

教育部师范教育司组织编写
中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材

中级无机化学选论

朱文祥 主编
朱文祥 章伟光 杨修造 合编

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部师范教育司组织编写的中学教师进修高等师范本科(专科起点)教材,是为高年级化学专业编写的。

本书的特点是知识涉及面广,与现代研究领域结合紧密。其主要内容有:酸碱理论与非水溶液化学,无机化学中的热力学问题,对称性与分子结构,配位化学基础,金属有机化合物,无机固体化学概论,元素与元素性质的周期性,元素化学新论,生物无机化学,以及无机化学研究前沿。

本书可作为本科化学专业中级无机化学教材使用,也可供其他相关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

中级无机化学选论/朱文祥主编 .—北京:高等教育出版社,2003.6

ISBN 7 - 04 - 011985 - 4

I .中… II .朱… III .无机化学 IV .061

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 009882 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			
开 本	850×1168 1/ 32	版 次	年 月第 版
印 张	13.75	印 次	年 月第 次印刷
字 数	350 000	定 价	17.30 元

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

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话: (010)84043279 13801081108

传 真:

E - mail: dd@hep.com.cn

地 址: 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮 编: 100009

责任编辑	杨树东
封面设计	张楠
责任绘图	吴文信
版式设计	陆瑞红
责任校对	朱惠芳
责任印制	

编 者 的 话

致教师

无机化学是化学的重要分支学科,也是化学教学入室之门。化学系学生步入大学后的第一门课便是普通化学或基础无机化学,课程的核心内容便是化学学科中最基础的化学知识。无机化学不仅是中学化学的延伸和大、中学化学教学的结合部,而且也是后续课,如物理化学、结构化学和分析化学的基础,它具有承前启后的重要作用。然而无机化学本身也与其他学科一样,获得了巨大的发展,它不仅在内容上有了“爆炸”性的增加,而且在知识特性上也有了质的变化,它不再是过去的单纯描述性的资料累积,而像其他学科分支一样,步入了一个理论成熟、定量精密的高级阶段。因此要让本科大学生真正全面了解现代无机化学的面貌,在教学上不是一件易事,传统的教学体制和方法已不再能适应这种变化的要求,化学教学改革,尤其是无机化学教学的改革已是一项刻不容缓的重要任务。

20 世纪 80 年代以前,在多数师范院校化学系的教学计划中,无机化学只在一年级开设,在学生往后的三四年学习中,再也无缘接触无机化学,等到他们做毕业论文,正好需要用到大量的无机化学知识时,却猛然发现他们所学得的无机化学知识,无法满足毕业论文科研工作的需要。同时由于事隔三年了,当初在一年级老师教给他们的这点少得可怜的无机化学知识忘得也差不多了,而在中学化学教学中,无机化学知识偏偏又是教学中的重头戏,因此,学生在中学教育实习中也感到力不从心。其实,从认识论角度看,学习过程是一个“温故而知新”的过程,不能“一步到位”,以往那种

缺乏必要循环的“毕其功于一役”的方针肯定是行不通的。因此,近年来多数师范院校在继续保留一年级的无机化学课程的基础上,在三年级第二学期为全体学生开设了一门“中级无机化学”新课程。在中级无机化学教学中,我们应尽量运用结构化学、物理化学以及其他前导课的理论知识来解决无机化学的具体问题,使事实与理论融为一体,使无机化学的知识得以系统化、理论化,彻底改变过去“存在、制备、性质、应用”千篇一律、枯燥乏味的教学状况,也改变了过去无机化学“无理”的形象。同时对于学生过去学过的物理化学、结构化学知识也是一次深化、应用和提高的机会。实践经验告诉我们,“分层次、按阶段”的教学方针,是无机化学课程体系改革的一种成功方案。

中级无机化学课程是为本科高年级学生和大专毕业生在学完基础无机化学、结构化学、物理化学、有机化学和分析化学等先行课程后,继续学习无机化学而设计的。教学目标是使学生能尽量运用结构化学、物理化学等理论知识来解决无机化学的问题,使大量的貌似杂乱无章的无机化学元素和化合物的描述性知识得以系统化、条理化和规律化;使无机化学的教学在理论水平上有较显著地提高;使学生对现代无机化学的一些新领域、新知识和新成就有所了解,以开阔学生的视野,拓宽学生的知识面,力求体现“综合”、“深入”和“新颖”诸特点。力求既能反映无机化学的知识前沿、新理论成就和新实验成果,又能让其知识层次定位于中等水平;既注意理论指导实际,用理论来解决无机化学实际问题,又重视与中学化学教学实际的密切联系。

本选论包括十个专题:(1)酸碱理论与非水溶液化学:现代酸碱概念,软硬酸碱原理,*超酸及其应用;(2)无机化学中的热力学问题:晶格能与玻恩-哈伯循环在无机化学中的应用,金属活动性顺序与电极电势,*无机反应中的耦合现象;(3)对称性与分子结构:对称操作与对称元素,点群,*特征标表,*不可约表示,群论在无机化学中的应用;(4)配位化学基础:配位场理论及其应用,配合

物的热力学稳定性,光谱和磁学性质,* 配合物反应动力学;(5)金属有机化合物:金属羰基化合物,夹心式结构化合物,蔡斯盐及烯、炔烃配合物;(6)无机固体化学概论:无机固相反应,无机固体结构与无机物性质,缺陷,无机固体材料;(7)元素与元素性质的周期性:元素性质变化的一般规律,元素性质变化的“非规则性”,* 原子核的结构与性质,元素周期性展望;(8)元素化学新论:氢的化学,硼烷及其衍生物,稀土元素化学;(9)生物无机化学:生命必需元素,宏量和微量元素在生命体中的形态和功能;* (10)无机化学研究前沿:超分子化学, C_{60} 及富勒烯,纳米材料,金属原子簇。

本教材可供 72 学时的课堂教学使用。既然是“选论”,就应该让大家有较大的选择余地。老师们可以根据学生的具体情况和教学计划自由选讲其中的内容。一般地讲,带“*”的内容要求较高,可视具体情况灵活取舍。

致学生

你们学习过一年的无机化学(基础无机化学),如果问你们:“什么是无机化学?”,恐怕你们当中大多数人会回答说:“研究无机化合物的化学就是无机化学”。如果问:“你喜欢无机化学吗?”,答案会因人而异,而且说“不喜欢”的人或许还多于说“喜欢”的!这是为什么呢?难道是无机化学真的不好,没意思,还是你没真正了解无机化学?或是无机化学教师没能够真正教好无机化学?实际上这几方面的原因都存在。

无机化学的特点是什么?

无机化学是研究周期表中一百多种(114种)元素以及除了烃和烃的衍生物以外的所有化合物的结构、性质、反应和应用的学科。与其他化学学科相比,它具有鲜明的“内容丰富”、“体系庞杂”、“历史悠久”等特点。

说它内容丰富,是说它涉猎的元素多、化合物多、反应多。这当然是一件好事,因为它给我们留下了研究的广阔空间,为我们提

供了探索创新的极好机运。然而不可否认,它也给学习者带来了困难,特别是对初入化学殿堂的一年级学生,由于你们还没有掌握足够的数理知识,主要靠强记的方法来学习无机化学知识,因而感到内容琐碎,需要记忆的东西很多。但是当你们学过物理化学、结构化学以及基础无机化学以后,再来学习中级无机化学,你们就会发现,元素虽多,化合物虽广,但这些知识之间彼此存在着密切联系。掌握其中的关键性实例,是完全可以“举一反三”的。这就是人们常说的“会读书的人,书越读越薄”的道理。况且,如今信息时代里,我们有更多自我获取知识的途径和方法,我们完全用不着把自己当成一个资料库。

说它体系庞杂,是说它的规律性差。它既不像物理化学那样推理严密,也不像结构化学那样玄妙有趣,也没有有机化学那样条理清晰。虽然我们已经有了元素周期律和元素周期表。但在无机化学中不符合周期律的事实比比皆是,例如原子的电子结构(排布)不符合周期律的例子很多,元素化合物的性质和反应不遵守周期律的也不乏其例,因而,有的学生甚至风趣地把无机化学叫做“无理化学”。造成这种情况的原因是由于在一年级时,大家还没学习过现代理论化学知识,教师只能借助于周期律、周期表“四大平衡”和极其简单的结构化学知识来解释、说明相关问题,难免会感到无机化学“没有规律”,“处处无理”。其实,现代结构化学、物理化学的成就几乎可以把无机化学的全部事实系统化、条理化和理论化。

说它历史悠久,是说化学的历史有多久,无机化学的历史就有多久。这本来是一件可以引以自豪的事情,但部分学生由于不了解现代无机化学的真实面貌,错误地把历史悠久与陈旧落后联系起来,因而在学过一年无机化学后,对该课程不再感兴趣。其实,悠久并不就意味着落后,事实上近十几年来,无机化学获得了突飞猛进发展。例如, C_{60} 和富勒烯的发现开辟了化学上的一个新的研究领域;化学家因臭氧层中游离基反应的研究获得了诺贝尔化学

奖的殊荣;生命体系中无机元素的生物化学研究诞生了一门新兴的边缘学科——生物无机化学;纳米技术和纳米科学将成为 21 世纪化学和材料科学的前沿学科。由此看出,无机化学这棵“老树”,仍然枝繁叶茂,果实累累。

怎样才能学好无机化学呢?

学习无机化学与学习其他化学学科一样,既要依据本学科的特点,又要结合学习者自己的实际。仔细分析化学学科的知识结构,可以认为它们分属于三个方面,即“前因”、“后果”和“来龙去脉”。物质的性质、实验结果就是“后果”,对这些结果的分析、说明,即化学中的各种理论、原理就是“前因”(原因);而“来龙去脉”讲的是“过程”,这里的“过程”就是化学中的研究方法。因此,以下几点对于学好无机化学至关重要:

第一,要重视化学理论的学习。“一堆石头,不称其为建筑,一堆事实,不称其为科学。”无机化学也像其他化学分支一样,有它自己的理论体系。要力求用现代理论化学的原理、方法作指导,分析、说明和归纳无机化学的实验事实,将大量貌似杂乱无章的知识系统化、条理化和理论化。只有这样,才能举一反三,收到事半功倍的效果。

第二,由于无机化学内容多,涉猎的范围广,而且描述性的内容占的比重较大。无机化学不同于物理化学和结构化学,它有大量的非常有用的实验事实需要你们了解和掌握,而这些实验事实目前还无法用一个公式或定理推演出来,如周期表中元素的位置,各种元素及化合物的一些特殊结构、性质、反应和一些重要的应用等,因此还需要有适当的记忆,不过这种记忆不应该是死记硬背,而应该是理论指导下的记忆。

第三,无机化学是研究无机物的化学。显然,学习无机化学不能离开化学实验。同学在学习中,比较重视“前因”和“后果”的学习,相对忽略了对“来龙去脉”的研究,即忽略了获取“前因”、“后果”的过程。而如果不了解化学知识的“来龙去脉”,就不能称其为

一个真正的化学家和好的化学教师。一个反应是这样而不是那样进行的,一个分子属于这种结构而不属于那种结构,根据是什么?你又是怎么知道的?对于一个新获得的化合物,你将怎么获取它的性质、结构和反应的信息?要解决上述问题便离不开化学实验。所以,只要有条件就应该多做实验,做好实验。

以上几点是依据学科的特点而提出的,对于大家应该基本适用。然而,每个人的基础不同,兴趣各异,故在遵循共同原则的情况下,各人还可以有自己特色的一套学习方法。科学的方法与科学本身一样重要,我们鼓励大家积极探索,认真实践,总结出一套适合自己特点的学习无机化学的方法。

编写出版

本书是在高等教育出版社化学室耿承延副主任的组织、指导下完成的。参加本书编写工作的有北京师范大学化学系朱文祥(负责前言、第一、三、四、九章)、华南师范大学化学系章伟光(负责第五、六、七、十章)、华东师范大学化学系杨修造(负责第二、八章)和浙江师范大学化学系应桃开(参加本书的编写大纲的讨论)。朱文祥负责全书的设计规划和修改定稿工作。上述四校的教学改革经验和同行们的研究成果对本书都有贡献。本书所引用的国内外教材、教学参考书对本书的撰写都有重要的参考价值,编者谨向所引用书刊的作者致以深切的谢意。

朱文祥

2001年7月 北京

目 录

第一章 酸碱理论与非水溶液化学	1
§ 1.1 酸碱概念	2
§ 1.2 酸碱强度	15
§ 1.3 非水溶液化学	38
参考文献	42
习题	43
第二章 无机化学中的热力学问题	45
§ 2.1 晶格能与玻恩 - 哈伯循环在无机化学中的应用	45
§ 2.2 Ellingham 图及其在冶金方面的应用	61
§ 2.3 电极电势与金属的活泼性	72
§ 2.4 无机反应中的耦合现象	84
参考文献	87
习题	88
第三章 对称性与分子结构	92
§ 3.1 对称性	92
§ 3.2 对称操作与对称元素	93
§ 3.3 点对称操作群(点群)	100
§ 3.4 特征标表	109
§ 3.5 对称性与群论在无机化学中的应用	118
参考文献	126
习题	126
第四章 配位化学基础	129

§ 4.1	配合物的基本概念	129
§ 4.2	配合物的制备	139
§ 4.3	配合物中的成键作用与电子结构	147
§ 4.4	配合物的反应动力学和反应机理	171
参考文献		183
习题		184
 第五章 金属有机化合物		188
§ 5.1	概述	188
§ 5.2	金属羰基化合物	199
§ 5.3	含烯、炔和烯基配体化合物	208
§ 5.4	夹心结构配合物	212
参考文献		215
习题		216
 第六章 无机固体化学概论		219
§ 6.1	无机固相反应	220
§ 6.2	无机固体结构与性质	222
§ 6.3	晶体中的缺陷	238
§ 6.4	无机固体材料	243
参考文献		252
习题		252
 第七章 元素与元素性质的周期性		254
§ 7.1	元素的起源与分布	254
§ 7.2	元素性质变化的一般规律	263
§ 7.3	元素性质变化的“非规则性”	273
§ 7.4	原子核的结构与性质	277
§ 7.5	元素周期系展望	284

参考文献	288
习题	288
第八章 元素化学新论	290
§ 8.1 氢的化学	291
§ 8.2 硼烷及其衍生物化学	310
§ 8.3 重要非金属元素的环境化学	319
§ 8.4 稀土元素化学	334
参考文献	344
习题	345
第九章 生物无机化学	347
§ 9.1 生命必需元素	348
§ 9.2 金属离子在生命体中的作用	350
§ 9.3 宏量金属元素	354
§ 9.4 重要痕量过渡元素	358
§ 9.5 无机元素与健康	376
参考文献	381
习题	381
第十章 无机化学研究前沿	383
§ 10.1 超分子化学	383
§ 10.2 C ₆₀ 及富勒烯	395
§ 10.3 分子聚集体化学	398
§ 10.4 金属原子簇化学	410
参考文献	417
习题	417
附录	419

附录一	单位及其换算	419
附录二	某些重要物理常数	421
附录三	一些重要对称群的特征标表	421

第一章 酸碱理论与非水溶液化学

内容提要 with 学习指导

本章内容为无机化学的基础知识,它是对基础无机化学中学过的酸碱知识的总结、扩展与提高,读者应较全面地掌握以下内容:

1. 掌握路易斯理论、溶剂体系理论的要点,结合具体实例了解相应物质之间的酸碱反应;
 2. 掌握二元氢化物、无机含氧酸、碱物质酸碱强度变化规律,了解酸碱强度与分子结构之间的关系;
 3. 掌握 HSAB 原理及其应用;
 4. 了解超酸的概念及超酸的主要用途,主要非水溶剂以及一些常见物质在硫酸和液氨中的反应;
 5. 了解氨化电子的性质与应用。
-

酸碱化学是无机化学最重要的基础知识之一。大部分化学反应是发生在富电子物种和缺电子物种之间的。广义的酸碱化学实际上就是讨论发生在这两类物种之间的化学相互作用。近代的酸碱理论在总结归纳酸碱物质的反应性能方面具有理论指导意义。同时,物质在非水溶剂中的化学行为,配位化合物的稳定性等一些现代无机化学的重要领域也都与近代酸碱理论有联系。因此本书的第一章就来介绍酸碱理论与非水溶液化学。

§ 1.1 酸碱概念

“三酸两碱”是人们最熟知的化学产品。酸碱物质在工农业生产和日常生活中占据着非常重要的地位。在很多化工生产过程中,使用着大量的酸碱反应物和酸碱催化剂。动植物细胞中的几乎每一个生化过程都涉及酸碱平衡。土壤和水的酸碱度对植物的生长、发育至关重要。酸碱原理在研究无机、有机和生化的催化作用,在研究氧化 - 还原、络合反应中都有重要应用。酸碱化学是现代化学的重要组成部分。

1.1.1 早期的酸碱概念

有关酸碱概念的历史几乎同化学本身一样悠久。人们最初对酸碱的认识是从它们的反应现象、特征入手的。很早就发现,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,能使某些蓝色的植物染料变成红色;而另有一类物质,在水溶液中具有肥皂似的滑腻感,能使某些红色植物染料变成蓝色。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,而具有“盐味”。因此人们称第一类物质为酸,即具有酸味的物质,英文 acid(源于拉丁文 acidus)、德文 Saure(源于 sauer)都寓含有酸味的意思;称第二类物质为碱,即能中和酸的物质。英文 alkali 源于阿拉伯语 alqili(草木灰),即像草木灰那样能中和酸的物质;称酸碱中和的产物为盐,即具有盐味的物质。

最早(18 世纪末)试图对酸的特性进行理论说明的人是法国化学家拉瓦锡(A. Lavoisier)。他从自己创立的燃烧的氧化学说出发,认为所有的酸必都含有一种叫做“酸素”(acidifying principle)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,当时的化学家都普遍接受了这种“酸素”观点,人们现在仍

可从有关氧元素的多种文字的名称中看出这一历史痕迹来。英文 Oxygen 是从希腊语 Oxys(酸)和 genna(产生)而来的,即构成酸的物质。德文 Sauerstoff (成酸的物质)、俄语 Кислород (源于 Кислота,酸)都是成酸的意思。而日语则直呼氧为“酸素”。但是,后来人们发现,盐酸这一最重要的酸并不含有氧。1815 年,英国化学家戴维(H. Davy)首先注意到,构成酸的关键元素是氢,不是氧。1838 年德国化学家李比希(J. Liebig)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。这或许可以算作第一个比较满意的酸的定义。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“它们是能中和酸形成盐的物质”的认识水平上。对于碱的结构上的特点,仍然一无所知。关于酸碱的近代概念,只是在 19 世纪 80 年代德国化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)和瑞典化学家阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius)提出电解质的电离理论后才逐渐建立起来。

1.1.2 近代酸碱理论

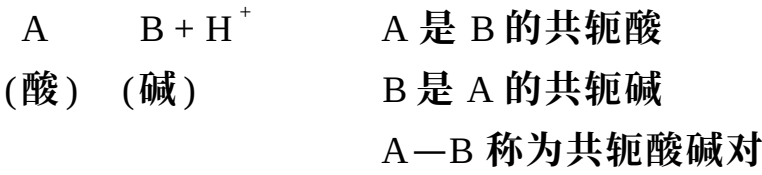
1. 阿伦尼乌斯的水 - 离子理论

阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius)于 1887 年提出:凡在水溶液中产生氢离子 H^+ 的物质叫做酸,而在水溶液中产生氢氧离子 OH^- 的物质叫做碱。酸碱中和反应就是 H^+ 和 OH^- 结合生成中性水分子的过程。这就是大家熟知的建立在电离理论基础上的水 - 离子酸碱定义。从定性的角度讲,它并不比李比希的定义前进多少。但是它给出了一个比较满意的碱的定义。水 - 离子理论抓住了氢离子和氢氧离子这一关键问题。它的重要性在于提供了一个描述酸碱强度的定量标度。因为溶液中氢离子和氢氧离子的浓度是可以通过测量电导而加以测定的。利用 pH 计可以直接测出 H^+ 浓度,利用酸碱平衡常数 K_a 、 K_b 或 pK_a 、 pK_b ,人们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承认能提供水溶性的 OH^- 的物质是碱,而不承认像 Ac^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 以及 NH_3 那样的物质也是碱。因此,不能说明像气态 NH_3 和 HCl 之间的酸碱反应。水 - 离子理论在说明氨水的碱性时,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,仅存在以氢键连接的氨的水合物 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。水 - 离子理论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 SO_2 、液态 N_2O_4 和液态 BrF_3)中的酸碱反应,更无法阐述根本不存在溶剂的酸碱反应体系,如 BaO(s) 跟液态或气态 SO_3 反应生成 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 等。

2. 布朗斯特 - 劳莱的质子理论

丹麦化学家布朗斯特 (J .N .Br nsted), 英国化学家劳莱 (T .M .Lowry) 几乎同时(1923 年)独立地提出了他们的酸碱定义。根据 Br nsted - Lowry 定义,任何能释放质子的物种叫做酸,任何能结合质子的物种叫做碱。前者也叫做质子给予体,后者也称为质子接受体。酸失去一个质子后形成的物种叫做该酸的共轭碱,碱结合一个质子后形成的物种称为该碱的共轭酸,即



一个酸碱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

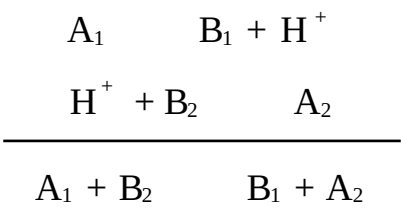


表 1 - 1 中列出了最常见的共轭酸碱对。

质子理论最明显的优点是它将酸碱概念推广到了所有的质子体系中,而不问它的物理状态如何,也不管它是否有溶剂存在。例如,下列反应都是质子理论范畴内的酸碱反应: