

现代无机化学



HUA
XUE

上册

科学技术文献出版社

现代无机化学

(上册)

[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

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热力学与动力学、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选。

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(上册)

【美】W.L. 乔利
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 13.5印张 283千字

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—111

ISBN7-5023-0861-X/TQ·3

定价: 8.00元

译 者 的 话

近年来,无机化学在理论和实践各个方面都有重大发展,无机化学的内容早已伸展到物理和有机化学、生物学、甚至理论物理范围。对于“什么是无机化学?”这个问题的回答,似乎还只好用那句老话:“无机化学就是无机化学家所关心的那些化学。”因此,国外无机化学教材的新著或改写,不论在内容的取舍、重点的突出、顺序的编排等等方面,都是为适应各自需要或兴趣的,相互间有很大差别,文采风格也迥然不同。我国已译出的几本,各有偏重,也各有千秋。

本书系根据美国加利福尼亚大学化学教授 William L. Jolly 编写的《Modern Inorganic Chemistry》1984 年版本翻译的。原著者以学完一年级普通化学课程并学过有机化学预备课程的学生为对象,以物质结构和键合与反应性能间的关系为基础,考虑学生日后研究和生产工作的要求,论述了当前无机化学中的一些重要课题,例如金属化合物、多面簇化合物、溶剂化电子、多相催化、生物无机等。此外,还注意到启发学生学习热情和培养独立思考工作能力,引导学生关心无机化学的实际应用和新的实验技术的运用,注意到叙述性内容的分量,而未忽略了周期表在无机化学课中的作用。对于这些,原著者做得都比较好。

我国高等院校的无机化学和普通化学各有其基本要求,

是在一年级开设的。由于条件限制，一些重要的无机化学课题是无法讲授或无法深入的，已经出现了开设高等无机化学的呼声。就这本书选材内容和讲述系统来看，大致上是与我国教材衔接的，把这本书作为一年级无机化学教学参考书或作为高等无机化学教材，可能是比较合用的。

原著没有全部使用SI制，令人遗憾。

原著所用人名，仍用英文，没有翻译；所用单位，一仍其旧。原书各页的脚注，参考资料和文献等，均集中在每章习题之后，以清眉目。附录G无机命名法，照原著直译(并附注我国命名规则)，作为参考。原书中索引，均删去。原书中一些明显错误，均已改正并加注说明。

本书翻译工作，是北京化工学院无机化学教研室组织的，其他单位个别同志参加。具体翻译人员姓名，均在每章译文后注明，不再列举。全书初稿均经李琇琳、凌永乐两位初读、再由译者斟酌誊清，最后由李琇琳定稿。参加翻译的同志认真负责极为辛苦，力求信达雅；定稿时如有疏忽遗漏，应由本人负责。虽见仁见智，但错误在所难免，衷心欢迎批评指正。

最后，谨向关心、指导和协助本书翻译出版的同志们表示谢意，由于人数众多，就不一一列出了；并对原著者表示敬意，译本如有未能表达出原著意图之处，尚祈见谅。

李琇琳

1987年4月

序 言

本书的目的是系统讨论现代无机化学的重要现象。所包含的课题是由于它们被认为重要，而不是由于全面了解它们，也不是由于容易讲授它们。例如，书中包含金属化合物、多面簇化合物以及多相催化和其他许多课题，甚至都是无机化学从未系统化的。

假定读者已经学完一年普通化学课程和有机化学预备课程，因此可以认为对热力学、动力学、原子和分子轨道理论、轨道杂化、电负性概念和简单键合理论等基本原理是熟悉的。本书是1976年出版的《无机化学原理》(The Principles of Inorganic Chemistry)一书的扩充和最新修订本。这种扩充使我得以收入较多的“描述性”材料，并能对许多课题作较深入的叙述。讲授者在讲授中完全可以任意选择自己认为重点的课题。

有些基本而且非常重要的课题，如原子的量子理论和Lewis结构，是作为复习和重点而收入的。高级实验技术如光电子谱、Mössbauer谱的数据，是在简短介绍这些技术后因特例需要而列出。在这些情况下，还提供更深的基础知识的参考文献资料。增加了对称性和群论元素一章，把匀相催化和多相催化分为两章。增加了许多新的数据表(热力学数据、电离势、酸度数据、结构数据等等)。增加了无机命名讨论作为附录。我相信这本教科书包括了现代无机化学的

所有重要方面。虽然大量描述性材料是按课题组织的，而不是按周期表的排列，但是读者通过索引(译本删去——译者)还易于找到它们。

很多化学系毕业生对化学的应用只具有模糊的概念。所以我心安理得地时常描述无机化学体系的实际应用(以及可能应用)。重要的是要使学生认识到本书中所描述的化学大部分和他们日常生活密切相关，而且要使学生们认识到他们很快要利用无机化学去解决重要问题。

我希望这本教科书给出无机化学是生动而迷人的领域的印象(即使是失败的)。由于有这种想法，我挑选了一些解说性的例题，考虑到它们不寻常的或奇异的特征，认为它们是新领域的代表。沉闷无味的数据总是可以从各种手册或摘要中查得到的。

每章末尾都备有习题，这些习题的答案有半数左右在附录G中给出。习题范围从易到难(难的标有星号)，认真要求掌握主题的学生均应努力完成。

我非常感谢 George Brubaker、James Espenson、Craig Hill、Andrew Streitwieser, Jr. 和 Paul M. Treichel, Jr.，他们对本书早期原稿提出有益批评。我还要感谢 Lawrence F. Dahl 允许采用他的 $\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{12}\text{H}_2^{2-}$ 簇的插图作为本书封面设计

William L. Jolly

元素周期表

碱土金属																	
1A	2A	过渡金属														货币金属	
1	2	VIII														1B	2B
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Kr	Xe
22.990	9.012	10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.183	22.990	24.312	26.982	28.086	30.974	32.064	35.453	39.948	83.80	131.30
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
39.102	40.08	44.956	47.90	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.904	83.80
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.102	40.08	44.956	47.90	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.904	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.47	87.62	88.905	91.22	92.906	95.94	(99)	101.07	102.905	106.4	107.868	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.904	131.30
132.905	137.34	138.91	178.49	180.948	183.85	186.2	190.2	192.2	195.09	196.967	200.59	204.37	207.19	208.980	(210)	(210)	(222)
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
(223)	(226)	(227)	(237)	(260)	(263)	(265)	(267)	(268)	(269)	(270)	(271)	(272)	(273)	(274)	(275)	(276)	(277)
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													
87	88	89	104	105	106												
铂系金属																	
镧系金属																	
140.12	140.907	144.24	(147)	150.35	151.96	157.25	158.924	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.97				
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
232.037	(231)	238.03	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(249)	(254)	(253)	(256)	(253)	(257)				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				

原子序数

卤素

惰性气体

目 录

序言.....	VI
第1章 原子的电子构型和周期表.....	1
量子数.....	1
氢原子的轨函形状和能量.....	3
原子和离子的电子构型.....	13
周期表.....	18
电离势的趋势.....	20
原子大小的趋势.....	31
习题.....	32
参考文献和注释.....	34
第2章 群论的对称性和元素.....	36
对称操作和对称元素.....	37
点群.....	40
特征标表和不可约表示.....	44
可约表示.....	56
习题.....	60
参考文献和注释.....	61
第3章 共价键合.....	63
Lewis 八隅体理论.....	63
等电子原理.....	71
键长.....	75

键强.....	82
离解能 (82) 键能 (85) 力常数 (91)	
键极性.....	93
偶极矩(95)核磁共振(97)核四级共振(99) Mössbauer 波谱学(100) X-射线光电子波谱学(101)电负性(103)	
分子拓扑学的预测.....	110
价层电子互斥.....	111
总配位数 2(112)总配位数 3(114)总配位数4(116)总配位数 5(119)总配位数6(125)总配位数7(127)一项说明(129)	
基于键旋转的构象异构.....	129
习题.....	133
参考文献和注释.....	136
第4章 分子轨函理论	143
简单LCAO理论.....	143
稳定分子轨函的标准.....	151
σ 、 π 和 δ 分子轨函.....	153
双原子分子.....	155
电子密度等值线图.....	158
对称性和多原子分子.....	167
杂化.....	174
Walsh图.....	179
周期表第二周期以外的 π 键合.....	182
简单 Hückel 理论.....	185
超共轭效应.....	190
计算.....	193
广义Hückel理论(193) 自洽场方法 (200)	

习题	205
参考文献和注释	207
第5章 气相反应的动力学和机理	213
氢和卤素的反应	213
轨函对称效应	220
爆炸	223
习题	228
参考文献和注释	229
第6章 氢的化合物	231
氢化物的分类	231
盐型氢化物(231)金属氢化物(233)用金属氢化物储氢(234)过渡金属氢化物的配合物(237)非金属氢化物(239)	
氢负离子和氢正离子(质子)的特性	241
习题	245
参考文献和注释	245
第7章 酸碱反应	246
气相质子亲合性	246
阴离子的质子亲合性(246)	
质子酸的水溶液酸性	255
二元氢化物(255)含氧酸(羟基酸)(258)过渡金属羰基氢化物(262)	
氢键合	264
质子传递反应的动力学	276
水溶液酸的电离焓	279
一些特殊的水溶液酸	281
在质子溶剂中的酸和碱	284

在质子惰性溶剂中的酸和碱.....	291
Lewis 酸-碱理论	294
习题.....	302
参考文献和注释.....	305
第8章 水溶液氧化-还原化学的一些热力学和动力	
学问题	309
热力学数据的应用.....	309
还原电位(312) 电位表的应用(313) 电位对pH的依赖性(317)	
还原-电位图(319)	
含氧阴离子反应的机理.....	332
Landolt时钟反应(337)	
习题.....	338
参考文献和注释.....	340
第9章 溶剂化电子	342
水合电子.....	342
金属-氨溶液	348
物理特征(348) 反应 (352) 动力学(354)	
碱-金属阴离子	355
习题.....	358
参考文献和注释.....	359
第10章 硼氢化物和它们的衍生物	361
合成.....	361
硼氢化物的合成(362) 硼烷阴离子的合成(364) 碳硼烷的	
合成(365)	
结构和键合.....	366
三中心键合(366) 簇化合物的分子轨函理论(372)	

金属碳硼烷和金属硼烷.....	373
其他主族簇化合物.....	376
习题.....	377
参考文献和注释.....	379
第11章 固体状态	382
键和晶体的分类.....	382
含有限配合体的晶体(383) 含无限一维配合体的晶体(386)	
含无限二维配合体的晶体(389) 含无限三维配合体的晶	
体(394)	
半径比和电荷对结构的影响.....	402
晶格能.....	409
等电子原理的应用.....	414
玻璃体.....	415
习题.....	416
参考文献和注释.....	418

第1章 原子的电子构型和周期表

化合物的大部分化学性质可以根据组成原子的电子构型预测。因此对于化学家来说,熟悉原子的电子结构和关联性质是非常重要的。本章我们简要讨论这些内容,并说明如何利用周期表将原子的各种性质和电子结构互相联系起来。

虽然本章的一些内容在基础化学教科书中已经讨论过,但是不应该认为这些内容是易懂的。把这部分内容写进本章是因为它们在无机化学学习中十分重要,而且是给你一个复习机会。在本教科书其余全部内容中,我们都是假定你已经完全熟悉本章讨论过的原理。你会感到不时翻回来查阅本章的部分内容是有帮助的。

量 子 数

1926年 Schrödinger^[1] 提出一微分方程(此方程现在以他的名字命名),这个方程把体系的能量和体系组成粒子的空间坐标联系起来。对于三维空间中的一个粒子,这个方程可以写成

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

式中 ψ 是“波函数”, x 、 y 和 z 是这个粒子的笛卡尔坐标, m 是它的质量, E 是总能量, V 是势能。这个方程将粒子的波性特征和测量的几率特征结合在一起。波函数 ψ 具有与波的振幅类似

的性质，它的平方 ψ^2 与在 x, y, z 坐标上找到这个粒子的几率成正比。

将Schrödinger方程应用于氢原子或任何只有一个电子和一个核的体系时，它的解就包括三个“积分常数”。它们是我们熟悉的量子数 n, l 和 m_l 。“主”量子数 n 可以取1到无穷大的任一整数：

$$n=1, 2, 3, \dots$$

“角量子”数或“轨函角动量”量子数 l 可以取从0到 $n-1$ 的任一整数：

$$l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

可是由于历史原因， l 通常不是用这些整数规定，而是用字母 $s, p, d, f, g, \dots$ （按字母顺利延续）规定，它们分别相当于 $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ 。一个电子的 n 和 l 值常常用 nl 符号标志，其中的 l 值则是用适当的字母表示的。因此，一个 $2p$ 电子有 $n=2$ 和 $l=1$ 。“磁”量子数 m_l 可以取 $-l$ 到 $+l$ 的整数：

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, l-1, +l$$

因为电子自旋，从而磁矩定向可以或者向上，或者向下。这还要规定第四个量子数，即“自旋”量子数 m_s, m_s 的允许值是 $\pm \frac{1}{2}$ 。

由于量子数的这种限制的结果，氢原子的电子只能选定量子数的某些组合。对于 $n=1, 2, 3$ 和4来说，这些允许的组合示于表1.1中。

每种容许的 n, l 和 m_l 的组合对应于一个原子轨函。我们说电子可以“放进”或“分配”到一特定轨函。当然在任何轨函中， m_s 量子数可以取 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 。

表1.1 氢原子量子数的一些允许值

n	l	m_l	m_s	组合数
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
2	1	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
3	1	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	10
4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2
4	1	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	10
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm \frac{1}{2}$	14

氢原子的轨函形状和能量

我们利用极坐标 r 、 θ 和 ϕ 可以方便地表示出氢原子的波函数，并且可以将这个波函数分解为三个独立部分的因子，其中每一部分只是一个坐标的函数：

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

表1.2到1.4列出量子数 n, l 和 m_l 为各种值时的函数 $R(r), \Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\phi)$ 。显然,这三个函数值,也就是氢原子电子的空间分布,它们明显地受到 n 和 l 值的影响。空间分布可以用几种图形表示。让我们首先考虑 $l=0$,即 s 电子的情况。在图1.1中, $n=1, 2$ 和 3 的径向波函数 R 是以离开核的距离 r 为函数绘制的。三点事实应该注意:第一,每种情况下波函数的值在核处都有最大值。第二,对于 $n>1$,波函数在称为“节点”的某些区域中是零。(一般规则,一个原子的波函数有 $n-1$ 个节点。)第三,经过节点时 R 的符号改变。

虽然 R 是一个与任何实验测度的量没有直接关系的函数,但是函数 R^2 与电子密度成正比,因此有重要的物理意义。

表1.2 氢原子的径向波函数 $R(r)$

n	l	$R(r)^\dagger$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\left(\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	$\left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\left(\frac{2}{81\sqrt{3}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$ *
	1	$\left(\frac{4}{81\sqrt{6}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{6Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
	2	$\left(\frac{4}{81\sqrt{30}}\right)\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

$^\dagger a_0$ 是“Bohr”的第一半径, $0.529 \text{ \AA}$

* 原文为 a_0 ,应为 a_0 ——译者注