




普通高等教育“十五”国家级规划教材

中级无机化学

唐宗薰 主编



 高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

中级无机化学

唐宗薰 主编

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学/唐宗薰主编. —北京: 高等教育出版社, 2003. 5

ISBN 7-04-011983-8

I. 中… II. 唐… III. 无机化学 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 006259 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010 - 64014048		http://www.hep.com.cn

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京人卫印刷厂

开 本	787×960 1/16	版 次	2003 年 5 月第 1 版
印 张	40.5	印 次	2003 年 5 月第 1 次印刷
字 数	770 000	定 价	42.20 元
插 页	1		

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

序

为适应我国教育体系的深刻改革,无机化学将分段设置。唐宗薰教授在多年的教学实践中,经过长时间的锤炼和升华后,适时地编写了这本《中级无机化学》教材。纵观全书,我认为作者自始至终在深度和广度上,在知识层次和编写方法上都认真地把握住了“中级”这个位置。这是一本内容丰富,很有特色,符合教改方向的教材。

首先,中级无机化学这门课程面对的是学过无机化学(也称普通化学)、分析化学、物理化学和结构化学的高年级学生,因此有必要也有可能运用前面所学的理论来解决无机化学的实际问题。教材在理论上有一定深度,使无机化学的元素化学部分摆脱了描述较多、理论偏少的状况,是打破原有模式,将无机化学近代理论与无机化学基本知识相结合的一次很好的尝试。

其次,在教材内容编排上,保持了周期系的系统性。在本书开篇作者就安排了元素周期性和周期反常的内容;在过渡金属通论中总结、比较和归纳了第一过渡金属元素的性质和反应,还专辟章节较系统地介绍了s区元素、p区元素、第二、第三过渡元素以及4f、5f元素化学等;同时又在适当的地方介绍了现代无机化学一些重要领域的研究进展,其中包括无机功能材料化学、金属有机化学、生物无机化学、原子簇合物化学和配位化学等。这些都无疑将使学生一方面在无机化学的基本知识的系统化方面起到梳理和上升作用,同时又会使学生较好地无机化学领域的新成就有较好的了解。这些都有利于学生开阔视野,增加兴趣。

《中级无机化学》即将出版了,在此,我高兴地向唐宗薰教授以及在他领导下的编写组的老师们表示衷心的祝贺。这本书的出版本身是我国高校无机化学教学改革的一种体现,我更相信它的出版会大大促进这一改革的进一步发展。

黄春辉

2003年2月18日
于北大承泽园

前 言

20世纪40年代以来,无机化学进入了一个迅猛复兴并飞跃发展的时期。具有特殊性能和结构的新型无机化合物大量涌现,新的知识、新的发展领域层出不穷,新的理论研究在大踏步前进。而大学化学专业本科的无机化学教学,在一年级一次完成式的传统模式依然存在,显得苍老、缺乏活力而不适应。传统的大一无机化学课程,基本上是在中学数理化基础之上。它分为两大块:前一块普通化学原理既是为基础元素化学的学习做好理论准备,又是为其他后续化学课程起先导作用;后一块基础元素化学是依元素周期系对元素及其化合物的性质进行介绍。但由于数、理及化学理论知识的局限性,要从结构化学、化学热力学及动力学等理论结合上对无机化学的问题进行深入阐述显然是不可能的,因此无机化学的教学显得不足。一些学校则在化学系四年级开设无机化学专题来补充,但挂一漏万。所以化学专业本科生的无机化学知识水平仍得不到根本提高。近些年来,为了解决这个矛盾,适应突飞猛进发展的形势需要,无机化学教学也开始发生了很大的变化。打破旧传统,代之以无机化学分段设置课程的结构改革,《中级无机化学》就是在这样的形势下诞生了。在教学内容上,《中级无机化学》系统介绍现代无机化学所涉及的新理论、新领域、新知识和无机新型化合物,在教学方法上突出结构化学、配位化学及热力学等基础理论在无机化学中的应用。这既是化学专业本科生对现代无机化学知识水平要求的需要,又是初级无机化学和高等无机化学两个层次之间建立相应衔接的必然趋势。

《中级无机化学》面对的是学完了大一无机化学及后续分析化学、有机化学、物理化学和结构化学等基础课的高年级学生,其目标应该是要尽量运用这些先行课所学的理论知识来解决无机化学的问题,它在理论深度上应有一定的高度,因此,《中级无机化学》应该包括有一定分量的近代无机化学理论的内容。我们在有关章节介绍了分子的对称性和群的知识、多原子分子的分子轨道法处理,这就为处理一些复杂配合物准备了充分的条件。在结构化学中已安排有配位场理论的内容,我们在本书中除作适当扩展外,主要是应用配位场理论去处理无机化学中的实际问题。过渡金属离子及其配合物的丰富颜色是过渡元素的显著特

征,而电子光谱的理论又是配位场理论最重要的应用,因此在有关章节特别安排了光谱选律、Orgel图和 $T-S$ 图的介绍及无机物光谱的指派。热力学在无机化学上的应用则贯穿于本书的始终,引导学生将宏观的热力学数据与微观的结构因素联系起来。通过晶格能的计算、玻恩-哈伯热化学循环的设计、计算化合物的标准生成焓来预测和判断化合物的稳定性,用交换能来解释过渡元素的特殊价层电子构型,用对水化能的能量分解得出静电作用是水化能的主要能量贡献项,从而说明 Cu^{2+} 在水溶液中比 Cu^+ 更加稳定的原因等。这样做的结果,不仅使学生能加深对无机物性质的认识,而且也能使学生加深对结构化学、物理化学课程中学过的原理的理解。

同时,我们也认为,元素化学应该是无机化学的主体。搞好元素和化合物的教学应该是中级无机化学义不容辞的责任。我们在较深入讨论一些理论问题的同时,也充分重视了元素及其化合物性质的介绍。作为本书的开篇安排了元素周期性和周期反常现象的内容,它既是对大一无机化学课程中的元素化学的小结,又起到了承前启后的作用。我们除了在过渡金属通论中总结、比较和归纳了第一过渡金属元素的性质和反应外,还专辟章节较系统地介绍 s 区元素, p 区元素,第二、第三过渡系元素, $4f$ 和 $5f$ 元素,硼烷及其衍生物的化学以及元素的生物学效应、重金属元素的生物毒性和解毒等。这样,若将《中级无机化学》同大一《无机化学》的内容联系到一起,我们便在无机化学中较为系统地讨论了周期表中所有各周期的各族元素。

我们还认为,作为 21 世纪的本科大学生,应该对无机化学的新成就、新发展有所了解。为此,本书注意介绍无机化学中的一些新知识和新领域,如广义酸碱定义、溶剂化学、软硬酸碱理论、“超酸和魔酸”、无机晶体结构、快离子导体及其他一些无机功能材料、金属羰基化合物、 π -酸配体配合物、 π -配体配合物、夹心配合物、有机金属化合物、金属-金属多重键及金属原子簇化合物、冠醚配合物等等。通过对这些知识的介绍,可以开阔学生的视野,增加学生学习无机化学的兴趣。

本书将化学热力学、化学动力学和结构理论等密切结合来论述元素化学,得到了较好的体现;其次,仍然以元素周期系为框架来建立课程体系,体现了无机化学的系统性、整体性和连贯性;第三,对现代无机化学的热点问题都给予了足够的注视;第四,体现了化学是一个整体,各个化学学科分支是互相融合、互相渗透的。

无机化学、中级无机化学和高等无机化学是同一学科的三个不同层次的课程,它们既有密切的联系,同时又有明显的区别。《中级无机化学》是介于《无机化学》与《高等无机化学》之间的一门中级水平的无机化学教材,在深度和广度上,在知识的层次上始终保持在“中等”的水平上。

本书除适应理、工科化学专业高年级学生作为中级无机化学课程教材之外,也适应于高等师范院校化学系无机化学选课和大学后教育的参考教材,对其他化学科研工作者和对无机化学感兴趣的同志也有一定的参考作用。

本书的初稿系西北大学化学系的讲义。从初稿至今,经历的时间较长,在此期间有不少同志审阅过其中的部分章节,用过讲义的老师 and 历届学生都提出过宝贵意见。课程组的同志更是付出了大量艰辛的劳动。编者谨向他们表示衷心的感谢。

参加本次讨论、修改、重新编写的有张逢星、赵建社、蔡少华、胡道道、胡满成、李璐、郝志峰、王文亮、崔斌、李亚红、王建民、房喻、朱亚仙和李淑妮等同志。由唐宗薰同志负责进行全书的策划、修改和定稿工作。

感谢教育部高等教育司创建名牌课程项目的资助。感谢西北大学教务处和化学系的领导及老师和同学们的支持和帮助。

西安武装警察技术学院马泰儒教授和吉林大学宋天佑教授对本书的编写提出了许多有益的建议。在编写过程中还得到了高等教育出版社朱仁编审的热情鼓励、支持和帮助。对此向他们表示衷心的感谢。

在本书的编写过程中,参考了国内外出版的一些教材、著作和论文,并从中得到了启发和教益。编者谨向它们的作者表示感谢。

尽管我们做了一些努力,但限于编者水平,错误和不当之处在所难免,恳切地期望专家和同行以及使用本书的教师和同学们提出宝贵意见,以便在有机会再版时,得以更正。

编 者

2002年8月于西北大学

目 录

第 1 章 原子、分子及元素周期性	1
1.1 原子结构理论概述	1
1.1.1 类氢原子 Schrödinger 方程的解	1
1.1.2 多电子原子 Schrödinger 方程的解	2
1.2 原子参数与元素周期性	8
1.2.1 电离能	8
1.2.2 电子亲和能	10
1.2.3 原子半径	11
1.2.4 电负性	15
1.3 共价键理论概述	18
1.3.1 H ₂ 分子的分子轨道法处理	19
1.3.2 H ₂ 的价键法处理	21
1.3.3 价键理论和分子轨道理论要点	22
1.4 键参数与分子构型	26
1.4.1 键参数	26
1.4.2 分子立体构型的确定	31
1.5 分子对称性与点群	36
1.5.1 对称操作和对称元素	36
1.5.2 对称群	38
1.6 单质的性质及其周期性递变规律	46
1.6.1 单质的结构和聚集态	46
1.6.2 单质的物理性质	47
1.6.3 单质的化学性质	48
1.7 主族元素化合物的周期性性质	50
1.7.1 分子型氢化物	50
1.7.2 氟化物	51
1.7.3 氧化物及其水合物	55
1.7.4 无机含氧酸盐的溶解性和热稳定性	59

1.8 周期反常现象	64
1.8.1 氢和第二周期元素的反常性质	64
1.8.2 过渡后 p 区元素的不规则性	66
1.8.3 第六周期重过渡元素的不规则性	70
1.8.4 第二周期性和原子模型的松紧规律	70
习题	75
第 2 章 酸碱和溶剂化学	76
2.1 酸碱理论	76
2.1.1 早期的酸碱概念	76
2.1.2 水 - 离子理论	77
2.1.3 质子理论	77
2.1.4 溶剂体系理论	78
2.1.5 Lewis 酸碱电子理论	79
2.1.6 正负离子理论	79
2.1.7 Lux 酸碱理论	80
2.2 质子酸的酸性与周期性	81
2.2.1 质子酸的酸性	81
2.2.2 质子酸的强度	81
2.2.3 质子酸酸度变化的周期性趋势	91
2.3 Lewis 酸与 Lewis 碱	93
2.3.1 Lewis 酸、碱的实例	93
2.3.2 Lewis 酸碱反应	95
2.3.3 Lewis 酸碱的热力学标度	96
2.4 软硬酸碱	98
2.4.1 软硬酸碱的分类	98
2.4.2 软硬酸碱原理的应用	99
2.4.3 软硬酸碱基本理论	100
2.5 非水溶液体系	101
2.5.1 非水质子溶剂	101
2.5.2 非质子溶剂	104
2.5.3 超酸和魔酸	106
习题	107
第 3 章 无机化合物的制备和表征	109
3.1 无机化合物的制备方法	109
3.1.1 高温无机合成	109
3.1.2 低温合成	114
3.1.3 高压合成	115

3.1.4	水热合成	116
3.1.5	无水无氧合成	118
3.1.6	电化学无机合成	121
3.1.7	等离子体合成	122
3.2	无机分离技术	123
3.2.1	溶剂萃取法	123
3.2.2	离子交换分离	127
3.2.3	膜法分离技术	130
3.3	表征技术	133
3.3.1	X射线衍射法	133
3.3.2	紫外-可见分光光度法	134
3.3.3	红外光谱	135
3.3.4	核磁共振谱	137
3.3.5	电子顺磁共振	140
3.3.6	X射线光电子能谱	142
3.3.7	热分析技术	143
	习题	144
第4章	无机材料化学	146
4.1	离子晶体结构的 Pauling 规则	146
4.2	晶体中的缺陷	150
4.2.1	热缺陷	150
4.2.2	杂质点缺陷	151
4.2.3	非化学整比离子化合物中的杂质缺陷	153
4.2.4	伴随电子、空穴的点缺陷	154
4.3	陶瓷新材料	156
4.3.1	陶瓷材料与制陶新工艺	156
4.3.2	超导陶瓷材料	157
4.3.3	快离子导体陶瓷材料	160
4.3.4	压电晶体材料	162
4.4	发光材料和磁性材料	164
4.4.1	荧光和磷光	164
4.4.2	激光材料	166
4.4.3	磁性材料	168
4.5	纳米材料	170
4.5.1	纳米材料特征	170
4.5.2	纳米粒子的制备	172
4.5.3	纳米材料的应用	173

4.6 薄膜和非晶态固体	173
4.6.1 薄膜	173
4.6.2 非晶态固体	176
习题	180
第5章 氢 s 区元素	182
5.1 氢及其化合物	182
5.1.1 正氢和仲氢	183
5.1.2 氢的成键特性	183
5.1.3 氢的化学性质	184
5.1.4 氢的化合物	185
5.1.5 氢键	187
5.2 锂及铍的化学	189
5.2.1 锂的特性及锂镁相似性	190
5.2.2 铍的特征及铍铝相似性	190
5.3 氢合电子及电子化合物	192
5.4 碱金属阴离子	194
5.5 离子化合物的热力学	195
5.5.1 气相离子键形成的热力学	195
5.5.2 晶体中离子键形成的热力学	196
5.6 二元化合物	202
5.6.1 氧化物、倍半氧化物	202
5.6.2 富金属氧化物	204
5.6.3 碱土金属氧化物	205
5.6.4 碱金属及碱土金属的氢氧化物	205
5.6.5 卤化物	206
5.6.6 碳化物	208
5.7 碱金属、碱土金属的配合物	210
5.7.1 碱金属、碱土金属的普通配合物	210
5.7.2 碱金属、碱土金属的大环多元醚配合物	213
5.8 碱金属、碱土金属的有机金属化合物	217
5.8.1 有机金属化合物的概念及分类	217
5.8.2 主族元素有机金属化合物的合成方法	219
5.8.3 碱金属的有机金属化合物	219
5.8.4 碱土金属的有机金属化合物	220
习题	221
第6章 p 区元素	222
6.1 p 区元素的二元化合物	222

6.1.1 氧的化合物	222
6.1.2 碳化物和氮化物	226
6.1.3 磷化物、硅化物和硼化物	230
6.1.4 硫化物	233
6.2 卤素元素化合物	237
6.2.1 互卤化物、卤氧化物	237
6.2.2 含卤配合物与多卤化物	240
6.2.3 氟化物	243
6.2.4 类卤素和类卤化物	247
6.3 稀有气体元素化学	251
6.3.1 稀有气体化合物的制备与反应	251
6.3.2 稀有气体化合物的结构及成键	256
6.4 无机高分子	258
6.4.1 无机高分子物质概述	258
6.4.2 链状无机高分子物质	261
6.4.3 无机环状化合物——环硼氮烷及其衍生物	266
6.4.4 无机笼状化合物	267
6.5 有机金属化合物	293
6.5.1 B和Al的有机金属化合物	293
6.5.2 其他ⅢA和ⅣA族元素的有机金属化合物	293
习题	296
第7章 d区元素(Ⅰ)——配位化合物	299
7.1 配合物的几何构型	299
7.1.1 低配位化合物	300
7.1.2 高配位化合物	306
7.1.3 立体化学非刚性和流变分子	308
7.2 配合物的异构现象	311
7.2.1 几何异构现象	311
7.2.2 旋光异构现象	314
7.2.3 其他异构现象	316
7.3 过渡元素的配合物的成键理论	319
7.3.1 晶体场理论和配位场理论	319
7.3.2 分子轨道理论	333
7.3.3 晶体场理论、配位场理论及分子轨道理论比较	338
7.3.4 配合物几何构型的理论预测——角重叠模型简介	338
7.4 过渡金属化合物的电子光谱	345
7.4.1 电子吸收光谱	345

7.4.2	配位体光谱	346
7.4.3	配位场光谱	347
7.4.4	电荷迁移光谱	358
7.5	过渡元素的磁性	359
7.5.1	磁性分类	359
7.5.2	磁矩的计算	360
7.5.3	磁矩的实验确定	365
7.6	配位化合物的反应	366
7.6.1	配体取代反应	366
7.6.2	电子转移反应	384
	习题	390
第 8 章	d 区元素(Ⅱ)——元素化学	394
8.1	d 区元素通论	394
8.1.1	d 轨道的特性与电子构型	394
8.1.2	d 区金属单质提取的热力学依据	397
8.1.3	d 区元素的氧化态及其稳定性	401
8.1.4	d 区元素氧化还原反应的热力学	406
8.2	轻过渡系元素	410
8.2.1	锰	410
8.2.2	锰前 d 区元素	413
8.2.3	锰后 d 区元素	414
8.3	d 区重元素	423
8.3.1	d 区重元素的特点	423
8.3.2	ⅣB~ⅥB 族 d 区重元素	427
8.3.3	铂系金属	435
8.3.4	ⅠB、ⅡB 族重金属元素	437
	习题	443
第 9 章	d 区元素(Ⅲ)——有机金属化合物和簇合物	446
9.1	16 电子和 18 电子规则	446
9.2	过渡元素羰基化合物	448
9.2.1	CO 的性质	448
9.2.2	羰基化合物的合成	450
9.2.3	羰基化合物的性质与反应	452
9.2.4	羰基化合物的结构	454
9.3	过渡金属类羰基配合物	458
9.3.1	亚硝酰基配合物	458
9.3.2	分子氮配合物	460

9.4 烷基配合物	463
9.5 不饱和链烃配合物	465
9.5.1 链烯烃配合物	465
9.5.2 炔烃配合物	468
9.6 金属环多烯化合物	472
9.6.1 茂夹心型化合物	472
9.6.2 苯夹心型化合物	479
9.6.3 环辛四烯夹心型化合物	481
9.7 过渡金属簇合物	482
9.7.1 金属-金属键	482
9.7.2 金属原子簇的结构规则	485
9.7.3 过渡金属羰基簇合物	487
9.7.4 过渡金属的卤素簇	492
9.7.5 过渡金属簇合物的合成和反应	494
9.8 应用金属有机化合物和簇合物的一些催化反应	497
9.8.1 过渡金属有机化合物的催化反应	497
9.8.2 金属羰基化合物的催化反应	499
9.8.3 金属原子簇的催化反应	501
习题	502
第 10 章 f 区元素	504
10.1 概论	504
10.1.1 稀土元素的物理和化学性质	504
10.1.2 稀土元素的分组	506
10.1.3 稀土元素在自然界中的存在和分布	506
10.1.4 稀土元素的用途	507
10.2 电子结构及镧系收缩	508
10.2.1 镧系元素的价电子层结构	508
10.2.2 镧系收缩	510
10.3 镧系元素的重要化合物	512
10.3.1 氧化态	512
10.3.2 氢氧化物和氧化物	514
10.3.3 氢化物	515
10.3.4 镧系盐	516
10.3.5 其他稀土化合物	522
10.4 镧系元素的光谱和磁性	523
10.4.1 镧系元素的光谱	523
10.4.2 镧系元素的磁性	528

10.5	镧系元素的配位化合物	530
10.5.1	f轨道在对称配位场中的分裂	530
10.5.2	镧系元素配合物的特点	532
10.5.3	镧系元素配合物的热力学性质	533
10.5.4	镧系元素的主要配合物	536
10.6	稀土金属的提炼	539
10.6.1	精矿的分解	539
10.6.2	稀土元素的分离和净化	540
10.6.3	稀土金属的制备	543
10.7	锕系理论	544
10.7.1	锕系的电子组态和氧化态	544
10.7.2	锕系元素的性质	545
10.7.3	锕系元素的存在和制备	547
10.8	锕系元素的重要化合物	547
10.8.1	钍及钍的化合物	547
10.8.2	铀及铀的化合物	549
10.8.3	镎、钚、镅的化合物	552
10.8.4	超镅元素	552
10.8.5	有机锕系金属化合物	553
	习题	554
第 11 章	无机元素的生物学效应	556
11.1	引言	556
11.2	生物分子	556
11.2.1	氨基酸、肽和蛋白质	557
11.2.2	酶、金属酶和金属激活酶	559
11.2.3	核酸及其相关化合物	560
11.3	细胞	561
11.4	生物元素	561
11.5	无机元素的生物学效应	565
11.5.1	金属元素的生物学作用特点	565
11.5.2	主族元素的生物学效应	568
11.5.3	d区过渡元素的生物学效应	573
11.5.4	稀土元素的生物学效应	581
11.6	重金属元素的生物毒性	583
	习题	587
第 12 章	放射性和核化学	589
12.1	放射性衰变过程——自发核反应	589

12.1.1	基本粒子	589
12.1.2	放射性射线	591
12.1.3	放射性衰变系	593
12.1.4	放射性的检测	594
12.1.5	辐射伤害和防护	595
12.2	诱导核反应	596
12.2.1	诱导核反应	596
12.2.2	合成核素	596
12.3	放射性衰变动力学	597
12.3.1	衰变速率和半衰期	597
12.3.2	反应级数	599
12.4	放射性衰变类型的预测	600
12.4.1	中子和质子的稳定比例	600
12.4.2	核的奇偶性	601
12.4.3	神奇数字	602
12.5	核的稳定性与结合能	603
12.5.1	核的性质	603
12.5.2	质量亏损和核结合能	604
12.6	核裂变与核聚变	605
12.6.1	核裂变	605
12.6.2	核聚变	607
12.7	放射性核素的应用	608
12.7.1	医疗上的应用	608
12.7.2	反应机理和化学结构的研究	608
12.7.3	分析测试	609
12.7.4	工业用途	609
12.7.5	考古学鉴定	609
12.8	超重元素的合成	610
12.8.1	超重元素稳定存在的可能性	610
12.8.2	超重元素合成的艰巨性	612
	习题	613
	参考书目及重要文献	616
	主题索引	621
	元素周期表	

第 1 章 原子、分子 及元素周期性

现代原子、分子结构理论均建立在量子力学基础上,结构理论的核心内容源自微观粒子波动方程的求解结果或其结果的简化、修正和推广。量子力学处理微观体系的一般步骤是:① 根据体系的物理条件,写出其 Hamilton 算符,建立体系的 Schrödinger 方程;② 求解 Schrödinger 方程。除类氢原子外,多电子体系的波动方程是无法得到精确解的,但可以根据不同的体系建立不同的物理模型,发展相应的求解方法;③ 对求解所得的本征函数 ψ 及本征值 E 进行讨论,由此了解体系的性质。原子轨道、分子轨道、能级等一些现代结构理论中最基本的概念就是在求解 Schrödinger 方程的基础上发展演变而来的。本章在简要概述原子、分子的 Schrödinger 方程的求解思路和主要结果的基础上,对原子结构参数及元素周期性规律做较详尽的介绍和讨论。

1.1 原子结构理论概述

1.1.1 类氢原子 Schrödinger 方程的解

对单电子体系, Schrödinger 方程为:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi \quad (1.1)$$

使用分离变数法求解该微分方程可以得到本征值 E (即体系中电子的能量) 和本征函数 ψ_{nlm} :