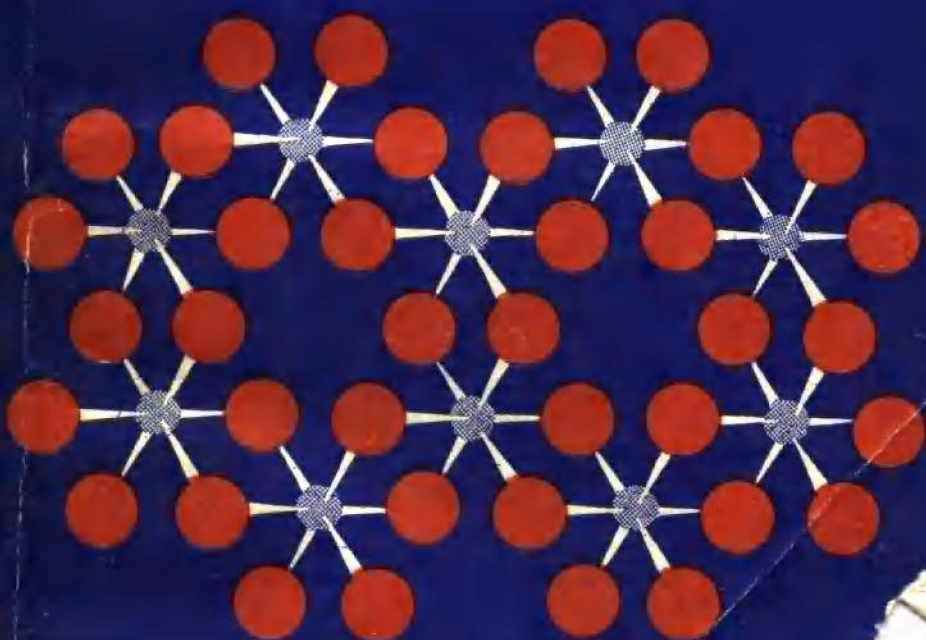


[美] J. J. 拉戈斯基 著

# 现代无机化学

上册



孟祥胜 许炳安 译 柯家骏 校

高等教育出版社

501179/02

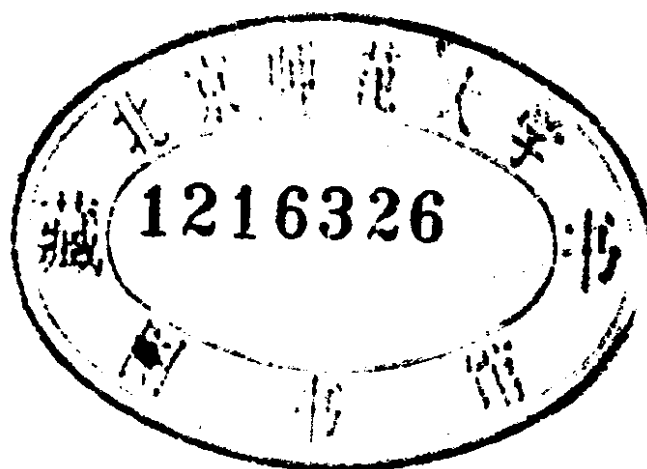
# 现代无机化学

上册

[美] J. J. 拉戈斯基 著

孟祥胜 许炳安 译

柯家骏 校



高等教育出版社

## 内 容 简 介

本书是 J. J. LAGOWSKI 著 MODERN INORGANIC CHEMISTRY (1973年版)的中译本。

全书共十九章,中译本分上下两册出版。上册从第一章到第十一章,前四章讲述原子结构,晶体结构,共价键,分子轨道法等理论;后七章开始对周期元素作了全面概述,以后按族分类讲述氢,碱金属,碱土金属,III到IV族元素。由于讲述元素性质的需要,其中另列一章讲述了共价氢化物的溶剂性质。下册从第十二章到第十九章,讲述V到0族元素,过渡金属元素及其配位化合物的性质,最后一章是过渡金属元素的有机衍生物。分子轨道、晶体场等理论,在下册里穿插讲述,以提高讲授配位体的理论水平。

中译本可供理工科化学系高年级学生、研究生、教师以及化学、化学工程技术人员参考。

J. J. LAGOWSKI

MODERN INORGANIC CHEMISTRY

Copyright © 1973 by MARCEL DEKKER, INC.

## 现代无机化学

上 册

【美】J. J. 拉戈斯基 著

孟祥胜 许炳安 译

柯家骏 校

\*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

四川新华印刷厂印装

\*

开本850×1168 1/32 印张13.125 字数317,000

1982年8月第1版 1984年3月第1次印刷

印数00,001—11,800

书号 13010·0779

定价 2.00 元

## 译者的话

原书作者拉戈斯基 1952 年毕业于美国伊里诺大学,曾在密执安大学和哈佛大学获得理学博士学位,现任德克萨斯大学的化学教授,美国化学学会、英国化学学会、美国科学发展促进协会的会员。作者主要从事非水溶剂(特别是液氨)中的平衡以及有机金属化合物的研究。《现代无机化学》是作者根据美国一些大学的规定,为使大学高年级学生或一年级研究生得到现代无机化学的基本知识所写的教材。原书内容丰富,系统,结构严谨,逻辑性强,是近年来无机化学领域里出版的比较好的教科书。作者把实验、结构和理论有机地联系在一起,深入浅出地阐明了物质的微观结构和化学键的本质,有助于读者理解结构与性能、化学反应和反应机理之间的关系。此外,还用相当篇幅叙述了金属有机化合物。全书共分十九章,各章后面都附有许多现代的参考文献、辅助读物和习题,读者可以通过这些习题的练习,加深理解基本概念,掌握基础理论,从而在参考文献的引导下,对兴趣大的任何特殊课题进行研究。由于有以上特点,从而使本书具有现代的风格。

为了满足当前我国化学教育事业迅速发展的需要,我们译出了这本《现代无机化学》一书,希望能够对我国的高等教育和科学研究起到一些效益。本书不仅有广泛的内容,而且有相当的理论深度,可作为我国大学化学系高年级学生或一年级研究生的教学用书,对所有化学系教师也是一本很好的教学参考书,对具有基础无机化学、有机化学、物理化学和物质结构知识的化学、化工科技人员也有相当的参考价值。

由于译者学识水平有限, 难免存在一些不妥之处, 希望读者批评指正。

孟祥胜 许炳安

北京 中国科学院计算所技术究研

1979 年 12 月

## 序 言

近年来,无机化学的研究同整个化学学科的早期发展相比较,已经达到了令人关注的地步。这主要是由于大量的有关合成、分离和结构测定方面的理论和实验技术同时发展的缘故。因此,在过去的二十年内,经典无机化学在这些方面积累了大量资料。同时,含有金属-碳键的化合物也受到了无机化学家的广泛注意。这样,今天的无机化学,更确切地说,是一门同周期表第 IV 族第一个元素碳没有什么多大差别的元素化学。本书是根据美国一些大学的规定,计划为高年级学生或一年级研究生而编写的,使他们能够得到现代无机化学的基本知识。

本书的篇幅受两个因素制约:即无机化学的广阔领域和学习无机化学课程通常所能安排的学时。由于这些限制,不得不把有关重点放到一定章节里。但在某些情况下,有些章节的删减是比较随意的。无疑地,除此而外也考虑选入其他内容。为了力图弥补这些限制条件所造成的某些不足,各章都列出了一部分可供选择的参考文献。此外,还列出了一些内容更广泛的辅助参考文献——通常是一些评述性文章。通过这些措施,希望能够补救由于以上限制而使某些读者所看到的本书不足之处。

因为实验和理论是密切相关的,所以一本教科书是可以采用几种逻辑方法来编写的。我个人是倾向于把化学理论与实验分开来编写的,因为不用广泛的理论论证也有可能知道实验结果的一致性。换句话说,由大量的实验结果可以得到一些相互关系,而由这些关系所作出的预见,并不会引起实验结果和理论上的混淆。即

使是当前的理论不恰当甚至事实上是不存在的，但是这些实验事实仍是有效的。希望学生对那些构成理论基础的实验结果有个正确的评价。在这方面，为了使学生了解各种理论论证的演变过程，并对当前理论有恰当的评价，本书中引进了一些较陈旧的概念。广义地讲，了解一些理论发展变化(无论这些变化是多么巨大或多么微小)的基础，往往比知道最现代理论的全部细节更为重要。

德克尔(Maurits Dekker)博士在本书起草时提出一些建议，并在本书写作过程中给予鼓励，戈登(Gilbert Gordon)教授阅读了本书全部原稿，并提出许多修改意见，值此谨表谢意。然而，本书中可能还存在一些错误，这完全由我个人负责。最后，需要特别指出的是，我必须对我的夫人金尼(Jeanne)表示感谢，她不仅忍受了和作者一起生活带来的某些困难，而且实际上是作为一个专职读者、语法家、编辑和打字员，给我多方面帮助，没有她经常的鼓励和帮助，写成本书是不可能的。

J. J. 拉戈斯基 (J. J. Lagowski)

于德克萨斯奥斯汀

# 上册目录

译者的话

序言

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <b>第一章 原子及其特性</b> .....  | 1  |
| 1. 原子结构 .....            | 1  |
| 1.1 气体放电 .....           | 1  |
| 1.2 核型原子 .....           | 9  |
| 1.3 玻尔原子和量子论 .....       | 13 |
| 2. 波动力学和原子结构 .....       | 21 |
| 2.1 电子的二象性和薛定谔波动方程 ..... | 21 |
| 2.2 $\Psi$ 的物理意义 .....   | 26 |
| 3. 多电子原子 .....           | 30 |
| 4. 周期性和电子结构 .....        | 37 |
| 5. 元素的周期性质 .....         | 39 |
| 5.1 电离势 .....            | 39 |
| 5.2 原子大小 .....           | 44 |
| 5.3 其他物理性质 .....         | 47 |
| 5.4 化学性质 .....           | 48 |
| 参考文献 .....               | 53 |
| 辅助读物 .....               | 53 |
| 习题 .....                 | 54 |
| <b>第二章 离子化合物</b> .....   | 57 |
| 1. 离子晶体的几何性质 .....       | 57 |
| 1.1 实验结果 .....           | 57 |
| 1.2 晶体结构的理论研究 .....      | 72 |
| 2. 晶体形成过程中的能量问题 .....    | 80 |
| 2.1 实验结果 .....           | 80 |
| 2.2 理论 .....             | 83 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 3. 晶格能计算的应用 .....             | 89         |
| 4. 晶体半径的半理论值 .....            | 91         |
| 5. 离子晶体的性质 .....              | 94         |
| 参考文献 .....                    | 96         |
| 辅助读物 .....                    | 97         |
| 习题 .....                      | 97         |
| <b>第三章 共价化合物: 实验观测</b> .....  | <b>100</b> |
| 1. 共价化合物的几何构型 .....           | 100        |
| 2. 共价半径 .....                 | 108        |
| 3. 键能 .....                   | 112        |
| 参考文献 .....                    | 116        |
| 辅助读物 .....                    | 116        |
| 习题 .....                      | 117        |
| <b>第四章 共价化合物: 共价键理论</b> ..... | <b>118</b> |
| 1. 导言 .....                   | 118        |
| 2. 价键法 .....                  | 121        |
| 2.1 杂化 .....                  | 127        |
| 2.2 键强度的相对顺序 .....            | 135        |
| 3. 分子轨道法 .....                | 137        |
| 3.1 氢分子的分子轨道法处理 .....         | 138        |
| 3.2 其他的同核双原子分子 .....          | 141        |
| 3.3 异核双原子分子 .....             | 146        |
| 4. 分子轨道法和价键法的比较 .....         | 149        |
| 5. 离子性 .....                  | 150        |
| 5.1 概述 .....                  | 150        |
| 5.2 电负性 .....                 | 153        |
| 参考文献 .....                    | 157        |
| 辅助读物 .....                    | 157        |
| 习题 .....                      | 158        |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| <b>第五章 主族元素: 概论</b>   | 161 |
| 1. 第 2 周期元素           | 163 |
| 2. 其他周期的元素            | 165 |
| 辅助读物                  | 169 |
| 习题                    | 170 |
| <b>第六章 氢</b>          | 171 |
| 1. 原子氢                | 171 |
| 2. 分子氢                | 173 |
| 3. 氢的化合物              | 175 |
| 3.1 离子氢化物             | 176 |
| 3.2 类金属氢化物            | 178 |
| 3.3 共价氢化物             | 180 |
| 4. 氢的同位素              | 189 |
| 4.1 特性                | 189 |
| 4.2 制备                | 191 |
| 参考文献                  | 193 |
| 辅助读物                  | 193 |
| 习题                    | 194 |
| <b>第七章 共价氢化物的溶剂性质</b> | 196 |
| 1. 物理性质               | 196 |
| 2. 溶剂性质               | 197 |
| 3. 溶液中的离子平衡           | 202 |
| 4. 溶剂的溶剂化力            | 204 |
| 5. 酸-碱性质              | 206 |
| 5.1 布朗斯太得-劳莱方法        | 206 |
| 5.2 中和                | 208 |
| 5.3 溶剂分解反应            | 210 |
| 6. 二元质子酸的强度           | 211 |
| 7. 含氧酸的相对强度           | 215 |
| 参考文献                  | 219 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 辅助读物·····                 | 220 |
| 习题·····                   | 220 |
| <b>第八章 碱金属</b> ·····      | 223 |
| 1. 元素·····                | 224 |
| 1.1 物理性质·····             | 224 |
| 1.2 在液氨中的溶解度·····         | 225 |
| 1.3 制备·····               | 230 |
| 1.4 化学性质·····             | 232 |
| 2. 元素的化合物·····            | 233 |
| 2.1 有机金属化合物·····          | 234 |
| 2.2 配位性质·····             | 238 |
| 参考文献·····                 | 241 |
| 辅助读物·····                 | 241 |
| 习题·····                   | 242 |
| <b>第九章 碱土金属</b> ·····     | 244 |
| 1. 导言·····                | 244 |
| 2. 元素·····                | 247 |
| 2.1 物理性质·····             | 247 |
| 2.2 在液氨中的溶解度·····         | 247 |
| 2.3 制备·····               | 248 |
| 2.4 化学性质·····             | 250 |
| 3. 元素的化合物·····            | 252 |
| 3.1 有机金属化合物·····          | 253 |
| 3.2 配位性质·····             | 255 |
| 3.3 共价成键·····             | 258 |
| 参考文献·····                 | 264 |
| 辅助读物·····                 | 265 |
| 习题·····                   | 265 |
| <b>第十章 第III主族元素</b> ····· | 267 |
| 1. 导言·····                | 267 |

|                          |            |
|--------------------------|------------|
| 2. 元素 .....              | 268        |
| 2.1 物理性质 .....           | 268        |
| 2.2 制备 .....             | 270        |
| 2.3 化学性质 .....           | 270        |
| 3. 元素的化合物 .....          | 278        |
| 3.1 三卤化硼 .....           | 279        |
| 3.2 低卤化硼 .....           | 285        |
| 3.3 铝、镓、铟和铊的三卤化物 .....   | 290        |
| 3.4 铝、镓、铟和铊的低卤化物 .....   | 295        |
| 3.5 硼-氧化合物 .....         | 296        |
| 3.6 铝、镓、铟和铊的氧衍生物 .....   | 304        |
| 3.7 硼的氮衍生物 .....         | 309        |
| 3.8 铝、镓、铟和铊的氮衍生物 .....   | 317        |
| 3.9 硼的氢化物 .....          | 318        |
| 3.10 其他元素的氢化物 .....      | 331        |
| 3.11 硼的有机衍生物 .....       | 332        |
| 3.12 铝、镓、铟和铊的有机衍生物 ..... | 335        |
| 4. 第III族元素的路易斯酸度 .....   | 338        |
| 参考文献 .....               | 341        |
| 辅助读物 .....               | 346        |
| 习题 .....                 | 348        |
| <b>第十一章 第IV族元素 .....</b> | <b>350</b> |
| 1. 引言 .....              | 350        |
| 2. 元素 .....              | 352        |
| 2.1 物理性质 .....           | 352        |
| 2.2 化学性质 .....           | 356        |
| 3. 元素的化合物 .....          | 361        |
| 3.1 碳 .....              | 361        |
| 3.2 硅、锗、锡和铅 .....        | 375        |
| 4. 配位性质 .....            | 401        |

|           |     |
|-----------|-----|
| 参考文献..... | 403 |
| 辅助读物..... | 406 |
| 习题.....   | 407 |

# 第一章 原子及其特性

原子及其多种特性是化学家所关注的基本问题。因为具有不同性质和特性的多种化合物可用很少几种元素制备出来,同时,有关元素的化学键、元素形成的化合物、这些化合物的结构以及它们的物理和化学性质等问题,有可能从了解原子的性质而得到解释。因此,首先讨论已发现的原子的一些性质是合适的。

## 1. 原子结构

对于(1)气态物质的导电性、(2)放射性、(3)X射线的产生、(4)光谱等问题的研究,使我们获得了关于原子微观结构的知识。这里,我们讲授的目的,并不是详细叙述为得到原子结构现代模型所需的每一个合适的实验、结论和论证,而是扼要地叙述几个关键性实验,以及这些实验为我们了解原子结构所起的作用<sup>①</sup>。

### 1.1 气体放电

**阴极射线** 研究物质的导电性,特别是在加以高电压条件下的低压( $<10^{-4}$  托)气体导电的研究,使我们对物质的组成有了更深刻的了解。图 1.1 是在这些条件下做这个实验所用装置的示意图。当这个装置的放电管中具有高真空时,没有电流通过的回路。然而,一旦电流通过外电路,图中的安培计就会指示出来,这就意味着必有等量的电荷流过放电管。1859 年,普吕克(Plücker)观察

---

① 辅助读物用罗马数字标记,收集在每章后面。

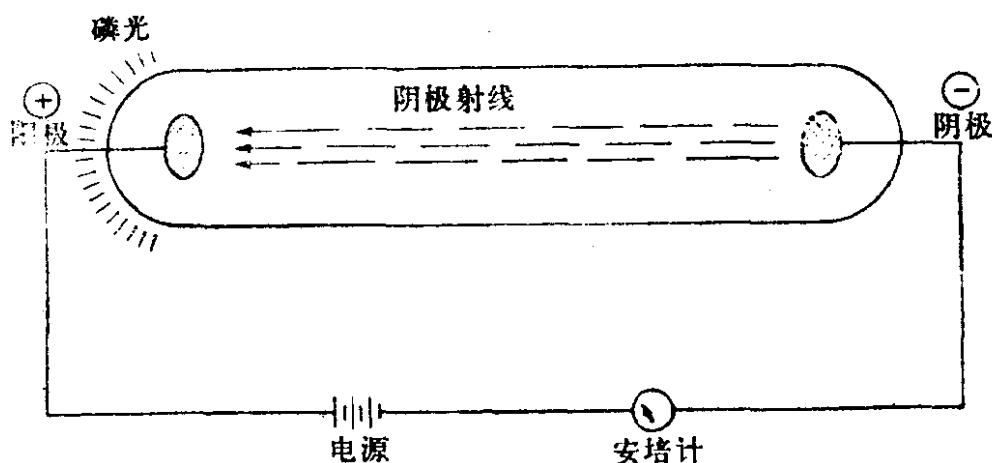


图 1.1 气体放电的装置示意图。当电流在电路中流动时，阳极周围出现磷光

到，只要电路一闭合，放电管阳极端的玻璃上就持续发射出磷光。他认为这种磷光是由阴极放射出的射线（即他所命名的阴极射线）产生的。在玻璃中加入如硫化锌一类的物质，当受到阴极射线照射时，就会发出明亮的辉光。克鲁克斯(Crooks)认为阴极射线确实是粒子，佩兰(Perrin)指出这些粒子带负电荷。

汤姆森(J. J. Thomson) 在一系列出色设想的实验中，解释了阴极射线的基本性质；叙述这些实验中的一个实验，就足以证明他的逻辑推理能力(1)①。图 1.2 是汤姆森用来测定阴极射线荷质比( $q/m$ )的放电管示意图。阴极射线在放电管左边产生，并且它们被加速射向阳极，阳极上有一个孔和阴极在一条直线上。阴极射线射入放电管右边，轰击在远处的涂有硫化锌的屏壁上。放电管还有两个由外电源充电的平行极板（图 1.2 中的  $D$  和  $E$ ）。图 1.2 中的虚线圆表示放电管上下的磁体截面。这样，阴极射线可以受到一个电场和一个磁场的作用，电场与阴极射线通过放电管的路径相垂直，磁场与电场、射线路径相垂直。实验时，用电场来调整已知强度磁场的偏转。磁场能使射线束从  $A$  点沿  $BC$  线偏转，偏转的方向由磁极定向。利用带电极板（ $D$  和  $E$ ）

① 参考文献用阿拉伯数字标记，收集在每章后面。

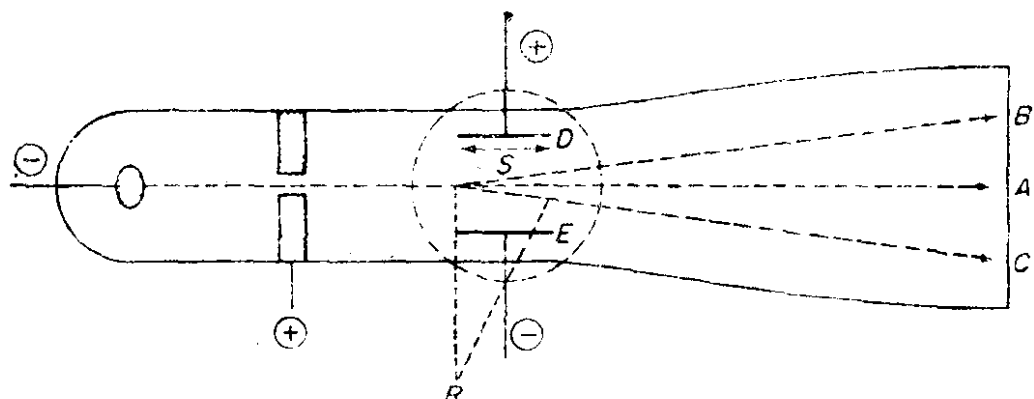


图 1.2 汤姆森用来测定阴极射线荷质比( $q/m$ )的放电管示意图。带电极板  $D$  和  $E$  能产生垂直于阴极射线束的电场。虚线圆表示垂直于纸面的磁体截面位置

产生的适当电场, 可以使射线束回到原来位置。汤姆森应用电场和磁场同运动电荷(电流)间相互作用的定量关系, 证明了在平衡条件下运动电荷的速度  $v$  与磁场  $H$ 、电容器极板的长度  $S$  以及两极板间的电压  $V$  有关:

$$v = V/HS \quad (1)$$

去除电场但保留磁场时, 阴极射线束就偏向  $C$  点。在这种条件下,  $q/m$  由下式决定:

$$\frac{q}{m} = \frac{V}{SH^2R} \quad (2)$$

式中  $R$  为射线束偏转的曲率半径, 可用简单的几何方法由放电管大小和距离  $CA$  求得。由这种方法得到的  $v$  (在阴阳极间给定电压条件下) 和  $q/m$  值与汤姆森用其它几个类型实验得到的值是一致的。这里, 把由阴极射线得到的  $q/m$  值( $2 \times 10^{11}$  库·千克 $^{-1}$ )同电解离子化合物的溶液得到的值进行比较是很有意义的。1833 年, 法拉第(Faraday)已观察到: 在电解实验中, 一定物质离解的质量与通过电路的电量成正比。因此, 对许多化合物来说,  $q/m$  比是已知的; 表 1.1 列出的是所选取的几个值。阴极射线荷质比  $q/m$  同已知离子的相应值比较有力地表明, 前者不是带电荷的原子。阴

表 1.1 由电解实验得到的几种离子的荷质比 ( $q/m$ )

| 离 子              | $q/m$ , 库·千克 <sup>-1</sup> |
|------------------|----------------------------|
| H <sup>+</sup>   | $9.6 \times 10^7$          |
| Cu <sup>2+</sup> | $3.0 \times 10^8$          |
| Ag <sup>+</sup>  | $8.9 \times 10^8$          |
| Cd <sup>2+</sup> | $1.7 \times 10^9$          |
| Fe <sup>3+</sup> | $5.2 \times 10^9$          |

极射线的荷质比  $q/m$  约比已知的最轻离子(H<sup>+</sup>)的荷质比大 2000 倍, 这表明这种粒子或是质量很小或是电荷非常高。因为大多数离子的电荷是氢离子电荷的最小公倍数, 于是, 汤姆森推论, 化学物质和阴极射线荷质比  $q/m$  间的差别主要是由于质量的差别。阴极射线是带负电荷的自由粒子, 早在许多年前, 斯托尼(Stoney)就把这个带负电的独立单位叫做电子。

**阳极射线** 1886 年, 高德斯坦(Goldstein)发现了从阴极发出的, 但却与阴极射线运动方向相反的射线。图 1.3 是高德斯坦放

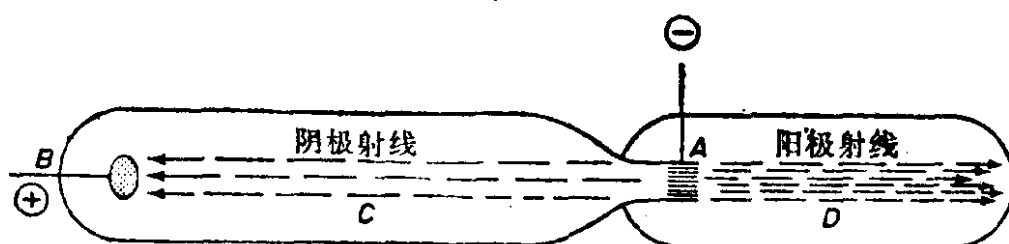


图 1.3 研究极隧(或阳极)射线所设计的放电管示意图。放电管左边是阴极射线管装置。阴极 A 是多孔的。放电管右边是用来研究从阴极放出的阳极射线

电管示意图。放电管内装有一种低压气体, 一个多孔的阴极 A 和一个阳极 B。当把高电压加到两极上, 在阳极周围的玻璃管上可观察到通常的阴极射线效应。此外, 在放电管的另一室 D 中也出现光束。高德斯坦观察到这些光束或阳极射线的颜色由于气体的种类不同而变化, 韦英(Wein)证明了这种射线能被磁场和电场偏