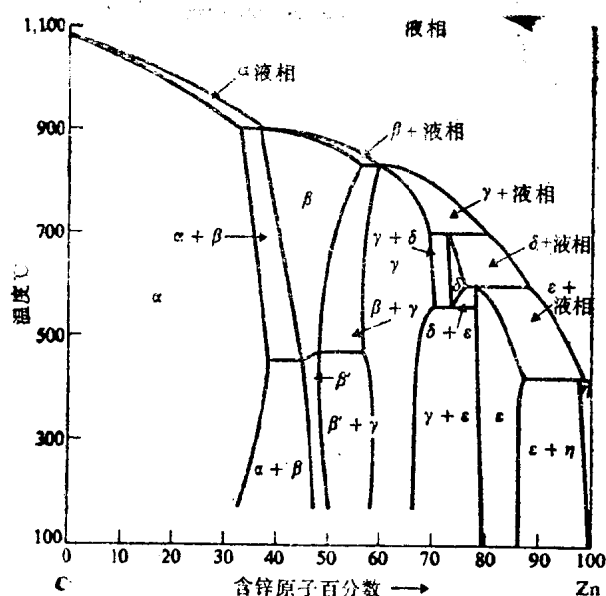


图12.1 Cu—Zn相图(摘自 *L.V. Azaroff, "Introduction to Solids", pp.294—297, McGraw-Hill, New York, 1960*)

能带理论^[5]

导电性

当两个锂原子靠在一起时， $2s$ 原子轨函数能级就分裂成为两个能级，相当于 $2s\sigma$ 成键分子轨函数(MO)和 $2s\sigma^*$ 反键分子轨函数，如图12.2所示。如果六个锂原子靠在一起组成一个