

高等学校试用教材

应用无机化学

张祥麟 王曾隽 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是为高等学校应用化学专业编写的技术基础课教材。全书共十一章,包括化学元素的周期性、二元化合物、无机高分子化学、无机固体材料概论、稀土元素和锕系元素化学、酸碱理论和非水溶液化学、硼烷化学、有机金属化合物、金属原子簇化合物、大环化合物的配位化学、生物无机化学等内容。

本书还可供化学、化工类各专业大学生、研究生、教师及有关科研人员作参考书。

(京)112号

高等学校试用教材

应 用 无 机 化 学

张祥麟 王曾雋 主编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 21.25 插页 1 字数 510 000

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—2 200

ISBN7-04-003430-1/O·1045

定价 13.00 元

前 言

应用化学专业应培养学生具有较好的化学基础和较强的应用研究及技术开发能力。鉴于应用化学专业目前尚缺乏通用的教材，全国高等工业学校应用化学专业教材委员会经过调查研究，确定依照化学学科的分支选题，而不是按照某类产品或生产工艺组织编写专业基础课和专业课教材，以利于学生熟悉化学某些分支的应用。本书就是基于上述认识，根据1986年10月在北京清华大学召开的全国高等工业学校应用化学教材委员会第二次会议上制订的应用化学教材基本要求编写的。

本书是应用化学专业一门专业基础课的教材。学生学习本书时，应已学过无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、结构化学等课程。

在本书中选取了无机化学范畴内的一些专题进行介绍，内容比较着重于有应用或潜在应用作用的一些基础理论和基本知识。为反映这个意图，在书名中有“应用”二字。由于现代无机化学的范围很广泛，本书只能选择其中某些与实际应用关系较密切的方面为主要内容，并且避免与其它课程的重复。编写本书时，各编者主观上注意了“应用”的体现；体现的方式有两方面：一是结合各章、节介绍一些具体的应用，另一是在论述理论问题时尽量注意使所编内容具有为“应用”服务的作用。

参加本书编写工作的人员为：北京科技大学化学系王曾隽(编写第一、二章)，华东化工学院化学系王秉济(编写第三、七章)，清华大学化学系郑同(编写第四章)，中南工业大学化学系陈超球(编写第五章)，中南工业大学化学系张祥麟(编写第六、十章)，成都科

技大学化学系串亚权(编写第八、九章),清华大学生物科学与工程系区耀华(编写第十一章);张祥麟,王曾隽为主编。

本书初稿一方面曾由高等教育出版社敦请北京大学华彤文教授等人审阅,一方面又曾由全国高等工业学校应用化学专业教材委员会安排宋心琦、马肇曾两位委员审阅。他们分别提出了许多宝贵的修改意见,对本书起了提高质量的作用;我们在此向他们表示衷心的感谢。

限于编者水平,本书中难免有不妥或甚至错误之处;我们殷切期望读者不吝指正。

编 者

1990年4月

目 录

前言	1
第一章 化学元素的周期性	1
第一节 键合与非键合原子的大小	1
一、Slater(斯雷脱)半径	2
二、离子半径	2
三、van der Waals 半径	9
第二节 元素的电负性	11
一、几种常见的电负性标度	11
二、键参数函数	15
第三节 单质的晶体结构	16
一、非金属单质的晶体结构	16
二、金属单质的晶体结构	17
三、同族元素单质晶体结构的变化	23
第四节 单质的性质	25
一、原子化焓	25
二、硬度	29
三、金属单质相互溶解的能力	30
四、过渡金属的催化性能	31
五、单质与水、酸、碱的反应	34
第五节 元素的氧化态	37
一、关于元素氧化态的规则	37
二、自由能-氧化数图(Ebsworth 图)	45
三、电位-pH 图(Pourbaix 图)	50
第六节 二次周期性	59
一、有关的性质	59
二、讨论	62
第二章 二元化合物	65
第一节 卤化物	66

一、结构类型	66
二、性质	72
三、应用示例	81
四、制备	85
第二节 氧化物	86
一、结构类型	86
二、性质	89
三、非整比化合物(non-stoichiometric compound)	93
四、应用示例	95
五、制备	97
六、低氧化物、过氧化物、超氧化物及臭氧化物	98
第三节 硫化物	99
一、结构类型	100
二、性质	104
三、应用示例	109
四、制备	110
第四节 氮化物和碳化物	111
一、似盐的氮化物和碳化物	111
二、金属型氮化物和碳化物	114
三、共价型氮化物和碳化物	118
四、稳定性	121
五、应用示例	125
六、制备	126
第五节 磷化物、硅化物、硼化物	127
一、结构	128
二、性质	131
三、应用	135
四、制备	135
第六节 氢化物	136
一、似盐的氢化物	136
二、金属型氢化物	137
三、共价型氢化物	140
第七节 金属互化物	141
一、符合元素正常氧化数规则的金属互化物	142

二、具有 CsCl 型或 NaTl 型晶体结构的金属互化物	143
三、具有 NiAs 型晶体结构的金属互化物	144
四、电子化合物	146
五、具有高配位数的金属互化物	148

第三章 无机高分子化学.....152

第一节 无机高分子物质概述.....152

一、无机高分子物质的特点	152
二、构成无机高分子物质的元素	154
三、无机高分子物质的分类	156
四、无机高分子物质的命名	157

第二节 链状无机高分子物质.....158

一、均链无机高分子物质	158
二、杂链无机高分子物质	159

第三节 层状无机高分子物质.....167

一、石墨型层状化合物	167
二、过渡金属二硫属化合物	174

第四节 骨架型无机高分子物质.....178

一、金刚石	178
二、二氧化硅	179
三、硼-氧化合物	181

第五节 磷酸盐和聚磷酸盐.....182

一、磷酸铝和磷酸锆	182
二、聚磷酸盐	187

第六节 硅酸盐.....188

一、链型硅酸盐	188
二、层型硅酸盐	190
三、骨架型硅酸盐	192

第四章 无机固体材料概论.....201

第一节 多元氧化物的晶体结构.....201

一、Pauling 规则	202
二、 ABO_3 型化合物的晶体结构	206

三、尖晶石(AB_2O_4)型化合物的晶体结构	211
第二节 晶体结构的缺陷	215
一、点缺陷	215
二、线缺陷	225
三、面缺陷	225
第三节 非晶态物质	226
一、玻璃的通性	226
二、玻璃的结构	227
三、玻璃态形成的条件	229
四、其它非晶态材料	231
第四节 无机材料的化学合成	235
一、高温烧成	235
二、化学气相沉积法	235
三、溶液中化学法合成超微粒子和单晶	241
第五节 无机材料的物理性质	243
一、热学性质	243
二、电学性质	250
三、磁学性质	267
四、光学性质	273

第五章 希土元素和钪系元素化学 283

第一节 希土元素概述	283
一、希土元素的电子层结构及有关性质	283
二、希土元素在地壳中的分布及其矿物	299
三、希土元素的分组	300
第二节 希土元素的重要化合物	301
一、希土元素为+3氧化态时的化合物	301
二、希土元素为+4或+2氧化态时的化合物	306
第三节 希土元素配合物	309
一、希土元素的配位性能	309
二、希土元素混配型配合物	311
三、希土元素配离子在溶液中的稳定性	313
四、希土元素配合物性质与原子序数关系中的四分组效应及斜W效应	315
五、希土元素离子的水合及水解	318

第四节 希土元素的分离	319
一、一般化学分离方法	319
二、萃取法	325
三、离子交换法	329
第五节 希土金属	333
一、希土金属的一般性质	333
二、希土金属的制备	334
第六节 希土元素的应用	336
一、在化工石油工业中的应用	336
二、在玻璃、陶瓷工业中的应用	336
三、在冶金工业上的应用	337
四、在电子及电工技术中的应用	337
五、在核工业中的应用	339
六、在能源技术中的应用	339
七、在其它领域中的应用	339
第七节 铜系元素	340
一、铜系元素概述	340
二、铜系元素的单质及重要化合物	343
三、水溶液中的铜系元素离子	344
四、钍及其化合物	349
五、铀及其化合物	352
六、铜系元素的应用举例	359

第六章 酸碱理论和非水溶液化学 363

第一节 酸碱理论	363
一、酸碱的电离理论	363
二、酸碱的溶剂理论	364
三、酸碱的质子理论	365
四、酸碱的电子理论	368
五、Lux-Flood 酸碱理论	374
六、酸碱概念的概括	375
第二节 溶剂的分类	376
一、质子溶剂	376
二、非质子溶剂	377

第三节 液氨	378
一、液氨为溶剂的溶液中的酸碱与水溶液中的酸碱的对比	379
二、物质在液氨中的溶解概况	384
三、液氨体系中的标准电极电位和氧化还原反应	386
四、金属单质在液氨中的溶解	390
第四节 无水醋酸	393
第五节 无水硫酸	397
第六节 非质子溶剂	400
一、极性非质子溶剂	400
二、惰性溶剂	401
三、两性溶剂	403
第七节 非水溶剂的某些应用	405
一、非水溶液中金属的电沉积	406
二、电池	406
三、非水溶液中的酸碱滴定	407
四、溶剂萃取	409
第八节 熔盐	409
一、熔盐的两种类型	410
二、熔盐体系中发生的某些化学反应	410
三、金属单质在熔盐中的溶解	412
四、低温熔盐	413

第七章 硼烷化学 418

第一节 硼烷	418
一、硼烷化学发展简史	418
二、硼烷的组成和通性	418
三、硼烷的命名原则	420
四、硼烷的结构与键合理论	421
五、硼烷的化学性质	429
六、硼烷的合成	430
第二节 硼烷阴离子	431
第三节 碳硼烷与其它杂硼烷	434
一、碳硼烷的分类和结构	434
二、闭式碳硼烷	435

三、碳硼烷阴离子及其金属配合物	438
四、其它杂硼烷	442
第四节 硼烷及其衍生物的应用	442
一、作为高能燃料	442
二、新型耐高温材料	443
三、在合成化学中的应用	446

第八章 有机金属化合物 450

第一节 有机金属化合物的类型	451
----------------	-----

第二节 离子型有机金属化合物	453
----------------	-----

一、性质	453
------	-----

二、合成	454
------	-----

第三节 有机金属 σ 键合物	455
-----------------------	-----

一、缺电子型有机金属 σ 键合物	455
-------------------------	-----

二、第 IV、V 主族元素有机金属 σ 键合物	559
--------------------------------	-----

三、第 II 副族元素有机金属 σ 键合物	460
------------------------------	-----

四、有机过渡金属 σ 键合物	461
-----------------------	-----

五、有机金属 σ 键合物的合成	462
------------------------	-----

六、有机金属 σ 键合物的反应	463
------------------------	-----

第四节 金属羰基配合物	467
-------------	-----

一、单核和双核羰合物	468
------------	-----

二、有效原子序数规则	468
------------	-----

三、金属羰合物的化学键	470
-------------	-----

四、金属羰合物的合成	472
------------	-----

五、金属羰合物的反应	474
------------	-----

六、金属羰合物的应用	475
------------	-----

第五节 过渡金属的不饱和烃 π 配合物	476
-------------------------	-----

一、Zeise 盐中配阴离子的化学键	476
--------------------	-----

二、过渡金属的其它不饱和链烃配合物	478
-------------------	-----

三、过渡金属的不饱和链烃 π 配合物的合成	481
---------------------------	-----

四、过渡金属的不饱和链烃 π 配合物的反应	483
---------------------------	-----

第六节 夹心型配合物	484
------------	-----

一、茂夹心配合物	485
----------	-----

二、苯夹心配合物	490
----------	-----

三、夹心型配合物的合成	491
四、夹心型配合物的反应	492
第七节 配位催化	494
一、配位催化过程中反应物的活化	494
二、配位催化应用实例	499
第八节 过渡金属双氮配合物	505
一、双氮配合物的化学键	505
二、双氮配合物的合成	508
三、双氮配合物的反应	509

第九章 金属原子簇化合物 513

第一节 金属原子簇化合物的键合特点及分类	514
一、键合特点	514
二、分类	517
第二节 双核金属簇合物	517
一、四重键的双核簇	519
二、三重键和双键的双核簇	522
第三节 三核金属簇合物	523
第四节 四核及四核以上金属簇合物	525
一、四核簇	525
二、五核簇	528
三、六核簇	529
四、其它高核簇	533
第五节 金属原子簇的结构规则	534
一、EAN 规则	534
二、多面体骨架成键电子对理论(Wade 规则)	535
三、 $(9N-L)$ 规则简介	537
第六节 金属簇合物的合成及反应	538
一、合成	538
二、反应	540
第七节 金属簇合物的催化作用	542
一、对氢化反应的催化	542
二、对羟甲基化反应的催化	543

三、对聚合反应的催化·····	544
四、对水煤气转换反应的催化·····	544
五、负载型簇合物的催化·····	544

第十章 大环化合物的配位化学·····547

第一节 冠醚·····547

一、冠醚的发现·····	547
二、冠醚的命名·····	549
三、冠醚的一般性质和种类·····	550
四、冠醚使盐类在有机溶剂中的增溶·····	552
五、冠醚配合物在溶液中的稳定性规律·····	553
六、冠醚配合物的结构·····	559
七、模板效应·····	560
八、冠醚作为萃取剂·····	561
九、冠醚羧酸·····	562

第二节 其它的单一配位原子单环王冠化合物·····563

一、王冠化合物的分类·····	563
二、环多胺·····	565
三、环多胺多羧酸·····	567
四、环多硫醚·····	567

第三节 多种配位原子单环王冠化合物·····569

第四节 单一配位原子多环王冠化合物·····572

一、双冠醚·····	572
二、两个碳原子为桥头(bridgehead)的双环型冠醚·····	574

第五节 多种配位原子多环王冠化合物·····574

一、两个N原子为桥头的穴醚·····	574
二、四个N原子为桥头的穴醚·····	578

第六节 王冠化合物的应用·····580

第十一章 生物无机化学·····587

第一节 概述·····587

一、蛋白质的组成与结构·····	588
二、酶·····	594

第二节 生命必需元素.....	596
一、金属离子的生物功能.....	597
二、必需元素的体内平衡.....	602
三、污染元素.....	604
四、生物无机医疗.....	606
第三节 氧载体.....	609
一、氧载体的结构与作用.....	610
二、人工血红蛋白.....	619
三、人工血.....	621
第四节 金属酶.....	623
一、金属酶概述.....	623
二、锌酶.....	626
三、碳酸酐酶.....	631
第五节 电子传递和氧化还原反应.....	638
一、电子传递链.....	638
二、超氧化物歧化酶.....	645
第六节 离子载体与离子运送.....	651
一、细胞膜的结构.....	651
二、离子的穿膜运送.....	653
三、离子载体.....	655
四、离子载体的应用.....	661

第一章 化学元素的周期性

化学元素周期律是化学的基本规律。它指出化学元素的性质是其原子序数的周期函数。随着原子序数(即原子核电荷数)的增加,核外电子的排布方式发生周期性的变化。这是与原子的电子层构型有关的性质(如电离能)表现周期性变化的主要原因。我们经常遇到的并不是孤立的原子而是由原子靠化学键结合成的单质和化合物,它们的许多性质也表现出周期性的变化。根据单质和化合物的性质可以推算出其中所含原子的某些性质(如原子半径、元素的电负性等)。在基础化学课程中已经介绍过元素的周期性,本章将要更详细地讨论周期性规律在原子和单质的某些性质中的表现。

第一节 键合与非键合原子的大小

由于电子的波粒二象性,原子不可能有确定不变的大小或半径。为了实际工作方便,通常给原子或离子确定一个有效的大小范围(半径),认为原子核可以有效地控制此范围内的价电子。在分子和晶体中的原子是由化学键结合起来的,这种键合原子的大小与化学键的性质、键级、原子的氧化态、配位数以及分子和晶体的结构等许多因素有关。目前虽然已经能够计算出原子最外层电子径向分布函数达到最大值时的半径,不过较常用的还是以实验为基础的共价半径、离子半径和金属半径。

通过 X 射线、电子衍射、分子光谱等实验手段可以相当准确地测知分子或晶体内相邻最近的原子核间的距离。对于非金属单质来说,这个核间最短距离就是共价键的键长,单质中共价单键键

长的一半就是此非金属元素的原子的共价半径。对于金属单质来说,核间最短距离就是金属键的键长,其值的一半就是此金属元素原子的金属半径。离子晶体由阴、阳离子堆积而成,测得相邻阴、阳离子的核间最短距离后,根据一定的推理可以算出个别离子的半径。这都是键合原子的半径。测得分子晶体中相邻分子的未互相键合的原子间最短距离,就可求得非键合原子的半径即 van der Waals(范德华)半径。把 A、B 两原子的相应的半径数据相加就可算出它们在键合或非键合状态的最短距离,如果已知此距离及 A 原子的半径,它们之差就是 B 原子的半径。

一、Slater(斯雷脱)半径

许多化合物中的化学键并不是典型的共价键或典型的离子键或典型的金属键,而是具有不同程度过渡性质的键。在估算其分子或晶体内原子核间距离时就不易判定哪一套半径较为适用。为此, J·C·Slater 于 1964 年在 W·L·Bragg 工作的基础上提出一套不区分化学键类型的键合原子半径用来代替共价半径、金属半径及离子半径。它实际上是一套适用于单质、离子化合物及非离子化合物的在实验上自治的参数。使用这套半径数据估算相邻原子间距离的误差一般不超过 12pm, 只是对于银和铯的化合物有较大的误差。

在表 1-1 中列出各元素以 pm 为单位的共价单键半径 r_c 、金属半径(配位数为 12) r_M 、Slater 半径 r_s 及 van der Waals 半径 r_v 的数据。可以看出:金属元素的 r_s 值与其 r_M 值相近,某些非金属元素的 r_s 值与其原子按四面体方式形成四个共价单键时的共价半径值相近。在同周期元素的系列以及同族元素的系列中, r_c 值、 r_M 值和 r_s 值都随着原子序的增加发生周期性的变化。

二、离子半径

用 X 射线衍射方法能够测知离子晶体中相邻阴、阳离子间的

