

无机化学丛书

·第五卷·

化学卷

中国科学技术  
经·典·文·库

氧  
硫

/姚凤仪

/郭德威

硒分族

/桂明德



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第五卷

氧

姚凤仪

硫

郭德威

硒分族

桂明德

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第五卷,第15,16,17专题,分别叙述氧、硫、硒分族的无机化学,介绍了氧、硫、硒、碲、钋这五种元素的存在形式、物理和化学性质、化学分析方法,分类讨论了这些元素的化合物的性质、用途及合成方法,可供高等学校教师、高年级学生和研究生、科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书.第五卷,氧、硫、硒分族/姚凤仪等编著. —北京:科学出版社,2011  
(中国科学技术经典文库.化学卷)  
ISBN 978-7-03-030544-2

I.①无… II.①姚… 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042546号

责任编辑:胡华强/责任校对:陈玉凤  
责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

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>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

1990年6月第一版 开本: B5 (720 × 1000)

2011年3月第三次印刷 印张: 28 1/2

印数: 1—1 500 字数: 542 000

定价: 88.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

《无机化学丛书》第五卷包括三个专题：15.氧，16.硫，17.硒分族。

专题 15.氧，讨论了氧和氧化物、臭氧和臭氧化物、水和水合物、过氧化氢和过氧化物以及超氧化物。本专题由南开大学姚凤仪同志编写。

专题 16.硫，讨论了硫及其化合物，并对具有重要生物功能的含硫有机化合物及其生理作用做了叙述。本专题由南开大学郭德威同志编写。

专题 17.硒分族，讨论了硒、碲、钋三个元素的单质及其无机化合物、配合物和有机化合物。本专题由南开大学桂明德同志编写。

本卷的编写工作是在中国科学院学部委员、南开大学教授申泮文先生指导下进行的，本卷初稿经吉林大学曹锡章教授审阅、并请西北大学刘翊纶教授审阅了第 1—5 专题，在此一并致谢。

桂明德

1988 年 9 月于天津

# 目 录

## 15. 氧

<b>15.1 通论</b> .....	3
1.1 氧在自然界中的分布 .....	3
1.2 氧的同位素 .....	3
1.2.1 不稳定同位素 .....	3
1.2.2 稳定同位素 .....	4
1.3 氧原子和单质分子的结构 .....	6
1.3.1 氧原子的电子结构 .....	6
1.3.2 氧分子的电子结构 .....	6
1.3.3 氧的分子结构和晶体结构 .....	7
1.3.4 臭氧的分子结构 .....	9
1.4 氧在形成化合物时的价键特征 .....	11
1.4.1 以氧原子作为结构基础的成键情况 .....	11
1.4.2 以氧分子作为结构基础的成键情况 .....	12
1.4.3 以臭氧分子作为结构基础的成键情况 .....	12
参考文献 .....	13
<b>15.2 氧</b> .....	14
2.1 发现史 .....	14
2.2 制备 .....	16
2.2.1 液态空气的分馏 .....	16
2.2.2 水的电解 .....	16
2.2.3 金属氧化物的热分解 .....	17
2.2.4 过氧化物的分解 .....	17
2.2.5 含氧酸盐的分解 .....	18
2.3 物理性质 .....	19
2.4 化学性质 .....	22
2.4.1 氧气的化学作用 .....	22
2.4.2 液态氧的化学行为 .....	24
2.4.3 溶液中氧的化学作用 .....	24

---

2.4.4 单一态氧的反应和光化氧化	25
2.4.5 氧电极	28
2.5 生理性质	28
2.6 除氧	30
2.7 分析	30
2.8 应用	31
2.9 氧原子和氧离子	31
2.9.1 原子氧	31
2.9.2 离子-分子反应	34
参考文献	35
<b>15.3 氧化物</b>	<b>37</b>
3.1 制备	37
3.2 结构	38
3.2.1 价键特征	38
3.2.2 晶体类型	40
3.3 同素异形现象	48
3.4 物理性质	48
3.5 化学性质	49
3.5.1 酸碱性	49
3.5.2 热化学性质	57
3.6 非化学计量的氧化物	58
参考文献	59
<b>15.4 水</b>	<b>60</b>
4.1 水的净化	60
4.1.1 饮水的净化	61
4.1.2 硬水的软化	61
4.1.3 纯水的制备	63
4.2 水的结构	64
4.3 物理性质	66
4.4 化学性质	69
4.4.1 热稳定性	69
4.4.2 自偶电离	69
4.4.3 同单质作用	70
4.4.4 同化合物反应	71
4.4.5 催化作用	75

4.4.6 水合作用	75
4.5 水合物	75
参考文献	78
<b>15.5 过氧化氢</b>	<b>79</b>
5.1 发现史	79
5.2 分子结构	79
5.3 物理性质	81
5.4 化学性质	82
5.4.1 氧化还原性	82
5.4.2 羟基性质	90
5.5 制备	91
5.5.1 酸解过氧化物法	91
5.5.2 电解-水解法	92
5.5.3 自动氧化法	93
5.6 用途	94
5.7 过氧化氢合物	94
参考文献	95
<b>15.6 过氧化物和含有<math>O_2^{n\pm}</math>物种的化合物</b>	<b>96</b>
6.1 离子型过氧化物和氢过氧化物	96
6.2 共价型过氧化物	98
6.2.1 过渡金属的过氧化物	98
6.2.2 过氧酸和过氧酸盐	99
6.2.3 其他过氧化合物	101
6.3 非化学计量的过氧化物	103
6.4 载氧体	103
6.5 超氧化物	104
6.5.1 制备	104
6.5.2 性质	105
6.6 二氧基盐	105
6.6.1 制备	105
6.6.2 性质	106
参考文献	106
<b>15.7 臭氧和臭氧化物</b>	<b>107</b>
7.1 臭氧	107

7.1.1	发现史	107
7.1.2	制备	107
7.1.3	物理性质	108
7.1.4	化学性质	110
7.1.5	分析	114
7.1.6	应用	114
7.2	臭氧化物	115
7.2.1	制备	115
7.2.2	结构	116
7.2.3	性质	117
	参考文献	118

## 16. 硫

16.1	概述	121
1.1	简史	121
1.2	硫的一般性质及立体化学	122
1.3	硫的同位素	123
1.4	硫在自然界的存在形式	125
1.4.1	自然界中的单质硫	125
1.4.2	自然界中的化合态硫	125
1.4.3	自然界中的有机硫	126
1.5	硫的用途	127
	参考文献	127
16.2	单质硫	129
2.1	硫的生产	129
2.1.1	从自然硫的矿床提取	129
2.1.2	从黄铁矿石制取	130
2.1.3	从天然气、煤气和工业废气中回收	130
2.2	硫的提纯	131
2.3	硫的同素异形体	133
2.3.1	固态硫	133
2.3.2	液态硫	136
2.3.3	硫蒸气	137
2.4	硫的物理性质	138



2.5 单质硫的反应	140
参考文献	143
<b>16.3 硫的化合物</b>	<b>145</b>
3.1 硫的氢化物	145
3.1.1 硫化氢	145
3.1.2 多硫化氢	147
3.2 硫的卤化物	149
3.2.1 氟化硫	149
3.2.2 氯化硫	153
3.2.3 溴化硫和碘化硫	154
3.3 硫的氧化物	155
3.3.1 一氧化二硫	155
3.3.2 一氧化硫	156
3.3.3 三氧化二硫	156
3.3.4 二氧化硫	156
3.3.5 三氧化硫	162
3.4 硫的含氧酸及其盐	164
3.4.1 次硫酸及其盐	164
3.4.2 亚硫酸及其盐	164
3.4.3 硫酸和硫酸盐	167
3.4.4 硫的焦酸和焦酸盐	174
3.4.5 过氧硫酸及其盐	176
3.4.6 硫代硫酸及其盐	178
3.4.7 连二硫酸及其盐	180
3.4.8 连多硫酸和它们的盐	181
3.4.9 连二亚硫酸及其盐	183
3.5 卤磺酸	184
3.5.1 氟磺酸	185
3.5.2 氯磺酸和溴磺酸	186
3.6 亚硫酸酐	186
3.7 硫酸酐	189
3.8 氮化硫	191
3.8.1 四氮化四硫	191
3.8.2 二氮化二硫	193
3.8.3 二氮化四硫	194

3.8.4	$S_4N_3^+$ 离子	195
3.8.5	S—N 环系的其他离子	196
3.9	亚氨基硫	197
3.9.1	亚氨基七硫	197
3.9.2	二亚氨基六硫	198
3.9.3	三亚氨基五硫	198
3.9.4	四亚氨基四硫	198
3.10	硫的卤氮化物	199
3.10.1	硫的氟氮化物	199
3.10.2	硫的氯氮化物	200
3.11	硫的氧氮化物	201
3.12	硫化物	202
3.12.1	一般介绍	202
3.12.2	碱金属硫化物	203
3.12.3	碱土金属硫化物	205
3.12.4	硼族元素硫化物	206
3.12.5	碳族元素的硫化物	207
3.12.6	磷、砷、锑、铋的硫化物	211
3.12.7	锌、镉、汞的硫化物	213
3.12.8	过渡金属的硫化物	213
3.12.9	镧系和锕系元素的硫化物	216
3.12.10	硫化物溶解度大小的一般规律	216
3.13	多硫化物	217
3.14	硫氰、硫氰酸及其盐	219
3.15	硫酸的氨基和亚氨基化合物	221
3.15.1	氨基磺酸及其盐	221
3.15.2	亚氨基二磺酸及其盐	222
	参考文献	223
16.4	含硫化合物在生物体中的作用	225
4.1	重要的含硫有机化合物	225
4.2	具有重要生物功能的含硫化合物	225
4.2.1	铁硫蛋白	226
4.2.2	硫氧还蛋白	226
4.2.3	胰岛素	227
4.2.4	谷胱甘三肽	228

4.2.5 固氮酶	228
4.2.6 辅酶 A	229
4.2.7 生物素	229
4.2.8 硫胺素	230
4.3 硫及其无机化合物在生物体中的转化	231
4.4 硫及其某些化合物对人体的危害	234
4.4.1 硫化氢的毒性	234
4.4.2 二氧化硫的毒性	235
4.4.3 三氧化硫的毒性	235
4.4.4 二氯化二硫和二氯化硫的毒性	235
4.4.5 硫酰氟的毒性	236
4.4.6 硫酰氯的毒性	236
4.4.7 亚硫酰氯的毒性	236
4.4.8 二硫化碳的毒性	236
4.4.9 碳酰硫的毒性	238
4.4.10 单质硫的毒性	238
参考文献	239
<b>16.5 硫及其无机化合物的分析</b>	<b>240</b>
5.1 单质硫的分析	240
5.1.1 单质硫的定性分析	240
5.1.2 单质硫的定量分析	240
5.2 氢硫酸及可溶性硫化物的分析	241
5.2.1 硫离子和氢硫离子的定性分析	241
5.2.2 可溶性硫化物的定量分析	242
5.3 硫酸及其可溶性盐类的分析	243
5.3.1 硫酸根离子的定性分析	243
5.3.2 硫酸根离子的定量分析	244
5.4 可溶性亚硫酸盐的分析	245
5.4.1 亚硫酸根离子的定性分析	245
5.4.2 二氧化硫水溶液及可溶性亚硫酸盐的定量分析	246
5.5 可溶性硫代硫酸盐的分析	247
5.5.1 硫代硫酸根离子的定性分析	247
5.5.2 可溶性硫代硫酸盐的定量分析	247
5.6 过二硫酸根离子的分析	247
5.6.1 过二硫酸根离子的定性分析	247

5.6.2 过二硫酸根离子的定量分析	248
5.7 可溶性硫氰酸盐的分析	248
5.7.1 硫氰酸根离子的定性分析	248
5.7.2 可溶性硫氰酸盐的定量分析	249
参考文献	249

## 17. 硒 分 族

17.1 概述	253
1.1 发现史	253
1.2 存在和分布	253
1.3 用途	255
1.3.1 硒和碲的用途	255
1.3.2 钋的用途	255
1.4 生理活性	255
1.5 分析化学	256
1.5.1 分析试样的分解	256
1.5.2 定性检定	257
1.5.3 定量分析	257
参考文献	260
17.2 单质	261
2.1 制备和生产	261
2.1.1 硒、碲的工业生产	261
2.1.2 钋的制备	265
2.2 提纯	266
2.2.1 硒的提纯	266
2.2.2 碲的提纯	268
2.2.3 钋的提纯	270
2.3 同素异形体	271
2.3.1 硒的同素异形体	271
2.3.2 碲的同素异形体	273
2.3.3 钋的同素异形体	273
2.4 同位素	273
2.5 物理性质	275
2.6 化学性质	276

参考文献.....	277
<b>17.3 无机化合物</b> .....	<b>278</b>
3.1 引言.....	278
3.2 氢化物.....	279
3.2.1 硒化氢和碲化氢.....	279
3.2.2 钋化氢.....	281
3.3 金属的硫属化物.....	282
3.4 卤化物.....	283
3.4.1 低卤化物.....	283
3.4.2 一卤化物.....	284
3.4.3 二卤化物.....	287
3.4.4 四氟化物.....	289
3.4.5 四氯化物.....	291
3.4.6 四溴化物.....	295
3.4.7 四碘化物.....	296
3.4.8 六氟化物.....	298
3.4.9 混合卤化物.....	300
3.5 卤氧化物.....	301
3.5.1 硒(IV)和碲(IV)的二卤氧化物.....	301
3.5.2 二卤十一氧化六碲.....	305
3.5.3 二氟二氧化硒.....	305
3.5.4 含五氟氧硒基的卤氧化物.....	307
3.5.5 含五氟氧碲基的卤氧化物.....	308
3.5.6 八氟二氧化二硒和八氟二氧化二碲.....	309
3.6 拟卤化物.....	310
3.6.1 一氧化硒和一硫氰酸硒.....	310
3.6.2 二氧化硒和二氧化碲.....	311
3.6.3 二硫氰酸硒, 二硫氰酸碲和二硒氰酸硒.....	312
3.6.4 硒、碲的双(三氟甲基)氮氧化物和四氟化钋.....	313
3.7 氧化物.....	314
3.7.1 二氧化物.....	314
3.7.2 三氧化物.....	318
3.7.3 五氧化物.....	321
3.8 氢氧化物、含氧酸及含氧酸盐.....	322

3.8.1	亚硒酸、亚碲酸、氢氧化钋(IV)和相应的含氧酸盐	322
3.8.2	硒酸、硒酸盐、原碲酸和碲酸盐	326
3.8.3	卤基含氧酸和卤基含氧酸盐	331
3.8.4	过氧酸和过氧酸盐	341
3.8.5	硫代含氧酸和硫代含氧酸盐	342
3.8.6	含氧酸的氨基衍生物	348
3.9	硫属互化物	352
3.9.1	硒和硫的互化物	352
3.9.2	碲和硫及碲和硒的互化物	352
3.9.3	硫化钋	353
3.10	氮化物	353
3.10.1	四氮化四硒	353
3.10.2	氮化碲	354
3.10.3	其他氮化物	354
3.11	碳化物	355
3.11.1	一硒化碳和二硒化碳	355
3.11.2	硒硫化碳和碲硫化碳	356
3.11.3	羰基硒、羰基碲和羰基钋	356
3.11.4	硒代碳酸盐	357
3.12	卤酸盐和高卤酸盐	357
3.12.1	卤酸盐	357
3.12.2	高卤酸盐	358
3.13	硫酸盐和铬酸盐	358
3.13.1	硫酸盐	358
3.13.2	铬酸盐	359
3.14	硝酸盐和磷酸盐	359
3.14.1	硝酸碲(II)和碱式硝酸碲(IV)	359
3.14.2	硝酸钋和碱式硝酸钋	359
3.14.3	磷酸盐	360
3.15	碳酸盐和有机酸盐	360
3.15.1	碳酸盐	360
3.15.2	硒(II)和碲(II)的烷基和芳基硫代磺酸盐	360
3.15.3	有机羧酸盐	361
3.16	醇盐	362

3.16.1 四烷氧基硒及其衍生物.....	362
3.16.2 四烷氧基碲及其衍生物.....	363
3.17 硒、碲的聚合阳离子化合物.....	364
3.17.1 硒的聚合阳离子化合物.....	365
3.17.2 碲的聚合阳离子化合物.....	367
3.17.3 聚合阳离子的化学反应.....	369
参考文献.....	370
<b>17.4 配合物</b> .....	<b>371</b>
4.1 含卤配合物.....	371
4.1.1 碲(II)的含卤配合物.....	371
4.1.2 硒(IV)、碲(IV)和钋(IV)的含卤配合物.....	371
4.1.3 碲(VI)的含卤配合物.....	373
4.1.4 硒、碲的四卤化物与某些卤化物(Lewis 酸)的加合物.....	374
4.2 含氧酸配合物.....	377
4.3 氧给予体配合物.....	377
4.3.1 碲(IV)的氧给予体加合物.....	377
4.3.2 硒(IV)、硒(VI)和钋(IV)的氧给予体加合物.....	378
4.4 氮给予体配合物.....	378
4.4.1 硒(I)、硒(IV)和硒(VI)的氮给予体加合物.....	379
4.4.2 碲(IV)的氮给予体加合物.....	380
4.5 硫给予体配合物.....	383
4.5.1 硒的硫给予体配合物.....	385
4.5.2 碲(II)的硫给予体配合物.....	386
4.5.3 碲(IV)的硫给予体配合物.....	392
参考文献.....	395
<b>17.5 有机化合物</b> .....	<b>396</b>
5.1 硒醇和碲醇.....	398
5.1.1 制备.....	398
5.1.2 性质和反应.....	399
5.2 硒醚、碲醚和钋醚 $R_2X$ .....	400
5.2.1 制备.....	400
5.2.2 物理性质和反应.....	401
5.3 二硒醚和二碲醚.....	402
5.3.1 制备.....	402

5.3.2 性质和反应.....	403
5.4 亚硒砷和亚碲砷.....	403
5.4.1 制备.....	403
5.4.2 性质和反应.....	404
5.5 硒砷和碲砷.....	405
5.5.1 制备.....	405
5.5.2 性质和反应.....	406
5.6 有机基一卤化硒.....	406
5.6.1 制备.....	406
5.6.2 性质和反应.....	406
5.7 有机基三卤化硒和碲.....	407
5.8 二有机基二卤化硒、碲和钋.....	408
5.8.1 二有机基二卤化硒.....	408
5.8.2 二有机基二卤化碲和二有机基二卤化钋.....	410
5.9 三和四有机基硒和碲的化合物.....	410
5.9.1 三有机基硒、碲镱盐.....	410
5.9.2 四有机基硒和碲.....	412
5.10 有机基硒、碲含氧酸.....	413
5.10.1 次硒酸.....	413
5.10.2 亚硒酸和亚碲酸.....	413
5.10.3 硒酸.....	415
5.11 硒氰酸酯和异硒氰酸酯.....	415
5.11.1 硒氰酸酯.....	415
5.11.2 异硒氰酸酯.....	417
5.12 含碳—硒和碳—碲双键的化合物.....	417
5.12.1 硒醛和碲醛.....	417
5.12.2 硒酮和碲酮.....	418
5.12.3 硒碳酸胺.....	419
5.12.4 硒脲.....	420
5.13 硒、碲和钋的 $\beta$ -二酮衍生物.....	420
5.14 硒、碲的杂环化合物.....	422
5.14.1 环硒醚和环碲醚.....	422
5.14.2 不饱和环硒醚.....	422
5.14.3 1, 4-二氧杂环己烷的类似物.....	423



---

5.14.4 硒氮杂环.....	424
5.14.5 其他硒杂环.....	424
5.15 生物重要性的有机硒化合物.....	425
5.15.1 含硒氨基酸.....	425
5.15.2 含硒的肽.....	427
参考文献.....	429