

无机化学丛书

· 第八卷 ·

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

钛分族
钒分族
铬分族

/ 申泮文 车云霞

/ 罗裕基

/ 顾翼东 谢高阳 宋 沅 金松林



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第八卷

钛分族

申泮文 车云霞

钒分族

罗裕基

铬分族

顾翼东 谢高阳

宋 沅 金松林

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第八卷,丛书第23,24,25专题,分别叙述了钛分族、钒分族、铬分族的无机化学,系统地介绍了这些元素的存在形式、制备、物理和化学性质、分析方法,并分别讨论了它们的化合物的性质、用途及合成方法。可供高等院校师生及从事化学领域研究的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书. 第八卷, 钛分族、钒分族、铬分族/申泮文等编著. —北京: 科学出版社, 2011

(中国科学技术经典文库. 化学卷)

ISBN 978-7-03-030546-6

I. ①无… II. ①申… 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 042538 号

责任编辑: 胡华强 杨 震 张淑晓/责任校对: 钟 洋

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>

铭浩彩色印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1998 年 9 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 3 月第二次印刷 印张: 29 1/2

印数: 1—1 500 字数: 572 000

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。二十世纪中叶以来,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去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生产的工艺流程。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然有了很大发展,但仍比较落后。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、拟定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、科学研究人员和工程技术人员参阅。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》第八卷包括三个专题:钛分族、钒分族和铬分族。各分族的内容,都叙述了各金属元素及其化合物,从产源、提取、纯制、性质、结构、反应性能以至各种应用。章末附有参考文献,以便进一步查阅资料。

钛分族由申泮文(南开大学教授)和车云霞(南开大学副教授)撰写,严宣申(北京大学教授)审阅;钒分族由罗裕基(中山大学副教授)撰写,顾翼东(复旦大学教授)、宋沅(复旦大学副教授)审阅。严宣申对这两个专题作了统稿。铬分族由顾翼东、谢高阳(复旦大学教授)、金松林(复旦大学副教授)、宋沅撰写,金若水、朱思三、蔡瑞芳(复旦大学副教授)撰写了其中部分内容,严宣申审阅,谢高阳统稿。

本卷论述的九种金属,都在工业上有着重要用途,而多数为我国丰产元素,故此书的问世,将对我国丰富资源的开发利用和国民经济的建设发展,起着应有的作用。

作者学识有限,以致书中缺点错误难免,希望读者批评指正。

作 者

1991年9月于天津、广州、上海

目 录

《无机化学丛书》序

前言

23. 钛 分 族

23.1 钛	3
1.1 元素和单质金属	3
1.1.1 概述	3
1.1.2 发现史	3
1.1.3 存在和资源分布	3
1.1.4 冶金化学和工艺	5
1.1.5 电子结构和价键特征	9
1.1.6 钛的核性质	11
1.1.7 金属钛的物理和化学性质	12
1.1.8 分析化学	14
1.2 钛的化合物	15
1.2.1 合金	15
1.2.2 氢化物	15
1.2.3 卤化物和卤氧化物	16
1.2.4 氧化物	26
1.2.5 钛氧基化合物	32
1.2.6 过氧化物	33
1.2.7 钛酸盐	33
1.2.8 硫化物、硒化物和碲化物	34
1.2.9 氮化物、叠氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	36
1.2.10 碳化物、硅化物和硼化物	37
1.2.11 烷氧化合物	39
1.2.12 配位化合物	43
1.2.13 钛有机化合物	58
参考文献	66

23.2 锆和铪	67
2.1 元素和单质金属	67
2.1.1 概述	67
2.1.2 发现及发展历史	67
2.1.3 存在和资源分布	67
2.1.4 冶金化学和工艺	68
2.1.5 电子结构和价键特征	72
2.1.6 锆和铪的核性质	72
2.1.7 金属的物理性质和化学性质	73
2.1.8 分析化学	75
2.2 锆和铪的化合物	76
2.2.1 合金	76
2.2.2 氢化物	76
2.2.3 氧化物	77
2.2.4 锆酸盐和铪酸盐	79
2.2.5 硫化物、硒化物和碲化物	79
2.2.6 氮化物、磷化物和砷化物	80
2.2.7 碳化物、硅化物和锗化物	81
2.2.8 硼化物	82
2.2.9 卤化物和卤氧化物	82
2.2.10 含氢氧根、氧和过氧的物种	94
2.2.11 碳酸盐	98
2.2.12 硅酸盐	98
2.2.13 硝酸盐、磷酸盐和砷酸盐	99
2.2.14 硫酸盐、硒酸盐、碲酸盐、铬酸盐、钼酸盐、钨酸盐、卤酸盐和高卤酸盐	101
2.2.15 羧酸盐	103
2.2.16 二酮盐	106
2.2.17 烷氧化物、硫醇盐和二硫代氨基甲酸盐	109
2.2.18 氨化物、烷基氨化物、三氮烯化物、酞菁合物和联吡啶合物	112
2.2.19 金属有机化合物	115
2.2.20 氢基和硼氢基化合物	117
2.2.21 锆和铪化合物的立体化学	121
2.2.22 低氧化态化合物	124
参考文献	126

24. 钒 分 族

24.1 绪论	129
参考文献	131
24.2 钒	132
2.1 金属钒	132
2.1.1 发现史	132
2.1.2 钒的同位素	132
2.1.3 存在和分布	133
2.1.4 冶炼简介	133
2.1.5 金属钒的物理性质和化学性质	135
2.2 钒的氢化物	137
2.3 钒与IIIA—VIA族元素的二元化合物	138
2.3.1 钒的硼化物	138
2.3.2 钒的碳化物	139
2.3.3 钒的硅化物	141
2.3.4 钒的氮化物	142
2.3.5 钒的磷、砷、锑、铋化合物	142
2.3.6 钒的硫、硒、碲化合物	143
2.4 含有钒—卤素键的化合物	144
2.4.1 二卤化钒	147
2.4.2 钒(II)的配合物	148
2.4.3 三卤化钒	151
2.4.4 钒(III)的配合物	154
2.4.5 四卤化钒和二卤氧化钒	159
2.4.6 VF_4 和 VCl_4 的加合物	161
2.4.7 五氟化钒及钒(V)的卤氧化物	163
2.4.8 钒(V)的配合物	166
2.5 含有钒—氧键的化合物	168
2.5.1 钒-氧体系	168
2.5.2 低价钒的氧化物	170
2.5.3 五氧化二钒	175
2.5.4 钒-氧类的水溶液化学	179
2.5.5 钒(V)酸盐	185

2.5.6 钒的同多酸和杂多酸盐	192
2.5.7 钒(V)的过氯化物	194
2.5.8 VO^{2+} 类化合物	196
2.6 钒的金属有机化合物	203
2.6.1 二茂钒及其衍生物	203
2.6.2 六烷基钒及其衍生物	206
2.6.3 四烷基钒及其衍生物	209
2.6.4 $(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$ 和 $(\pi\text{-mes})_2\text{V}$	211
参考文献	212
24.3 铌和钽	214
3.1 金属铌和金属钽	214
3.1.1 发现史	214
3.1.2 铌和钽的同位素	214
3.1.3 存在和分布	216
3.1.4 冶炼简介	217
3.1.5 金属铌的物理性质和化学性质	218
3.1.6 金属钽的物理性质和化学性质	219
3.2 铌和钽的氢化物	221
3.2.1 Nb-H 体系和 Ta-H 体系	221
3.2.2 氢化铌	222
3.2.3 二氢化铌	224
3.2.4 钽的氢化物	224
3.3 铌和钽与 IIIA—VIA 族元素的二元化合物	224
3.3.1 铌和钽的硼化物	224
3.3.2 铌和钽的碳化物	227
3.3.3 铌和钽的硅化物	229
3.3.4 铌和钽的氮化物	232
3.3.5 铌和钽与磷、砷、锑、铋的化合物	233
3.3.6 铌和钽的硫、硒、碲化合物	234
3.4 铌和钽含有金属—卤素键的化合物	237
3.4.1 铌和钽的原子簇化合物	238
3.4.2 铌(III)和钽(III)的卤化物相(MX_{3+x} — M_3X_8)	242
3.4.3 铌(IV)和钽(IV)的卤化物及卤氧化物	245
3.4.4 铌(V)和钽(V)的卤化物及卤氧化物	250

3.4.5 铌(V)和钽(V)的卤配合物	262
3.5 铌和钽含有金属—氧键的化合物	268
3.5.1 铌和钽的氧化物及铌酸盐和钽酸盐	268
3.5.2 铌和钽的羧基酸衍生物	280
3.5.3 铌和钽的二醇类配合物	281
3.5.4 铌和钽的醇盐	283
3.5.5 铌和钽的过氧化物	284
3.6 铌和钽的金属有机化合物	285
3.6.1 铌和钽的烷基化合物	285
3.6.2 铌和钽的次烷基化合物	288
3.6.3 铌和钽的环戊二烯衍生物	290
3.6.4 铌和钽的羰基衍生物	294
参考文献	296

25. 铬 分 族

25.1 铬	301
1.1 元素	301
1.1.1 发现和历史	301
1.1.2 存在和分布	301
1.1.3 生产和工业用途	302
1.1.4 纯铬的制备	303
1.1.5 同素异形体	303
1.1.6 同位素	304
1.1.7 物理性质	305
1.1.8 铬的化学与化学性质	307
1.1.9 铬的生物活性	309
1.1.10 分析化学	310
1.2 二元铬合金中的金属间充相	311
1.3 铬与非金属的二元化合物(除氧以外)	312
1.4 π 酸配体的铬化合物	314
1.4.1 羰基铬	315
1.4.2 羰基铬的衍生物	315
1.4.3 其他 π 酸配位体配合物	315
1.5 铬的金属有机化合物	317

1.6 氧化态为 II 的化合物	319
1.6.1 无水二价铬卤化物	319
1.6.2 二价铬的卤合配合物	320
1.6.3 二价铬盐和配合物	320
1.6.4 二价铬氧化物和氢氧化物	321
1.6.5 电子转移反应	321
1.7 氧化态为 III 的化合物	323
1.7.1 无水三价铬卤化物	323
1.7.2 三价铬的卤素配合物和卤氧化物	324
1.7.3 三价铬的氧化物和氢氧化物	324
1.7.4 三价铬的配位化学	325
1.8 氧化态为 IV 的化合物	337
1.8.1 无水的四价铬卤化物和卤合配合物	337
1.8.2 四价铬的含氧酸盐	337
1.8.3 四价铬的氧化物	337
1.8.4 四价铬的烷基化合物	338
1.9 氧化态为 V 的化合物	338
1.9.1 无水的五价铬卤素化合物	338
1.9.2 五价铬的含氧化合物	338
1.10 氧化态为 VI 的化合物	339
1.10.1 六价铬的氟化物	339
1.10.2 六价铬的含氧化合物	339
1.10.3 六价铬与氧化还原反应	341
1.11 铬的过氧化物	343
25.2 钼	345
2.1 发现史	345
2.2 存在与分布	346
2.3 金属的冶炼、制备及应用	347
2.4 钼的核性质	348
2.5 金属钼的性质	350
2.5.1 物理性质	350
2.5.2 化学性质	351
2.6 生物活性	351
2.7 钼的重要化合物	352

2.7.1 二元钼合金	352
2.7.2 钼与非金属的二元化合物	353
2.7.3 π 酸配体的钼化合物	354
2.7.4 钼的金属有机配合物	355
2.7.5 钼(VI)的化合物	356
2.7.6 钼的过氧化物	368
2.7.7 钼(V)的化合物	369
2.7.8 钼(IV)的化合物	378
2.7.9 钼(III)的化合物	380
2.7.10 钼(II)的化合物	383
25.3 钨	387
3.1 前言	387
3.1.1 钨的发现、命名、存在分布及应用展望	388
3.1.2 钨的同位素	391
3.1.3 钨的冶炼	392
3.1.4 钨的生物化学	399
3.2 钨的化合物	401
3.2.1 钨的二元化合物(B, C, Si, N, P 的二元化合物)	402
3.2.2 具有各个价数钨的整比化合物	402
3.2.3 钨的六价化合物	407
3.2.4 钨的五价化合物	411
3.2.5 钨的四价化合物	414
3.2.6 钨的三价化合物	416
3.2.7 钨的二价化合物	420
3.3 钨化合物的特殊类型	421
3.3.1 分子中具有两个价数的钨化合物	422
3.3.2 分子中钨以外其他副族元素的杂入	422
3.3.3 有机小分子作为配位体的钨化合物	423
3.4 钨的多酸	425
3.4.1 钨的同多酸(盐)	425
3.4.2 钨的杂多酸(盐)	430
3.5 钨的过氧化合物	438
3.5.1 过钨酸盐	438
3.5.2 钨的过氧配合物	440

3.6 钨的簇合物	440
3.6.1 钨的双核簇合物	441
3.6.2 钨的三核簇合物	443
3.6.3 钨的四核簇合物	445
3.6.4 钨的六核簇合物	445
3.7 钨的 π 酸配体化合物	447
3.8 钨的金属有机化合物	449
1995 年标准原子量表	453

23. 钛 分 族

