

无机化学丛书

·第二卷·

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

铍 碱土金属 /顾学民
硼 /龚毅生
铝 /臧希文 汤卡罗
镓分族 /吕云阳 曾文臻



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第二卷

铍 碱土金属

顾学民

硼

龚毅生

铝

臧希文 汤卡罗

镓分族

吕云阳 曾文臻

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第二卷第 4,5,6,7,8 专题,主要论述了第 IIA、IIIA 族各元素的存在形式、物理和化学性质、制备方法以及这些元素的化合物的性质、用途及合成方法。本书可供高等学校师生以及从事化学化工方面的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书. 第 2 卷, 铍、碱土金属、硼、铝、镓分族/顾学民等编著.
—北京: 科学出版社, 2011
(中国科学技术经典文库. 化学卷)

ISBN 978-7-030550-3

I. ①无… II. ①顾… III. ①无机化学-丛书 IV. ①O61-51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 042543 号

责任编辑: 杨淑兰 胡华强 张淑晓 / 责任校对: 包志虹
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京市农林印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1990 年 2 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 3 月第三次印刷 印张: 35 1/4

印数: 1—1 500 字数: 674 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《无机化学丛书》十卷书目

第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属

第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝 8. 镓分族

第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族

第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族

第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族

第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族

第七卷 21. 钪 22. 稀土元素

第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族

第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系

第十卷 29. 铜系 30. 铜系后元素

《无机化学丛书》编委会

顾 问 戴安邦 顾翼东

主 编 张青莲

副主编 申泮文

编 委 尹敬执 曹锡章 吕云阳 唐任寰

《无机化学丛书》序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。20 世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作。经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷,共四十一个专题,从 1982 年起陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982 年 9 月

前 言

《无机化学丛书》第二卷包括五个专题：4. 铍，5. 碱土金属，6. 硼，7. 铝，8. 镓分族。

专题4. 铍，5. 碱土金属，主要介绍单质和化合物的性质、制备及其应用，特别是对铍的配位化学，铍合金以及镁、钙的盐类及有机化合物作了较详细的叙述。这两个专题由厦门大学顾学民同志编写。

专题6. 硼，对硼和硼化合物的价键、结构和性质以及硼烷及其衍生物作了较全面、详细的叙述。本专题由南开大学龚毅生同志编写。

专题7. 铝，叙述了铝及其化合物的冶炼、制备、性质和结构。本专题由北京大学臧希文，汤卡罗同志编写。

专题8. 镓分族，由辽宁大学吕云阳同志、厦门大学曾文臻同志编写。本专题对镓、铟和铊的性质、用途以及回收和提纯方法等分别作了介绍，并广泛地叙述了它们不同价态的无机和有机化合物的性质、制备方法和应用前景。

申泮文教授、顾学民教授对本卷初稿作了审阅。

厦门大学李志贤同志参加了专题5. 的部分编写工作。

沈阳冶炼厂王文绍、刘颂禹同志参加了专题8. 的部分编写工作。

本卷较多引用了 J. C. Bailar, Jr. 等编的“Comprehensive Inorganic Chemistry”一书的有关内容，谨向原作者致谢。

本卷由吕云阳同志负责统编。

编者

1987年1月

目 录

《无机化学丛书》序

前言

4. 铍

4.1 铍和碱土金属的概述	3
1.1 IIA 族和 IA 族性质的对比	3
1.2 IIA 族中铍的独特性	4
参考文献	5
4.2 单质	6
2.1 历史、存在和分布	6
2.2 生产和工业用途	8
2.2.1 从矿物提取铍的化合物	8
2.2.2 金属铍的制备	10
2.2.3 铍的用途	11
2.3 铍的性质	11
2.3.1 核性质	11
2.3.2 物理性质	13
2.3.3 化学性质	13
2.4 生物活性和安全措施	15
2.4.1 生物活性	15
2.4.2 安全措施	15
2.5 分析化学	15
2.5.1 铍和其他元素的分离	15
2.5.2 含铍样品的破坏和溶解	16
2.5.3 容量法	16
2.5.4 重量法	16
2.5.5 比色法或荧光法	16
2.5.6 其他方法	17
参考文献	17

4.3 铍的合金	18
3.1 概论.....	18
3.2 铍铜合金.....	18
3.3 其他铍合金.....	19
参考文献	19
4.4 铍的简单化合物	20
4.1 氢化物.....	20
4.1.1 氢化铍的制备	20
4.1.2 氢化铍的性质	20
4.1.3 硼氢化铍.....	21
4.2 卤化物.....	22
4.2.1 氟化物	22
4.2.2 氯化物	25
4.2.3 溴化物	29
4.2.4 碘化物	29
4.2.5 氰化物	29
4.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸	30
4.3.1 氧化铍	30
4.3.2 氢氧化物和含氧酸	31
4.4 硫化物、硒化物和碲化物	36
4.5 氮化物和叠氮化物等.....	36
4.6 碳化物和硅化物.....	37
4.7 硼化物和硼酸盐.....	38
4.8 碳酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	38
4.9 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐	39
4.10 硫酸盐和硒酸盐	40
4.11 卤酸盐	42
参考文献	42
4.5 有机铍化合物	43
5.1 烷基铍化合物.....	43
5.1.1 二甲基铍.....	43
5.1.2 二乙基铍.....	44
5.1.3 其他二烷基铍化合物	44
5.2 二芳基铍.....	45
5.3 烷基铍氢化物.....	45

5.4 铍的醇化物和酚盐.....	46
5.5 烷基卤化铍.....	47
参考文献	47
4.6 铍的配合物.....	48
6.1 铍与含 IVA 族给予体原子(C)配体的配合物	49
6.2 铍与含 VA 族给予体原子(N,P)配体的配合物.....	50
6.3 铍与含 VIA 族给予体原子(O)配体的配合物	52
6.3.1 有机酸为配体的配合物	52
6.3.2 二酮类为配体的配合物	56
6.3.3 羟基酸为配体的配合物	59
6.3.4 铍的配位聚合物	59
6.4 铍与含 VIIA 族给予体原子(F,Cl,Br,I)配体的配合物	61
参考文献	63

5. 碱土金属(镁、钙、锶、钡、镭)

5.1 碱土金属的通性.....	67
参考文献	74
5.2 碱土金属元素.....	75
2.1 发现史.....	75
2.2 存在和分布.....	76
2.3 工业生产和用途.....	80
2.3.1 镁	80
2.3.2 钙	83
2.3.3 锶和钡	85
2.3.4 镭	85
2.4 碱土金属的实验室制备.....	86
2.4.1 镁	86
2.4.2 钙、锶和钡	86
2.5 晶体结构和同素异形体.....	88
2.6 物理性质.....	89
2.7 核性质.....	91
2.8 化学性质.....	93
2.9 碱土金属的生理作用.....	98
2.10 分析化学.....	103

2.10.1 定性和半定量分析	103
2.10.2 定量分析	105
参考文献	108
5.3 合金	109
参考文献	117
5.4 碱土金属的简单化合物	118
4.1 氢化物	118
4.1.1 氢化镁	118
4.1.2 氢化钙、氢化锶和氢化钡	119
4.1.3 硼氢化合物和铝氢化合物	122
4.2 卤化物	123
4.2.1 氟化物	123
4.2.2 氯化物	124
4.2.3 溴化物	129
4.2.4 碘化物	131
4.2.5 比较二卤化物的结构	132
4.2.6 MHX	132
4.3 氰化物和氰氨化物	133
4.4 氧化物和氢氧化物	133
4.4.1 氧化物(MO)	133
4.4.2 氢氧化物(M(OH) ₂)	136
4.5 过氧化物、超氧化物和臭氧化物	137
4.5.1 过氧化物	137
4.5.2 超氧化物	138
4.5.3 臭氧化物	138
4.6 硫化物、硒化物和碲化物	138
4.6.1 制备	138
4.6.2 性质和用途	139
4.7 氮化物、叠氮化物和磷化物	140
4.7.1 氮化物	140
4.7.2 叠氮化物	140
4.7.3 过氮化物	142
4.7.4 磷化物	142
4.8 硼化物、碳化物和硅化物	143
4.8.1 硼化物	143

4.8.2 碳化物	143
4.8.3 硅化物	144
4.8.4 碱土金属与 IVA 族元素的二元化合物	144
4.9 碳酸盐和有机酸盐	145
4.9.1 碳酸盐	145
4.9.2 有机酸盐	147
4.10 铝酸盐、硅酸盐和铝硅酸盐	148
4.10.1 铝酸盐	148
4.10.2 硅酸盐和铝硅酸盐	149
4.11 钛酸盐	153
4.12 第 VA 族含氧酸盐	155
4.12.1 硝酸盐	155
4.12.2 磷酸盐	156
4.12.3 其他	166
4.13 第 VIA 族含氧酸盐	167
4.13.1 硫酸盐	167
4.13.2 亚硫酸盐	171
4.14 第 VIIA 族含氧酸盐	172
参考文献	173
5.5 有机金属化合物	174
5.1 格氏试剂	174
5.2 其他有机碱土金属化合物	175
5.6 碱土金属的配合物	177
6.1 以 N 为给体原子的配合物	177
6.2 以 O 为给体原子的配合物	178
5.7 IIA 族金属的低氧化态	180
5.8 镭的特殊性能	181
参考文献	181

6. 硼

6.1 前言	185
参考文献	186
6.2 硼的存在及单质	187
2.1 硼在自然界的存在	187

2.2	单质硼的制备	187
2.3	单质硼的结构和性质	188
2.3.1	单质硼的结构	188
2.3.2	单质硼的物理性质	191
2.3.3	单质硼的化学性质	195
	参考文献	197
6.3	硼化物	198
3.1	引言	198
3.2	金属硼化物的制备	199
3.3	二元金属硼化物的结构和成键	203
3.3.1	结构	203
3.3.2	成键	212
3.4	金属硼化物的性质、用途和硼合金	216
3.4.1	物理性质	216
3.4.2	化学性质	218
3.4.3	硼化物的用途和硼合金	221
	参考文献	222
6.4	硼烷及其衍生物	223
4.1	概论	223
4.1.1	硼烷及其衍生物的命名	224
4.1.2	硼烷及其衍生物的结构和成键	226
4.2	乙硼烷(6) B_2H_6	228
4.2.1	制备	228
4.2.2	分子结构和物理性质	229
4.2.3	化学性质	230
4.3	丁硼烷(10) B_4H_{10}	237
4.3.1	制备	237
4.3.2	分子结构和物理性质	238
4.3.3	化学性质	239
4.4	戊硼烷 B_5H_9 和 B_5H_{11}	241
4.4.1	B_5H_9 的制备	241
4.4.2	B_5H_9 的分子结构和物理性质	241
4.4.3	B_5H_9 的化学性质	243
4.4.4	B_5H_{11}	244
4.5	己硼烷 B_6H_{10} 和 B_6H_{12} 以及 $B_6H_6^{2-}$ 离子	246

4.5.1	B_6H_{10}	246
4.5.2	B_6H_{12}	247
4.5.3	$B_6H_6^{2-}$ 离子	248
4.6	辛硼烷 B_8H_{12} 、 B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 B_8H_{18} 以及 $B_8H_8^{2-}$ 离子	249
4.6.1	B_8H_{12}	249
4.6.2	B_8H_{14} 、 B_8H_{16} 和 B_8H_{18}	249
4.6.3	$B_8H_8^{2-}$ 离子	250
4.7	壬硼烷 $(15)B_9H_{15}$ 以及 B_9H^{2-} 离子	251
4.7.1	正- B_9H_{15} 和异- B_9H_{15}	251
4.7.2	$B_9H_9^{2-}$ 离子	252
4.8	癸硼烷 $B_{10}H_{14}$ 和 $B_{10}H_{16}$	252
4.8.1	$B_{10}H_{14}$	252
4.8.2	$B_{10}H_{16}$	258
4.9	$B_{10}H_{10}^{2-}$ 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子	259
4.9.1	$B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子	259
4.9.2	$B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子	260
4.10	几种高级硼烷和硼烷阴离子	262
4.10.1	$B_{16}H_{20}$	262
4.10.2	$B_{18}H_{22}$	262
4.10.3	$B_{20}H_{16}$	264
4.10.4	$B_{20}H_x^{2-}$ 离子	264
4.11	碳硼烷	266
4.11.1	网式碳硼烷	267
4.11.2	巢式碳硼烷	267
4.11.3	闭式碳硼烷	268
4.11.4	碳硼烷阴离子的金属配合物	275
4.12	四氢硼酸盐	282
	参考文献	283
6.5	硼的含氧化合物	285
5.1	硼的氧化物	285
5.2	硼酸	287
5.3	硼酸盐	294
	参考文献	299
6.6	硼的氮化合物和磷化合物	300
6.1	硼的氮化合物	300

6.1.1 氮化硼	300
6.1.2 间三氮三硼环(6)	302
6.2 硼的磷化物	303
6.2.1 磷化硼	304
6.2.2 膦基硼烷(硼膦烷)	304
参考文献	306
6.7 硼的卤化物	307
7.1 三卤化硼和四卤硼酸盐	307
7.1.1 三卤化硼的制备	307
7.1.2 三卤化硼的结构和物理性质	308
7.1.3 三卤化硼的化学性质和四卤硼酸盐	308
7.2 四卤化二硼和其他低卤化硼	317
参考文献	322
6.8 硼的化学分析	323
参考文献	325

7. 铝

7.1 单质	329
1.1 发现史、存在和分布	329
1.1.1 发现史	329
1.1.2 存在和分布	329
1.2 生产和工业用途	330
1.3 物理性质	331
1.4 化学性质	335
1.5 毒性	336
1.6 铝的分析化学	336
1.7 合金	337
参考文献	337
7.2 铝的化合物	339
2.1 铝的氢化物	339
2.1.1 氢氧化铝的配位化合物	339
2.1.2 铝的硼氢化物	340
2.2 卤化物	341
2.2.1 单卤化物	341

2.2.2	三卤化铝	342
2.2.3	三氟化铝	345
2.2.4	三氯化铝	347
2.2.5	三溴化铝	351
2.2.6	三碘化铝	351
2.2.7	三卤化铝的配位化合物	352
2.3	氰化物	356
2.4	氧化物和氢氧化物	357
2.4.1	氢氧化铝	359
2.4.2	羟基氧化铝	360
2.4.3	氧化铝	362
2.5	含 Al—S、Al—Se 键的化合物及碲化物	363
2.6	铝的氮、磷、砷和锑的化合物	365
2.6.1	氮化铝	365
2.6.2	胺基铝和亚胺基铝化合物	366
2.6.3	叠氮化铝	368
2.6.4	磷化铝、砷化铝、锑化铝	368
2.6.5	三异硫氰酸铝	369
2.7	碳化物、硅化物、碳酸盐	370
2.7.1	碳化铝	370
2.7.2	硅化铝	371
2.7.3	碳酸铝	371
2.8	硼酸盐、硼化物	371
2.8.1	硼酸铝 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n\text{B}_2\text{O}_3$	371
2.8.2	硼化铝	372
2.9	羧酸铝	372
2.9.1	甲酸铝	372
2.9.2	乙酸铝	372
2.9.3	其他羧酸铝	373
2.10	醇铝	373
2.11	硅酸盐	375
2.11.1	含有有限的硅—氧团的铝硅酸盐	375
2.11.2	含无限单链 $(\text{SiO}_3)^{2n-}$ 或双链 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6n-}$ 的铝硅酸盐	376
2.11.3	层型铝硅酸盐	376
2.11.4	骨架型硅酸盐	377

2.12	硝酸盐	378
2.13	磷和砷的含氧酸盐	379
2.13.1	亚磷酸铝	379
2.13.2	磷酸铝	379
2.13.3	硫代磷酸铝	381
2.13.4	亚砷酸铝和砷酸铝	381
2.14	硫、硒、碲的含氧酸盐	381
2.14.1	溶剂化的 Al^{3+} 离子	381
2.14.2	亚硫酸铝	382
2.14.3	硫酸铝	382
2.14.4	矾	384
2.14.5	其他硫的含氧酸铝盐	385
2.14.6	铝和其他的含氧酸盐	385
2.15	卤氧酸盐	385
2.15.1	氯酸铝和高氯酸铝	385
2.15.2	溴酸铝	386
2.15.3	碘酸铝	386
2.16	铝酸盐	386
2.16.1	Al^{3+} 在溶液中的水解	386
2.16.2	碱金属铝酸盐	388
2.16.3	碱土金属铝酸盐	389
2.16.4	稀土和其他铝酸盐	391
	参考文献	391
7.3	有机铝化合物	393
3.1	有机铝化合物的一般制备方法	393
3.2	有机铝化合物的特性	395
3.3	三烷基铝和三芳基铝及其反应	395
3.3.1	三烷基铝的物理性质	395
3.3.2	三甲基铝	396
3.3.3	三芳基铝	397
3.3.4	三烷基铝和三芳基铝的反应	397
3.4	有机铝化合物与烯烃的反应	399
3.5	取代的有机铝化合物 R_2AlX 及 RAlX_2	400
3.5.1	有机铝的卤化物	400
3.5.2	有机铝的氢化物	402