

丛书·典藏版

三卷

碳
硅
锗分族

/郝润蓉

/方锡义

/钮少冲



科学出版社

无机化学丛书·典藏版

第三卷

碳 郝润蓉

硅 方锡义

锗分族 钮少冲

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第三卷,第9,10,11专题,分别叙述碳、硅、锗分族的无机化学,介绍了碳、硅、锗、锡、铅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.本书可供高等学校教师、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:典藏版/张青莲主编. —北京:科学出版社,2018.1

ISBN 978-7-03-056380-4

I. 无… II. 张… III. 无机化学-丛书 IV. O61-51

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第012426号

责任编辑:胡华强 杨 震/责任校对:张怡君

责任印制:徐晓晨/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>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年1月第一版 开本:720×1000 B5

2018年1月第一次印刷 印张:27

字数:505 000

定价:998.00元(全10册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《无机化学丛书·典藏版》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

我们在日常教学与科研工作中,常需阅读各类化学图书.一部好书如同一位良师益友,它不仅提供有用的专业知识,并且往往给人以启迪,使读者获益匪浅.我们也希望这套丛书的出版,能为我国化学教学与研究作出有益贡献.

我们负责编写的《无机化学丛书》第三卷分为“碳”、“硅”和“锗分族”三个专题,包括了周期表ⅣA族五个元素.这三个专题的撰写按专题顺序分别由郝润蓉(北京大学化学系)、方锡义(北京大学技术物理系)和钮少冲(辽宁大学化学系)完成.全卷由方锡义负责.卷内各专题的处理次序一般从介绍有关元素的性质开始,然后分类讨论它们的化合物.第9专题“碳”分为四章,第一章是碳元素,其余三章介绍碳的各类无机化合物.有机金属化合物是一大类含碳化合物,但鉴于这类化合物在近代化学中的重要地位,这套丛书已另设专题讨论(见《无机化学丛书》第15卷第37专题),故有关有机金属化合物的内容已从本卷略去.第10专题“硅”分成五章,其中第五章集中介绍各类有机硅化合物(包括硅酮聚合物).第11专题“锗分族”包括锗、锡和铅三个元素分论,每一元素各成一章.

我们应邀参加《无机化学丛书》第三卷的编写,殊感荣幸,但一接触实际工作,遇到的困难不少.主要问题是手头资料不足,时间又仓促,加之我们自己学识水平有限,故本卷在选材、编排以及论述等各方面均难免有不妥甚至错误之处,我们诚恳希望读者赐教和指正.

本卷各专题初稿完成之后,“碳”稿承厦门大学化学系顾学民教授,“硅”稿承南京大学化学系甘兰若教授,“锗分族”稿承北京工业学院化学系曹庭礼教授分别审阅.三位审稿人的共同特点是热情、认真、负责.他(她)们在百忙之中抽出时间逐字逐句细心审阅初稿,并提出极有价值的审稿意见,使作者得到极大帮助.此外,在本卷编写过程中,我们还曾多次受到北京大学化学系华彤文教授、北京大学技术物理系刘元方教授以及辽宁大学化学系吕云阳教授等的关心和指导,我们谨此一并致以诚挚的谢意.

科学出版社的同志们在《无机化学丛书》的编辑与组稿过程中不辞劳苦,精心工作,为《丛书》的顺利出版作出巨大努力.他们对我国科技出版事业的这种献身精神,我们深感钦佩.

作 者

1985年6月于北京

目 录

《无机化学丛书》序
前言

9. 碳

9.1 元素碳	(3)
1.1 概述	(3)
1.1.1 碳的存在形式	(3)
1.1.2 碳的同位素	(4)
1.1.3 碳的成键型式	(6)
1.1.4 碳的化学性质	(7)
1.1.5 碳的分析	(9)
1.2 石墨	(10)
1.2.1 石墨的生产和应用	(10)
1.2.2 石墨的结构	(10)
1.2.3 石墨的物理性质	(12)
1.3 金刚石	(13)
1.3.1 金刚石的结构和性质	(14)
1.3.2 金刚石的人工合成	(15)
1.4 无定形碳及其他形式的碳	(17)
1.4.1 煤	(18)
1.4.2 焦炭	(18)
1.4.3 木炭和活性炭	(18)
1.4.4 炭黑	(19)
1.4.5 碳纤维	(19)
1.4.6 玻璃态碳	(19)
参考文献	(21)
9.2 碳化物与石墨化合物	(22)
2.1 离子碳化物	(22)
2.1.1 含有 C^{4-} 离子的碳化物	(22)

2.1.2	含有 C_2^{2-} 离子的碳化物	(23)
2.1.3	钨系和钨系碳化物	(25)
2.2	间隙碳化物	(27)
2.2.1	IV - VI族(Cr 除外)过渡金属碳化物	(27)
2.2.2	Cr 及 VII、VIII族过渡金属碳化物	(28)
2.3	共价碳化物	(29)
2.4	石墨化合物	(32)
2.4.1	石墨共价化合物	(32)
2.4.2	石墨金属夹层化合物	(36)
2.4.3	其他石墨夹层化合物	(39)
	参考文献	(41)
9.3	碳的氧化物和碳酸盐	(42)
3.1	一氧化碳	(42)
3.1.1	一氧化碳的制备	(42)
3.1.2	一氧化碳的结构和性质	(42)
3.1.3	羰基配合物	(45)
3.2	二氧化碳和碳酸	(47)
3.2.1	二氧化碳的制备	(47)
3.2.2	二氧化碳的结构和性质	(48)
3.2.3	二氧化碳和碳酸	(50)
3.3	一氧化碳和二氧化碳的平衡	(52)
3.4	碳的其他氧化物	(54)
3.5	碳酸盐和碳酸氢盐	(55)
3.5.1	概述	(55)
3.5.2	碳酸钙($CaCO_3$)	(57)
3.5.3	碳酸钠和碳酸氢钠	(60)
3.5.4	碳酸氢铵	(60)
	参考文献	(61)
9.4	碳的其他化合物	(62)
4.1	碳卤化合物	(62)
4.1.1	四卤化碳	(62)
4.1.2	碳的含氧卤化物	(64)
4.2	碳氮化合物	(66)
4.2.1	氰	(66)
4.2.2	氰化氢	(67)

4.2.3	氰化物	(69)
4.2.4	氰的卤化物 XCN	(73)
4.2.5	氨基氰及氰氨化钙	(74)
4.2.6	氰酸(HOCN)及异氰酸(HNCO)	(75)
4.3	碳硫化合物	(77)
4.3.1	CS及硫羰配合物	(77)
4.3.2	二硫化碳及有关化合物	(77)
4.3.3	硫氰酸盐	(80)
	参考文献	(83)

10. 硅

10.1	元素硅	(87)
1.1	引言	(87)
1.2	硅的发现史	(87)
1.2.1	人类早期对天然硅酸盐的利用	(87)
1.2.2	硅单质的制备与早期生产方法	(88)
1.2.3	某些硅共价化合物的早期研究	(89)
1.3	硅的存在形式与分布	(90)
1.4	硅的核性质	(94)
1.5	硅的物理性质	(96)
1.6	硅的化学性质	(100)
1.6.1	硅与无机酸、碱和水的反应	(100)
1.6.2	硅与氧的反应	(102)
1.6.3	硅与卤族元素及卤化物的反应	(104)
1.6.4	硅与其他非金属元素的反应	(106)
1.6.5	硅与金属的反应	(107)
1.6.6	硅原子凝聚反应	(108)
1.7	生物圈中的硅	(109)
1.7.1	自然界的硅循环	(109)
1.7.2	硅在生物体中的分布及其生物效应	(111)
1.8	硅的生产和应用	(113)
1.8.1	硅铁的应用和生产	(114)
1.8.2	化学工业用硅	(114)
1.8.3	超纯硅材料的应用与生产	(115)

1.9	硅的分析化学	(117)
1.9.1	硅元素定性分析	(117)
1.9.2	硅的定量分析	(118)
	参考文献	(119)
10.2	硅的化合物(一)	(121)
2.1	氢化物	(121)
2.1.1	一氢化硅与二氢化硅	(121)
2.1.2	“不饱和”氢化物	(122)
2.1.3	聚硅烯(SiH_2) _x	(122)
2.1.4	硅烷($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)	(122)
2.1.5	氘化物	(129)
2.2	卤化物	(129)
2.2.1	氟化物	(129)
2.2.2	氯化物	(133)
2.2.3	溴化物	(134)
2.2.4	碘化物	(135)
2.2.5	高级卤化物($\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$)	(136)
2.2.6	三元四卤化物($\text{SiX}_n\text{X}'_{4-n}$)	(138)
2.2.7	假卤化物	(140)
2.3	卤代硅烷($\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$)	(142)
2.3.1	制备和性质	(142)
2.3.2	对烯烃和炔烃的加成反应	(145)
2.4	第V、VI族硅烷衍生物	(147)
	参考文献	(150)
10.3	硅的化合物(二)	(154)
3.1	一氧化硅(SiO)	(154)
3.2	二氧化硅(SiO_2)	(156)
3.2.1	天然二氧化硅的形态分类	(157)
3.2.2	二氧化硅的物理性质	(159)
3.2.3	二氧化硅的化学性质	(161)
3.2.4	二氧化硅与其他氧化物的反应	(162)
3.3	硅酸盐	(168)
3.3.1	硅酸盐分类	(168)
3.3.2	含独立阴离子团的硅酸盐	(171)
3.3.3	含阴离子长链的硅酸盐	(172)

3.3.4	含层状结构的硅酸盐	(172)
3.3.5	含三维聚阴离子的硅酸盐	(173)
3.4	硅酸及有关化合物	(175)
3.4.1	单分子型硅酸	(175)
3.4.2	聚分子硅酸	(176)
3.4.3	胶态二氧化硅	(178)
3.4.4	硅胶	(178)
3.5	硅酸的有机酯	(179)
3.5.1	正硅酸四乙酯[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]	(179)
3.5.2	其他正硅酸酯	(181)
3.5.3	高级硅酸的酯类	(182)
3.5.4	硅酸酯的其他反应	(182)
	参考文献	(185)
10.4	硅的化合物(三)	(186)
4.1	硅的金属化合物和硅合金	(186)
4.1.1	I A 金属的硅化物	(186)
4.1.2	II A 金属的硅化物	(186)
4.1.3	III A 金属的硅化物	(188)
4.1.4	硅与IV A 族元素	(188)
4.1.5	过渡金属的硅化物	(188)
4.1.6	镧系及锕系金属的硅化物	(192)
4.2	碳化硅	(192)
4.2.1	碳化硅的制备	(193)
4.2.2	物理性质	(193)
4.2.3	化学性质	(194)
4.2.4	碳化硅的应用	(195)
4.3	含 Si—N 键的化合物	(196)
4.3.1	氮化硅(Si_3N_4)	(196)
4.3.2	其他含 Si—N 键化合物	(198)
4.4	硅与硫族元素的化合物	(200)
4.4.1	硅的硫化物	(200)
4.4.2	硅的硒化物与碲化物	(202)
4.5	四乙酸硅及其他有关化合物	(203)
4.6	硅(IV)的配合物	(205)
4.6.1	氟硅酸与氟硅酸盐	(205)

4.6.2	硅钨酸和其他含硅杂多酸及其盐类	(206)
4.6.3	卤代硅烷与胺的加合物	(206)
4.6.4	硅的螯合物	(208)
	参考文献	(209)
10.5	有机硅化合物	(211)
5.1	Si—C 键的性质	(212)
5.1.1	Si—C 键键长	(212)
5.1.2	Si—C 键键能与反应性质	(213)
5.2	有机硅卤化物	(214)
5.2.1	制备方法	(214)
5.2.2	烷基及芳基氯代硅烷的性质和反应	(217)
5.2.3	其他有机卤代硅烷	(223)
5.2.4	其他类型的有机硅中间体	(224)
5.3	其他有机硅化合物	(226)
5.3.1	有机硅酸酯	(226)
5.3.2	有机硅醇	(227)
5.3.3	有机硅氧烷(纯化合物)	(227)
5.3.4	有机硅胺及有机硅氮烷	(233)
5.3.5	有机硅的硫化物与有机硅硫醇	(236)
5.4	硅酮聚合物	(237)
5.4.1	硅(酮)油	(239)
5.4.2	硅(酮)橡胶	(240)
5.4.3	硅(酮)树脂	(241)
5.4.4	界面膜	(243)
5.4.5	硅酮分析化学	(244)
	参考文献	(250)

11. 锆 分 族

11.1	锆	(255)
1.1	元素锆	(255)
1.1.1	锆的发现史	(255)
1.1.2	锆的存在和分布	(255)
1.1.3	锆的生产	(257)
1.1.4	锆的应用	(258)

1.1.5	锆的同位素	(259)
1.1.6	锆的物理性质	(259)
1.1.7	锆的化学性质	(263)
1.1.8	锆合金	(264)
1.1.9	锆在生物体中的作用	(265)
1.1.10	锆的分析化学	(265)
1.2	锆(Ⅰ)、锆(Ⅲ)化合物	(269)
1.2.1	锆(Ⅰ)化合物	(269)
1.2.2	锆(Ⅲ)化合物	(269)
1.3	锆(Ⅱ)化合物	(270)
1.3.1	二氢化锆[聚锆烯, $(\text{GeH}_2)_x$]	(270)
1.3.2	二卤化锆	(270)
1.3.3	一氧化锆,氢氧化亚锆	(272)
1.3.4	锆(Ⅱ)的硫族化合物	(273)
1.3.5	锆(Ⅱ)的氮族化合物	(274)
1.4	锆(Ⅳ)化合物	(274)
1.4.1	锆烷	(274)
1.4.2	四卤化锆,卤代锆烷	(276)
1.4.3	二氧化锆和锆酸盐	(282)
1.4.4	锆(Ⅳ)的硫族化合物	(285)
1.4.5	氮化锆(Ⅳ)和二亚胺锆	(286)
1.4.6	含氧酸的锆(Ⅳ)盐	(286)
1.4.7	锆-水体系的电势-pH图	(287)
1.5	锆的配位化合物	(290)
1.5.1	卤合锆(Ⅱ)酸盐	(290)
1.5.2	卤合锆(Ⅳ)酸及其盐	(291)
1.5.3	硫代锆(Ⅳ)酸及其盐	(292)
1.5.4	锆钼酸和锆钨酸	(292)
1.6	有机锆化合物	(293)
1.6.1	有机锆化合物的制备方法	(293)
1.6.2	四烷基,四芳基锆	(294)
1.6.3	有机锆氢化物	(294)
1.6.4	有机锆卤化物	(294)
1.6.5	有机锆氧化物(氢氧化物)	(295)
	参考文献	(295)

11.2 锡	(297)
2.1 元素锡	(297)
2.1.1 锡的发现史	(297)
2.1.2 锡的存在和分布	(297)
2.1.3 锡的生产	(297)
2.1.4 锡的应用	(300)
2.1.5 锡的同位素	(300)
2.1.6 锡的物理性质	(300)
2.1.7 锡的核磁共振性质	(304)
2.1.8 锡的 Mössbauer 谱	(304)
2.1.9 锡的化学性质	(305)
2.1.10 锡合金	(307)
2.1.11 锡在生物体内的作用	(307)
2.1.12 锡的分析化学	(307)
2.2 锡(II)化合物	(310)
2.2.1 二卤化锡	(310)
2.2.2 一氧化锡、氢氧化亚锡和亚锡酸盐	(315)
2.2.3 锡(II)的硫族化合物	(317)
2.2.4 含氧酸的锡(II)盐	(320)
2.3 锡(IV)化合物	(322)
2.3.1 锡的氢化物	(322)
2.3.2 四卤化锡和卤氧化锡	(323)
2.3.3 假卤化锡	(329)
2.3.4 二氧化锡	(329)
2.3.5 锡酸盐	(331)
2.3.6 过锡酸及其盐	(332)
2.3.7 锡(IV)的硫族化合物	(333)
2.3.8 含氧酸的锡(IV)盐	(335)
2.3.9 锡-水体系的电势-pH图	(337)
2.4 锡的配位化合物	(341)
2.4.1 锡(II)的配位化合物	(341)
2.4.2 锡(IV)的配位化合物	(343)
2.5 有机锡化合物	(345)
2.5.1 四烷基,四芳基锡	(345)
2.5.2 有机锡氢化物	(347)

2.5.3	有机锡卤化物	(348)
2.5.4	有机锡氧化物	(350)
2.5.5	其他有机锡化合物	(351)
	参考文献	(351)
11.3	铅	(353)
3.1	元素铅	(353)
3.1.1	铅的发现史	(353)
3.1.2	铅的存在和分布	(353)
3.1.3	铅的生产	(354)
3.1.4	铅的应用	(355)
3.1.5	铅的同位素	(355)
3.1.6	铅的物理性质	(357)
3.1.7	铅的核磁共振性质	(358)
3.1.8	铅的化学性质	(358)
3.1.9	铅合金	(359)
3.1.10	铅在生物体内的作用	(360)
3.1.11	铅的分析化学	(361)
3.2	铅(II)化合物	(363)
3.2.1	二卤化铅	(363)
3.2.2	假卤化铅(II)	(369)
3.2.3	卤氧化铅(II)	(371)
3.2.4	一氧化铅和铅(II)酸盐	(371)
3.2.5	铅(II)的硫族化合物	(375)
3.2.6	铅(II)的氮族化合物	(379)
3.2.7	含氧酸的铅(II)盐	(379)
3.3	铅(IV)化合物	(390)
3.3.1	铅(IV)的氢化物	(390)
3.3.2	四卤化铅	(390)
3.3.3	铅(IV)的氧化物与铅(IV)酸盐	(392)
3.3.4	含氧酸的铅(IV)盐	(397)
3.3.5	铅-水体系的电势-pH图	(398)
3.4	铅的配位化合物	(401)
3.4.1	铅(II)的配位化合物	(401)
3.4.2	铅(IV)的配位化合物	(405)
3.5	有机铅化合物	(405)

3.5.1 四烷基、四芳基铅	(405)
3.5.2 有机铅氢化物	(406)
3.5.3 有机铅卤化物	(407)
3.5.4 有机铅氧化物和羟化物	(408)
3.5.5 其他有机铅化合物	(408)
参考文献	(411)