

高等学校教材

WUJI HUAXUE ZHUANLUN

无机化学专论

李大成 窦建民 李连之 编著

中国海洋大学出版社

• 青岛 •

图书在版编目(CIP)数据

无机化学专论/李大成, 窦建民, 李连之编著. — 青岛: 中国海洋大学出版社, 2005. 3

ISBN 7-81067-693-8

I. 无… II. ①李…②窦…③李… III. 无机化学 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 010552 号

中国海洋大学出版社出版发行

(青岛市鱼山路 5 号 邮政编码: 266003)

出版人: 王曙光

印刷

新华书店经销

*

开本: 787mm×1 092mm 1/16 印张: 20.875 字数: 482 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1~2 100 定价: 29.60 元

前 言

20 世纪 40 年代,无机化学进入了国际上称之为的“无机化学的复兴时代”。在近 60 年中,无机化学更是“气象万千”“盛况空前”。现代合成化学成为无机化学发展的基石,配位化学成为无机化学的支柱。新兴的无机材料化学、生物无机化学以及元素金属有机化学,为无机化学注入了新的活力,使全世界对其刮目相看,并再一次认识到无机化学的重要性。

当今,无机化学在突飞猛进的发展。为了适应这一变化,无机化学的教学也应相应地有较大调整。在国内许多高等院校的化学专业中,只在大学一年级讲授无机化学的传统模式已经或正在发生改变。诸如两段式、多段式的循环分段设课方式,正在被尝试采用。随着无机化学的日新月异的发展,以往教材的知识也显得过于陈旧。一个迫切要解决的问题摆在了无机化学教学工作者的面前,那就是怎样通过教材使学生了解到当今无机化学的发展?如何使学生能更系统更深入地学习无机化学知识,提高教学和学习效率?为适应这一要求和无机化学的发展,许多院校推出了面向 21 世纪的无机化学教材。基于以上目的,且结合我校教学情况,我们组织编写了《无机化学专论》这本教材。该教材适用于学过无机化学、分析化学、物理化学和结构化学四大基础课的高年级学生。

本教材有如下特点:(1)尽可能用结构化学、物理化学及其他前沿领域的理论知识来解释无机化学的问题,使无机化学无论在理论水平还是在深度上都有一定提高;(2)本教材注重反映现代无机化学的新领域、新知识和新发展,使学生对现代无机化学的研究现状和发展趋势有一个概括性的了解,使无机化学教学在知识点上有较大扩展;(3)本教材注重实验事实和理论原理的结合以及理论指导实践的原则。

本书由聊城大学化学化工学院李大成教授(第 1,2,3,4,10 章)、窦建民教授(第 5,6,7,8 章)、李连之教授(第 9 章)分工编写。由窦建民教授负责全书的整理、修改和定稿工作。

因编者水平有限,书中难免有错误和疏漏,敬请读者批评指正。

编 者

2004 年 12 月

目 录

第 1 章	酸碱理论与溶剂化学	(1)
§ 1.1	酸碱理论概述	(1)
§ 1.2	酸碱强度	(14)
§ 1.3	非水溶剂和超酸	(30)
第 2 章	配合物的化学键理论	(36)
§ 2.1	价键理论(VBT)	(36)
§ 2.2	晶体场理论(CFT)	(41)
§ 2.3	分子轨道理论(MOT)	(54)
第 3 章	特殊类型的配合物	(61)
§ 3.1	螯合物	(61)
§ 3.2	冠醚配合物	(68)
§ 3.3	羰基配合物	(70)
§ 3.4	分子氮配合物	(72)
§ 3.5	不饱和链烃配合物	(75)
§ 3.6	亚硝酰基配合物	(78)
第 4 章	无机结构化学	(81)
§ 4.1	氢的结构化学	(81)
§ 4.2	氢键	(84)
§ 4.3	非金属化合物的立体化学	(91)
§ 4.4	硼酸盐的结构化学	(111)
§ 4.5	同多酸和杂多酸	(120)
第 5 章	无机合成	(123)
§ 5.1	无机合成基础	(124)
§ 5.2	低温固相合成化学	(135)
§ 5.3	水热与溶剂热合成	(143)
第 6 章	硼原子簇	(157)
§ 6.1	概述	(158)
§ 6.2	中性硼烷及其阴离子	(163)
§ 6.3	金属硼烷	(173)
§ 6.4	碳硼烷	(180)
§ 6.5	金属碳硼烷	(185)

第 7 章 碳原子簇	(192)
§ 7.1 金刚石的人工合成	(192)
§ 7.2 C_{60} 及其同族分子	(201)
§ 7.3 纳米碳管	(213)
第 8 章 金属原子簇	(222)
§ 8.1 概述	(222)
§ 8.2 过渡金属羰基簇	(232)
§ 8.3 金属卤素簇	(250)
§ 8.4 铁硫和钼(钨)铁硫簇合物	(259)
§ 8.5 其他金属原子簇	(264)
第 9 章 生物无机化学	(267)
§ 9.1 引言	(267)
§ 9.2 生命元素及其生理功能	(268)
§ 9.3 重要的生物配体分子	(272)
§ 9.4 金属蛋白和金属酶	(281)
§ 9.5 生物无机化学在医药学中的应用	(299)
§ 9.6 生物无机化学研究的前沿课题	(306)
第 10 章 无机材料化学	(309)
§ 10.1 离子晶体结构的 Pauling 规则	(309)
§ 10.2 陶瓷新材料	(312)
§ 10.3 发光材料和磁性材料	(318)
§ 10.4 纳米材料	(323)
参考文献	(327)

第 1 章 酸碱理论与溶剂化学

§ 1.1 酸碱理论概述

酸碱化学是无机化学中最重要的基础知识之一,大部分化学反应是发生在富电子和缺电子物质之间,所以广义的酸碱反应实际上是讨论发生在这两类物质之间的反应。但对酸碱本质的认识是从 18 世纪后期开始的。拉瓦锡(Lavosier)认为氧元素是酸的必要成分。以后又有人根据氢卤酸等的发现提出氢是酸的基本元素。直到 19 世纪后期,电离理论建立后,现代酸碱理论才相继出现。本章将重点介绍近代酸碱理论的要点并加以比较,对软硬酸碱概念和软硬酸碱规则及其应用将进行较详细的讨论。由于非水溶液的化学行为与酸碱理论密切相关,将在最后部分介绍。

酸碱概念是无机化学中最基本、最重要的概念之一,酸碱概念不是一成不变的。有关酸碱概念的历史几乎同化学本身一样悠久。在化学实验的早期,人们最初对酸碱的认识是从它们的现象、特征入手,如发现有一类物质在水溶液中表现出强烈的“酸味”,对金属有溶蚀作用,能使某些植物的有色物质变色(如使石蕊由蓝色转变为红色)等。而另一类物质,在水溶液中具有肥皂似的滑腻感,并能与酸反应抵消酸味的物质,并可在酸的作用下改变颜色的物质恢复原色。同时知道,当把酸碱物质混合时,它们能相互中和,生成的产物既不再具有酸的特征,也不再具有碱的特征,而且有“盐味”。因此,人们称第一类物质为酸,即具有酸味的物质;称第二类物质为碱,即能中和酸性的物质;称酸碱中和的产物为盐,即具有盐味的物质。

从 18 世纪后期开始,化学家才从物质内在的本质来认识酸碱。最早试图对酸的特征进行理论说明的人是法国化学家拉瓦锡,他从他的“燃素”学说出发,认为所有酸,必都含有一种叫做“酸素”的物质,这种“酸素”物质就是氧。由于当时拉瓦锡在化学界的声望极高以及他的“燃素”学说影响甚广,当时的化学家都普遍接受了这种“酸素”观点。但是,后来人们发现,氢卤酸并不含氧。1815 年,英国化学家戴维首先注意到,构成酸的关键元素是氢,而不是氧。1838 年德国化学家李比希认为,不是所有含氢的物质都是酸,只有含有能被金属置换的氢的化合物才是酸。这可以算作第一个比较令人满意的酸的定义,这个定义一直沿用了 50 多年,而且现在看来基本上还是正确的。然而在李比希时代,人们对碱的认识还只停留在“它们是能中和酸而形成盐的物质”的认识水平上。对于碱结构上的特点,仍然是一无所知。关于酸碱的近代概念,是在 19 世纪 80 年代德国化学家奥斯特瓦尔德和瑞典化学家阿累尼乌斯提出电解质电离理论后才逐渐建立起来的。

1.1.1 阿累尼乌斯的水-离子理论

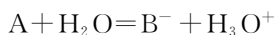
阿累尼乌斯在电离理论的基础上,于1887年提出水-离子理论。他指出:凡在水溶液中产生的阳离子全部是氢离子(H^+)的物质叫做酸,而在水溶液中产生的阴离子全部是氢氧根离子(OH^-)的物质叫做碱,酸碱中和反应的实质就是 H^+ 和 OH^- 结合生成中性水分子的过程。从定性的角度讲,它并不比李比希的定义先进了多少。但是,它给出了一个比较令人满意的酸碱定义。水-离子理论的关键,是抓住了氢离子和氢氧根离子这个问题。它的重要性在于提供了一个描述酸碱强度的定量标度。因为溶液中的氢离子浓度和氢氧根离子浓度是可以通过测量电导而加以确定的。利用 pH 计可以直接测出 H^+ 浓度。利用酸碱平衡常数 $K_a^\ominus$, $K_b^\ominus$ 或 $\text{p}K_a^\ominus$, $\text{p}K_b^\ominus$ 可以比较精确地比较各种酸碱的相对强度。

水-离子理论的最大缺陷是只限于水溶液中。例如,它不能回答无水卤化氢究竟算不算酸的问题,也不能说明发生在其他非水质子溶剂(如液氨、液态氟化氢)和非质子溶剂(如液态二氧化硫、液态四氧化二氮)中酸碱反应问题,更无法阐述根本不存在溶剂的酸碱反应体系。如 $\text{BaO}(\text{s})$ 跟液态或气态 SO_3 反应生成 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 等。水-离子理论只承认能提供水溶性的 OH^- 的物质是碱。因此,水-离子理论,在说明氨水显碱性时错误地认为氨水中存在着弱电解质“氢氧(化铵)”。现在知道,在氨水中, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 实际上是一个以氢键相结合的配合物。

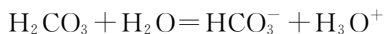
1.1.2 布朗斯特-劳莱的质子理论

1. 质子理论简述

1923年丹麦化学家布朗斯特(J. N. Bronsted)和英国化学家劳莱(T. M. Lowry)几乎同时独立地提出了他们的酸碱理论。根据 Bronsted-Lowry 理论,凡能释放质子的任何含氢的分子或离子的物种叫做酸,任何能结合质子的分子或离子的物种叫做碱。前者称为质子的给予体,后者称为质子的接受体,酸失去质子后形成的物质叫做该酸的共轭碱。碱结合一个质子后形成的物质叫做该碱的共轭酸,可用简式表示如下。



例如:



A 是 B^- 的共轭酸, B^- 是 A 的共轭碱, A, B^- 称为共轭酸碱对。一个中和反应就是两个共轭酸碱对的结合,质子从一种酸(A_1)转移到另一种碱(B_2)的过程,即

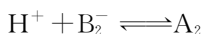
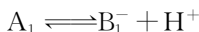
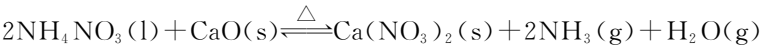
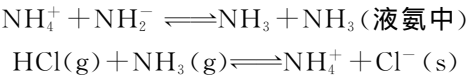


表 1.1 中列出了最常见的共轭酸碱对。

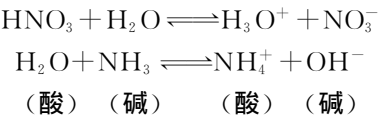
表 1.1 最常见的共轭酸碱对

酸	碱	酸	碱
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₂ O	OH ⁻
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	H ₃ O ⁺	H ₂ O
HNO ₃	NO ₃ ⁻	OH ⁻	O ²⁻
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₄	CH ₃ ⁻
HCN	CN ⁻	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ O ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃	C ₅ H ₅ NH ⁺	C ₅ H ₅ N
NH ₃	NH ₂ ⁻		

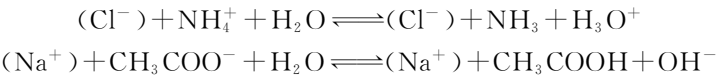
质子理论的优点是：它将阿累尼乌斯的水-离子理论推广到所有的质子体系中，而不管它的物理状态如何，也不管它是否存在于溶剂中。例如，下列反应都是属于质子理论范围的酸碱反应。



质子理论中使用的“物种”一词，意味着除了分子酸（如 HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₂O）外，还包括两类新的离子酸，一类是来源于多元酸阴离子（如 HSO₄⁻, HPO₄²⁻ 等），另一类是阳离子酸（如 H₃O⁺, NH₄⁺, Cr(H₂O)₆³⁺ 等）。同理，除了分子碱外（如 NH₃、H₂O 和胺等），还有弱酸酸根的阴离子碱（如 CH₃COO⁻, S²⁻, PO₄³⁻ 等），以及阳离子碱（如 [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺, [Cu(H₂O)₃(OH)]⁺ 等）。从酸碱的定义上讲，任何酸的阴离子都应该看作是碱，但对非常强的酸的阴离子，如 Cl⁻，接受质子的趋势极小，碱性极弱，所以通常不把它们看作是碱。同时，任何含有氢的化合物都应该看作酸，但实际上很多含氢的化合物如烃类（CH₄ 等），失去质子的趋势极小，所以也不把它们称作为酸。物种（包括中性分子和离子）即具有酸性，又具有碱性，我们称它们为两性化合物，如水、氨及 HPO₄²⁻ 等。这些物种的酸碱性决定于同时存在的另一物种的酸碱性，如 H₂O 分子既可以是质子的接受体，也可以是质子的给予体。



从质子理论的观点看，盐类的水解也是质子的转移过程，不过水解时，质子转移的方向正好和中和反应时相反。例如：



上述反应的逆反应为强酸中和弱碱或强碱中和弱酸的反应，又如：



这是一个质子从水化层中一个水分子转移到一个溶剂水分子上的过程。

从前面的讨论可知,水-离子理论和质子理论所定义的酸碱物质,都具备下述一些共同的特性:

- (1) 酸碱反应能迅速完成。
- (2) 一种酸或碱能从化合物中置换出另一种较弱的酸或较弱的碱。
- (3) 借助指示剂,酸碱可以互相滴定。
- (4) 酸碱能用作催化剂。

上述这些判据正是人们普遍接受和应用的关于酸和碱的传统概念,因此水-离子理论和质子理论获得了广泛的应用。

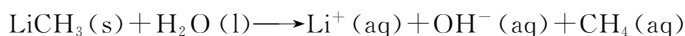
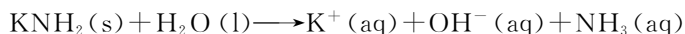
2. 溶剂的拉平效应

由于溶剂本身可能是酸或碱,给定溶剂中可以进行研究的酸度范围就会受到限制。因此,酸碱的电离理论就只解决了弱碱弱酸的强度问题(用 $K_a^\ominus, K_b^\ominus$ 进行衡量),而对强酸强碱的强度问题无法解决。因为强酸(强碱)几乎给出了它的全部质子(全部与质子相结合)因而不可能按其强度来排序。所以说,所谓的酸、碱强度是相对于溶剂给出的,质子理论有助于此问题的解决。

(1) 水的分辨区

在水中,任何酸性比 H_3O^+ 强的酸在水中能将其质子转移给 H_2O 形成 H_3O^+ ,因此水溶液中不存在任何比 H_3O^+ 强的酸。在水中进行的任何实验都不能告诉我们 HBr 和 HF 哪个酸性更强些,因为它们质子转移都近乎完全而生成 H_3O^+ 。水能把所有比 H_3O^+ 强的酸降至 H_3O^+ 酸度叫做水的拉平效应。水不能区分 HBr 和 HI 的强度,但在碱性弱于水的溶剂(如 HAc)中则可以区分,因为 HBr 和 HI 在其中为弱酸。正是根据这种方法发现 HI 的酸性强于 HBr 。

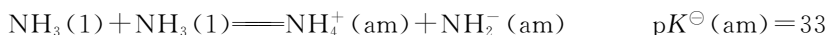
水对碱也有类似的效应。其强度是以同水完全反应生成 OH^- 的任何碱(B)都将被拉平;因此 OH^- 是能在水溶液中存在的最强碱。由于这一原因,我们不能用溶解其盐的方法在水中 NH_2^- 或 CH_3^- 作研究,因为二者都将定量地生成 OH^- ,自身通过质子化反应生成 NH_3 或 CH_4 :



$pK_a^\ominus$ 为负值($K_a^\ominus > 1$)的酸将被水所拉平; $pK_a^\ominus > 14$ 的任何酸的共轭碱都是强碱,同样也将被水所拉平。酸强度不能被水拉平的区间在 $pK_a^\ominus = 0$ 至 $pK_a^\ominus = 14$ 之间。注意,这个区间的宽度为 $pK_w^\ominus$ 。

(2) 非水溶剂的分辨区

溶剂以酸碱强度的分辨范围就是它们各自的质子自递常数。 $pK_w^\ominus = 14$ 意味着水的分辨区跨越 14 个单位。对液氨而言



其分辨区间要宽得多(am 表示液氨溶液)。溶剂的质子自递常数确定了分辨窗的宽度,它表征了最大限度的强酸(即溶剂的共轭酸)和最大限度的强碱(即溶剂的共轭碱)之间的反应。

确定强酸(如 HCl)的酸度常数需要从酸性溶剂(如 HCl)中获取数据,而研究强碱(如 NH_2^-)则要从碱性溶剂(如液氨)中获得数据。图 1.1 给出了某些溶剂的分辨窗,二甲亚

砒(DMSO)的分辨窗比较宽是因为反应

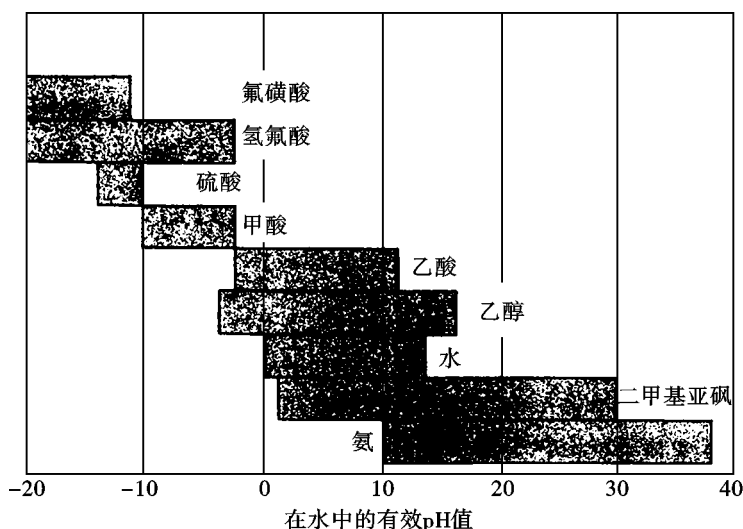
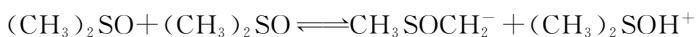


图 1.1 几种溶剂的酸碱分辨窗(窗的宽度等于各自的质子自递常数 $pK^{\ominus}$)



的 $pK^{\ominus}(=37)$ 非常大所致。因此 DMSO 可以用来研究大范围内的各种酸(从 H_2SO_4 至 PH_3)。注意,与某些溶剂相比, H_2O 的分辨窗比较窄,造成这种状况的原因之一是水的介电常数比较高,高介电常数有利于自离解反应的发生(产生两个离子)。

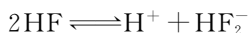
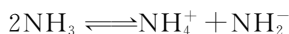
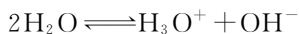
根据各溶剂的分辨窗我们可以分段给出强酸、强碱的相对强度。例如在冰醋酸中就可测定强酸的相对强弱为:



当然,如果选择的溶剂体系不同,所测得的相对强弱也必不相同,这种顺序是在选定条件下的结果。

1.1.3 富兰克林的溶剂理论

1905 年富兰克林提出了溶剂理论。它的依据是:许多溶剂能发生自电离过程,生成特征的阳离子和特征的阴离子,如:

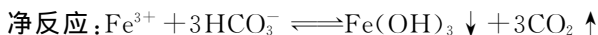
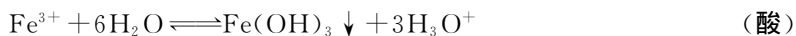


H_3O^+ , NH_4^+ , H_3SO_4^+ , H^+ 是特征阳离子, OH^- , NH_2^- , HSO_4^- , HF_2^- 是特征阴离子。

任何一种能够电离的溶剂(即使电离程度不大)都会对溶质的性质产生很大的影响。溶剂理论学说是:凡在溶剂中产生(或通过反应生成)该溶剂的特征阳离子的溶质称作酸,而产生(或通过反应生成)该溶剂的特征阴离子的溶质称作碱。例如在水中, NH_3 是碱, CH_3COOH 是酸,因为它们在水中分别产生 OH^- 和 H_3O^+ 。

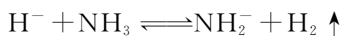


因此,在水中 CH_3COOH 和 NH_3 的反应就是酸碱中和反应。同时, Fe^{3+} 是酸, HCO_3^- 是碱,因为:



因此, Fe^{3+} 与 HCO_3^- 的反应也是酸碱中和反应。在上述的两个例子中,溶剂水虽然也参与了反应,但反应后本身得到了再生。水在这里实际上只是帮助实现了上述反应,起着催化剂的作用。

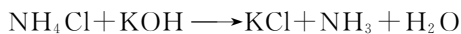
在液氨中,凡能产生 NH_4^+ 离子的为酸,产生 NH_2^- 离子的为碱,因为:



所以 CH_3COOH 是酸, H^- 是碱。因而 NH_4Cl 和 KNH_2 在液氨中的反应就是中和反应:



同理,在液氨中,下列反应也是中和反应:

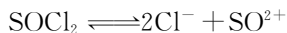
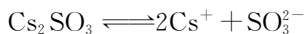


另有一类溶剂,它们的分子中不含氢原子,因此称之为非质子溶剂。显然质子理论不适用于这种溶剂中发生的酸碱反应。但应用溶剂理论却能很好地说明这些反应。例如,在液态 SO_2 体系中,亚硫酸铯(Cs_2SO_3)与亚硫酸酐二氯(SOCl_2)的反应。

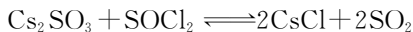
SO_2 按下式进行电离:



因为 Cs_2SO_3 能电离产生溶剂特征的阴离子 SO_3^{2-} , SOCl_2 能电离产生溶剂特征的阳离子 SO^{2+} ,

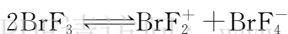


所以 Cs_2SO_3 是碱, SOCl_2 是酸,它们可以发生中和反应生成溶剂分子 SO_2 。



又如在液态 BrF_3 中, SbF_5 与 KF 反应:

BrF_3 按下式电离:



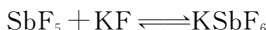
SbF_5 与 BrF_3 反应生成溶剂特征阳离子 BrF_2^+ , 所以 SbF_5 是酸。



KF 与 BrF_3 反应生成溶剂特征阴离子 BrF_4^- , 所以 KF 是碱。

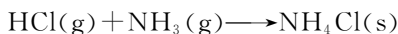


所以 SbF_5 和 KF 在液态 BrF_3 中可以发生中和反应:



溶剂理论的优点是把酸碱概念扩展到完全不涉及质子的溶剂中, 水-离子理论只是水作为溶剂时的溶剂理论特例。质子理论可看作是对质子溶剂而言的溶剂理论。

溶剂理论的最大缺陷是只能适用于能发生自离的溶剂中, 实际上有不少的物质在烃类(如苯、氯仿)、醚等溶剂中也能表现出酸碱行为, 如发生中和反应、指示剂变色、具有催化效应等。但这些溶剂几乎不发生自由电离作用。对发生在这类溶剂中以及根本不涉及溶剂的酸碱反应, 如气相酸碱反应为:



我们可借助于更具有普遍意义的路易斯酸碱理论来加以说明。

1.1.4 路易斯的电子理论

1923 年美国化学家路易斯(Lewis)提出一个更为广泛的酸碱电子理论, 克服了布郎斯特-劳莱质子理论的局限性。根据路易斯理论: 凡能提供电子对的物质叫做碱; 凡能接受电子对的物质叫做酸。酸碱中和反应实质是形成配位键, 生成酸碱配合物。按照路易斯理论, 酸和碱的范围极为广泛, 所有阳离子以及中心原子电子结构未饱和的分子(如 BF_3)都是酸; 所有阴离子和配位体都是碱, 因此大多数无机化合物都是酸碱配合物, 甚至有机分子(如乙醇)也可根据它们的结构分为酸(C_2H_5^+)和碱(OH^-), 一些含有多重键的有机分子, 如烯烃和炔烃可提供 π -配位键, 这类配位体称为 π 碱。

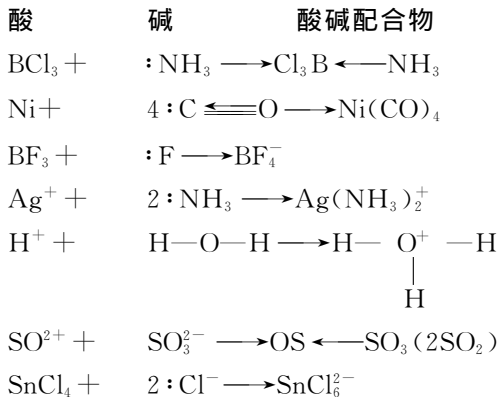
由电子理论定义的酸碱所包含的物质种类远远超过其他酸碱理论。

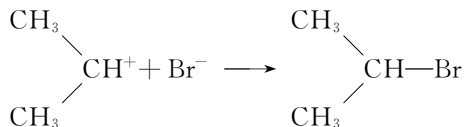
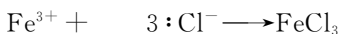
酸和碱的反应: 路易斯酸碱中和反应的实质是形成配位键, 生成酸碱配合物, 即:



酸碱 酸碱配合物

例如:





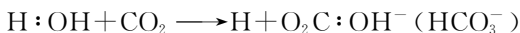
所有上述反应均可以称为路易斯酸与路易斯碱之间的中和反应。这里的路易斯碱是一个富电子原子提供电子对,而与路易斯酸的一个缺电子原子共享,形成配位共价键。

当在酸碱配合物中加入碱就可以发生碱取代反应,又称亲核取代反应,例如:



反应进行是由于较强的碱(式中的 NH_3)取代较弱的碱(HCl 中的 Cl^-),产生较稳定的配合物 NH_4^+ 。

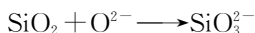
当在酸碱配合物中加入酸就可以发生酸取代反应,又称亲电取代反应,例如:



反应的进行是由于强碱(式中 CO_2)取代较弱的酸(H^+)生成较稳定的酸碱配合物(HCO_3^-)。

在上述的碱取代或酸取代反应中,配位键有破有立,破较弱的键立较强的键而产生另一种稳定的配合物和碱或酸。

两种无水氧化物生成盐的反应可以看作是路易斯酸-碱反应生成配合物的过程,如 CaO 与 SiO_2 的反应,可以看作是 SiO_2 作为酸与 O^{2-} 作为碱的反应。

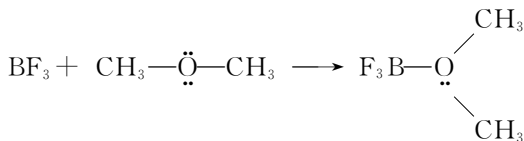


酸 碱 配合物

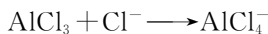
如前所述,所有缺电子物质都可以表现为路易斯酸,所有富电子物质都可以表现为路易斯碱。从上面列举的路易斯酸碱反应,可以看到,路易斯酸主要包括以下几种。

(1)正离子。这类路易斯酸主要包括许多金属离子。这些金属离子均含有可用于成键的未被占据的价轨道,如 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 等是比较强的路易斯酸。而碱金属离子通常不表现为路易斯酸(如 Li^+ , Na^+ , K^+ 等)。此外一些多原子阳离子,例如正碳离子 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ 等也是表现为路易斯酸。

(2)含有价壳层未充满的原子的化合物。这主要是指像三卤化硼 BX_3 一类化合物。 BX_3 中,B原子的价壳层中只有3对成键电子,因为它的价壳层可以容纳4对电子,因此硼原子是缺电子原子,所以表现为路易斯酸。例如:

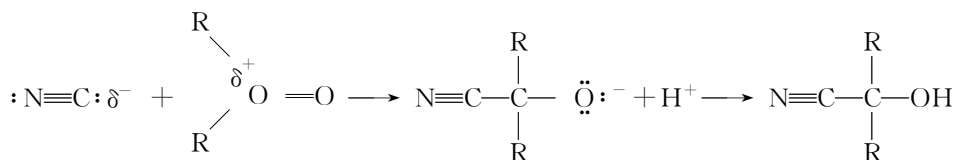


三氯化铝中铝原子的价壳层也未充满,还可以接受从路易斯碱来的一对电子,构成八电子封闭结构,形成加合物。

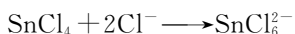


(3)具有极性双键的分子。最常见的例子是含有羰基的分子,由于氧原子的电负性远高于碳,双键中的电子密度便从碳原子移向氧原子。双键的这种极化作用,造成碳原子缺

电子,它就易跟电子给予体(路易斯碱)反应。例如丙酮与 HCN 酸反应生成氰醇:



(4)含有价壳层可扩展的原子的化合物。有些 p 区元素的原子,当它们跟路易斯碱作用时,还可利用外层的空 d 轨道接受路易斯碱的孤对电子。例如 SnCl_4 可与 Cl^- 离子反应生成 SnCl_6^{2-} ,这时它的成键价轨道由 4 个 sp^3 杂化轨道变成了 6 个 sp^3d^2 杂化轨道。

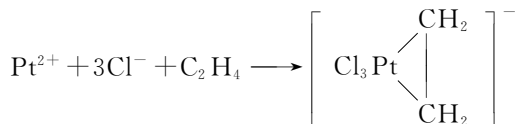


可作路易斯碱的物质有如下几种:

(1)阴离子。常见的阴离子路易斯碱有 F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , CN^- 等。实际上只要路易斯酸具有足够的强度,任何阴离子都可以是路易斯碱。

(2)具有孤对电子的中性分子。最常见的例子有氨、胺和水等,此外像 CO , CH_3OH , CH_3COCH_3 等也可用作路易斯碱。

(3)含有碳碳双键的分子。碳碳双键处具有较高的电子密度,反应中可以提供 π 电子给金属离子以形成配位共价键,最常见的例子就是蔡斯盐— $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ 。在蔡斯盐中,乙烯提供的共享电子是 π 电子,而不是 σ 电子, Pt^{2+} 和乙烯结合不是通过某个碳原子,而是通过 π 电子云,它跟两个碳原子保持相等距离,即:



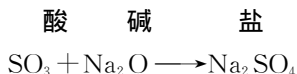
路易斯碱显然包括了布朗斯特碱,布朗斯特碱能接受质子,正是因为它具有一对或两对未共享电子;但是路易斯酸却并不总是与布朗斯特酸相一致。例如 HNO_3 , HCl 和 H_2CO_3 等都是质子给予体,即都是布朗斯特酸,但它们并不是缺电子的,所以不是路易斯酸。而且从路易斯理论来看, HCl 只是路易斯酸碱加合物。此外,在判断酸碱相对强度时,布朗斯特理论与路易斯理论甚至会得出相反的结论。例如 Zn^{2+} 是路易斯酸,既容易跟 OH^- ,也容易跟 CN^- 反应(它们都是很好的电子对给予体)。但是,当反应中同时存在 OH^- 和 CN^- 时, Zn^{2+} 更容易与 CN^- 结合,这也是说 CN^- 是比 OH^- 更强的路易斯碱,然而从接受质子的能力讲,即从布朗斯特理论观点讲, OH^- 的碱性要比 CN^- 强。因此碱的相对强弱顺序应与之反应的路易斯酸难易而定,关于这个问题,我们在下面作较详细的讨论。

1.1.5 乌萨诺维奇的正负离子理论

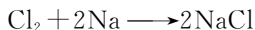
1939 年苏联化学家乌萨诺维奇(Usanovich)提出:任何能产生阳离子或其他能结合一个阴离子(或一个电子)的物质为酸;相反地,任何能产生阴离子或其他能结合一个阳离子(或一个电子)的物质为碱。这个定义包括了前面讨论过的四种定义,因而具有非常广泛的含义。乌萨诺维奇定义的优点是它包括了涉及任意数目的电子转移的反应,即不必只局限于电子对的接受过程反应,它也可包括单电子、叁电子等的转移反应。利用乌萨

诺维奇理论,可以把酸碱理论应用到单电子转移的自由基反应和一个或多个电子转移过程的氧化-还原反应。

1. 酸碱中和反应的实例

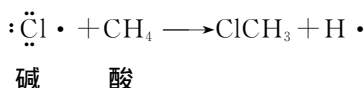


反应中 SO_3 结合阴离子 O^{2-} 生成 SO_4^{2-} , 所以是酸; Na_2O 放出 O^{2-} , 所以是碱。

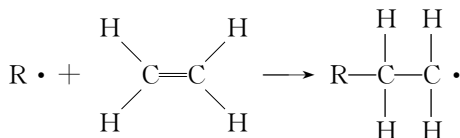


反应中 Cl_2 接受电子生成 Cl^- 所以是酸; Na 给出电子生成 Na^+ , 所以是碱。

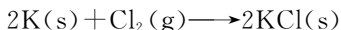
2. 自由基反应的实例



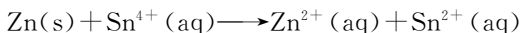
反应中发生了单电子的转移,此反应可以看作是酸碱置换反应,而反应可以看作是酸碱中和反应。



3. 对于氧化-还原反应,还原剂被看作是碱,氧化剂被看作是酸,例如:

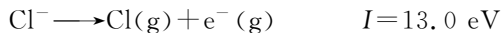
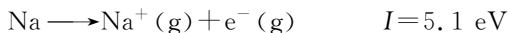


碱 酸



碱 酸

对于氧化-还原类型的酸碱反应,我们可用氧化性或还原性的强弱来衡量酸碱的相对强度。例如,对水溶液中发生的氧化-还原反应,可以用电子对的 $E^\ominus$ 来表征酸碱强度。对于不涉及溶剂的反应,还可以用电离势来表征酸碱强度,例如:

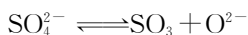
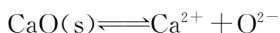
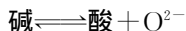


即 Na 是比 Cl^- 更强的乌萨诺维奇碱。

由于乌萨诺维奇的正负离子理论概括的范围过于广泛,因而没有得到广泛的应用。

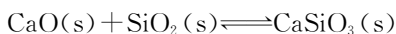
1.1.6 鲁克斯的氧离子理论

根据鲁克斯的定义,酸是氧离子的接受体,碱是氧离子的给予体,酸碱存在如下共轭关系:



酸性氧化物与碱性氧化物的反应,就可以看作是酸碱反应。

碱 酸 盐



很明显,鲁克斯的定义特别适用于高温下氧化物之间的反应。

1.1.7 软硬酸碱理论(HSAB 理论)

1. 软硬酸碱理论简述

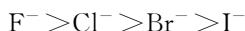
对于质子酸碱,我们可以用 $\text{p}K^\ominus$ 来描述酸碱的强度,用 pH 或 H_0 来表示溶液的酸度。但是对于并不一定涉及质子转移的路易斯酸碱,我们只能通过比较它们形成配合物的热力学稳定性来估计它们的酸碱强度。20 世纪 50 年代,Ahrland 等人发现,配位体是同族元素时,金属配合物的稳定性随中心金属离子的类型不同而表现出不同的变化规律,例如卤素离子配合物的稳定性如表 1.2 所示。

表 1.2 卤素离子配合物的标准稳定常数($\lg K_f^\ominus$)

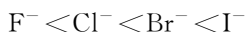
中心离子	配位体	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Fe^{3+}		6.04	1.41	0.49	—
H^+		3.6	-7	-9	-9.5
Zn^{2+}		0.77	-0.19	-0.6	-1.3
Pb^{2+}		<0.80	1.75	1.77	1.92
Ag^+		-0.2	3.4	4.2	7.0
Hg^{2+}		1.03	6.72	8.94	12.87

从表中数据我们发现,对于金属离子酸 Fe^{3+} , H^+ 等配合物的稳定性顺序是: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$; 对于金属离子酸 Hg^{2+} , Ag^+ 等,配合物的稳定性顺序是: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 。

Ahrland 等人根据上述偏爱成键的特性,将金属阳离子分成 A, B 两类。A 类金属离子在最稳定氧化态下形成配合物的热力学稳定性,随着配位原子改变而变化的趋势为:



A 类金属阳离子包括 I A, II A, III A 和 III B 族以及镧系、铜系阳离子,包括处于较高氧化态的轻 d - 过渡金属阳离子(如 Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} 等)。偏爱于跟这些阳离子成键的配位体称作 A 类配位体。B 类金属阳离子形成配合物的热力学稳定性,随着配位原子改变的变化趋势大致与 A 类金属阳离子的情况相反,即:



B 类金属阳离子包括处于较低氧化态的过渡金属阳离子和重 d - 过渡金属阳离子(如 Pb^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} 等)。跟这些金属阳离子成键的配位体称为 B 类配位体。1963 年,皮尔逊将上述经验分类法加以扩展,并归纳成路易斯酸碱相互作用的

“硬软酸碱原理”，即“硬酸爱与硬碱结合，软酸爱与软碱结合”。所谓硬碱通常是指那些配位原子电负性高，因而束缚电子能力强，极化性(变形性)小，难于被氧化的配位体；而软碱通常则指那些配位原子电负性低，因而束缚电子能力弱，极化性大，易于被氧化的配位体，硬酸就是那些偏爱跟硬碱反应的物质，它们通常是低极化性，半径小，高氧化态，不具有易被激发的外层电子的阳离子。软酸是那些偏爱跟软碱反应的物质，它们的特点是极高化性，低(或零)氧化态，半径大及具有易被激发的外层电子(d 电子)等。同时，皮尔逊还把一些性质上介于上述两类酸碱之间的物质称作交界酸或交界碱(见表 1.3)。

表 1.3 重要的硬软酸碱

硬酸	$\text{H}^+, \text{Li}^+ - \text{Cs}^+, \text{Be}^{2+} - \text{Ra}^{2+}, \text{Al}^{3+} - \text{Tl}^{3+}, \text{Se}^{3+} - \text{Ac}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{UO}_2^{2+}, \text{Pu}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{Si}^{2+}, \text{BeMe}_2, \text{BF}_3, \text{B(OR)}_3, \text{Al(CH}_3)_3, \text{SO}_3, \text{CO}_2$
交界酸	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{B(CH}_3)_3, \text{SO}_2, \text{NO}^+, \text{R}_3\text{C}^+$
硬碱	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}, \text{OR}^-, \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$
交界碱	$\text{Br}^-, \text{SO}_3^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{N}_2, \text{N}_3^-, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
软酸	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Ti}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{CH}_3\text{Hg}^+, \text{BH}_3, \text{Co(CN)}_5^{2-}, \text{I}_2, \text{Br}_2, \text{ICN}, \text{醌类}, \text{三硝基苯}, \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}, \text{M}^0 (\text{金属原子})$
软碱	$\text{I}^-, \text{H}^-, \text{R}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{RSH}, \text{R}_2\text{S}, \text{SR}^-, \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{CO}, \text{RNC}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6$

2. 对软硬酸碱理论的几种解释

必须强调, HSAB 原理只是一种对路易斯酸碱进行分类的经验方法, 而不是对酸碱进行解释的理论。实际上对 HSAB 原理至今还没有一个令人满意的简单理论说明。

在 1965 年的国际会议上一致认为硬对硬具有离子键的特点, 软对软则与共价键的形成密切相关。对于硬-硬相互作用的简单解释, 认为主要是静电的或离子的相互作用, 大多数典型的硬酸和硬碱是可以形成离子键的离子, 如 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{F}^-, \text{OH}^-$ 等。由于阴阳离子的静电能与原子间的距离成反比, 因此阳离子的体积越小, 硬酸和硬碱之间的吸引力就越大。但是这种静电解释不能用来说明软-软相互作用的明显稳定性, 因为体积大的离子静电能应该比较小, 所以认为软-软相互作用主要是形成共价键。这就解释了为什么所有典型的软酸是那些具有 6 个或更多 d 电子的过渡金属, 特别是具有 10 个 d 电子组态的 Ag^+ 和 Hg_2^{2+} 离子, 其中 d 电子的极化能力和变形性起着重要的作用。这就是离子-共价学说。

Klopman 应用前线分子轨道理论解释软硬酸碱的性质和反应, 他认为碱是电子对的给予体, 它的反应性质主要决定于它的最高已占的分子轨道; 酸是电子对的接受体, 它的反应性质主要决定于它的最低未占轨道。当这两个轨道能量相差大时, 则在酸和碱之间很少有电子转移, 产生一个电荷——制约反应, 即离子型反应, 所以键合具有静电性, 相应于硬-硬的相互作用。如果酸碱的前沿分子轨道的能量接近, 则酸碱之间就有显著的电子转移, 产生一个前言——制约反应, 即分子间轨道重叠而形成共价键, 相应于软-软相互作用