

无机化学丛书

第六卷

卤素

钟兴厚 萧文锦 袁启华 娄润和

5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne

13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar

I B II 徐绍龄 徐其亨 田应朝 刘松愈

29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr

47 Ag 48 Cd 49 吕云阳 50 王文绍 51 Si 52 Rb 53 季振平 54 Xe

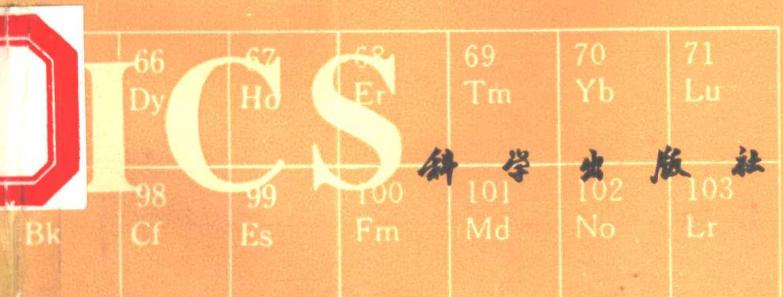
79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn

铜分族

II 徐绍龄 徐其亨 田应朝 刘松愈

III 徐其亨 田应朝 刘松愈

IV 徐其亨 田应朝 刘松愈



内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第六卷,丛书第 18,19,20 专题,分别叙述卤素、铜分族、锌分族的无机化学。系统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,并分类讨论了它们的化合物的性质、用途及合成方法。可供高等学校师生、科技人员参考。

《无机化学丛书》

第六卷

卤 素 钟兴厚 萧文锦 袁启华 娄润和
铜分族 徐绍龄 徐其亨 田应朝 刘松愈
锌分族 吕云阳 王文绍 刘颂禹 季振平

责任编辑 林长青 杨淑兰

科学出版社 出版

北京三里河路 16 号

邮编 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行局发行 各地新华书店经售

1995 年 12 月第一次印刷 开本: 850×1168 1/32

1995 年 12 月第一次印刷 印张: 28 1/4

印数: 平1—400
精1—700
插页: 插 2
字数: 742 000

ISBN 7-03-003647-6/O · 646 (平)

ISBN 7-03-003639-5/O · 644 (精)

定价: 平装 49.00 元
布脊精装 52.00 元

《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

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。本世纪中叶以来，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的兴起密切相关的。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，科学的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

第六卷 前 言

《无机化学丛书》第六卷包括三个专题：18. 卤素，19. 铜分族和 20. 锌分族。

卤素专题中，氟及氯、溴、碘分作两章，卤素间化合物为一章，砹单列一章，分别讨论了单质和化合物，着重对化合物的合成、性质和结构的新知识以及它们的应用作了较详细的介绍。本专题由武汉大学钟兴厚、萧文锦、袁启华教授、娄润和副教授编写。编写初期，张诚善教授曾参与大纲编写并提供部分资料，秦子斌教授在初稿完成过程中提出过许多宝贵意见。本专题由兰州大学张淑民教授审阅。

铜分族专题按铜、银、金次序分三章着重介绍单质、化合物，并就它们的性质、结构及其应用进行讨论。本专题由云南大学徐绍龄、徐其亨教授和刘松愈、田应朝副教授编写，并经萧文锦和季振平审阅。

锌分族专题综述了该分族的通性，并按元素顺序分三章着重介绍单质、化合物的性质、结构与制备。本专题锌、汞两章由辽宁大学吕云阳教授和沈阳冶炼厂王文绍、刘颂禹高级工程师编写，镉由武汉大学季振平副教授编写。锌、镉、汞三章依次由北京大学严宣申、黄竹坡教授及中国科学院北京化学研究所梁树权教授审阅。

全卷由萧文锦、季振平修改统校。本卷的完成得到了张青莲教授的指教、关怀和帮助，谨表示由衷的感谢，并向所有协助本卷编写及出版的同志们致谢。

本卷在编写中较多地引用了 J. C. Bailar Jr. 等编著的“Comprehensive Inorganic Chemistry”一书中的有关内容，兹向他们以及所引用文献的其他作者们致谢。

由于我们学识水平所限，会有不妥乃至错误之处，恳请读者赐教指正。

作者

1991年11月于武昌、昆明、杭州

《无机化学丛书》总目

- | | | | | | |
|------|-------------|------------|---------|------|--------|
| 第一卷 | 1. 稀有气体 | 2. 氢 | 3. 碱金属 | | |
| 第二卷 | 4. 镁 | 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. 钇 | 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. 钯系 | | |
| 第十卷 | 29. 钢系 | 30. 钢系后元素 | | | |
| 第十一卷 | 31. 无机结构化学 | | | | |
| 第十二卷 | 32. 配位化学 | | | | |
| 第十三卷 | 33. 无机物热力学 | 34. 无机物动力学 | | | |
| 第十四卷 | 35. 无机物相平衡 | 36. 非整比化合物 | | | |
| 第十五卷 | 37. 有机金属化合物 | 38. 生物无机化学 | | | |
| 第十六卷 | 39. 放射化学 | | | | |
| 第十七卷 | 40. 稳定同位素化学 | | | | |
| 第十八卷 | 41. 地球化学 | | | | |

目 录

18. 卤 素

<u>18.1 氟</u>	5
1.1 单质	5
1.1.1 元素的发现及其应用	5
1.1.2 单质氟的制备	8
1.1.3 氟的物理性质	13
1.1.4 氟的化学反应性	17
1.1.5 氟及其化合物的分析	23
1.1.6 氟化合物的毒性和生理性质	27
1.2 氟化氢及其溶剂体系	30
1.2.1 氟化氢的制备和化学性质	30
1.2.2 氟化氢的物理性质	33
1.2.3 氟化氢的酸度	36
1.2.4 氟化氢溶剂体系	39
1.3 氧和氮的氟化合物	47
1.3.1 氟氧化合物的结构	48
1.3.2 氟氧化合物的制备和性质	50
1.3.3 氟氮化合物	53
1.3.4 氟胺和氟卤胺化合物	63
1.3.5 含氟氮键的离子化合物	68
1.3.6 含氮氧键的氟化合物	69
1.4 硼、碳、硅、磷、硫的氟化合物	72
1.4.1 硼的氟化合物	73
1.4.2 碳的氟化合物	75
1.4.3 硅、磷、硫的氟化合物	79

1.4.4 硅、磷、硫的含氟酸及其盐	83
1.5 主族元素氟化物通论	86
1.5.1 主族元素氟化物概述	86
1.5.2 I, II 主族元素氟化物	90
1.5.3 III—V 主族元素氟化物	92
1.5.4 VI, VII 主族元素氟化物	95
1.5.5 稀有气体氟化物	99
1.6 过渡元素氟化物通论	103
1.6.1 过渡元素氟化物的制法	104
1.6.2 d 过渡元素氟化物	107
1.6.3 f 过渡元素氟化物	111
参考文献	114
18.2 氯、溴、碘	121
2.1 氯、溴、碘元素	121
2.1.1 发现史	121
2.1.2 存在	122
2.1.3 制备及应用	123
2.1.4 氯、溴、碘原子	136
2.1.5 氯、溴、碘分子	157
2.2 卤化氢	176
2.2.1 卤化氢的制备和纯化	176
2.2.2 氢卤酸的制备和纯化	180
2.2.3 卤化氢的物理性质	182
2.2.4 液体卤化氢的性质	191
2.2.5 卤化氢水溶液	193
2.2.6 卤化氢的化学性质	194
2.3 氯、溴、碘离子(氧化态为-1)和卤化物	206
2.3.1 氯、溴、碘离子的性质	206
2.3.2 卤化物的分类、制备和性质	214
2.4 氯、溴、碘的分析测定	239
2.4.1 氯、溴、碘的分析	239
2.4.2 卤化氢和卤离子的鉴别和测定	241

2.5 氯、溴、碘的生物活性	247
2.6 氯、溴、碘的氧化物和含氧酸及其盐	252
2.6.1 卤-氧键	252
2.6.2 氯、溴、碘的氧化物	258
2.6.3 氯、溴、碘的氧氟化物	281
2.6.4 卤素含氧酸及其盐	290
2.7 卤素的氮化合物	345
2.7.1 氮-氯化合物	345
2.7.2 氮-溴化合物	353
2.7.3 氮-碘化合物	356
参考文献	362
18.3 卤素间化合物	370
3.1 卤素阳离子	370
3.1.1 卤素阳离子的概念	370
3.1.2 卤素阳离子的形成与介质的关系	371
3.1.3 单原子卤素阳离子	374
3.1.4 双原子卤素阳离子	376
3.1.5 三原子卤素阳离子	378
3.1.6 五原子和七原子卤素阳离子	381
3.2 卤素间化合物	383
3.2.1 概述	383
3.2.2 卤素间化合物的制备	385
3.2.3 物理性质	390
3.2.4 化学性质	409
3.3 多聚卤素阴离子	422
3.3.1 多聚卤素阴离子及其分类	422
3.3.2 多聚卤素化合物的制备	423
3.3.3 多聚卤素阴离子化合物的稳定性	426
3.3.4 多卤化合物的结构	430
3.3.5 多卤阴离子及其化合物的化学性质	439
参考文献	441
18.4 破	445

4.1	砹的存在与制备	445
4.2	单质砹	447
4.3	砹的化合物	448
4.4	砹的有机化合物	451
	参考文献	453

19. 铜 分 族

<u>19.1</u>	<u>铜</u>	457
1.1	历史	457
1.2	存在、矿物与矿石	458
1.3	冶炼	460
1.4	元素	462
1.5	铜的化学性质	466
1.6	合金	470
1.7	铜(0)化合物与含铜-金属键化合物	471
1.8	铜(I)化合物	472
1.8.1	氢化铜(I)	473
1.8.2	卤化铜(I)	473
1.8.3	氰化铜(I)	477
1.8.4	氧化铜(I)	477
1.8.5	硫化铜(I)	478
1.8.6	铜(I)的氮、磷、砷化合物	479
1.8.7	铜与硼	480
1.8.8	羧酸铜(I)	480
1.8.9	硝酸铜(I)	481
1.8.10	硫的含氧酸的铜(I)衍生物	481
1.8.11	卤酸铜(I)和高卤酸铜(I)	482
1.8.12	有机铜(I)化合物	482
1.8.13	铜(I)配合物	486
1.9	铜(II)化合物	496
1.9.1	卤化铜(II)	496

1.9.2 氧化铜(II)、氯酸铜(II)与硫氯酸铜(II)	500
1.9.3 氢氧化铜(II)与氧化铜(II)	502
1.9.4 硫化铜(II).....	504
1.9.5 叠氮化铜(II).....	505
1.9.6 四氢硼酸铜(II)取代物.....	505
1.9.7 碳酸铜(II).....	506
1.9.8 鞣酸铜(II).....	507
1.9.9 氟代酸铜(II).....	509
1.9.10 亚硝酸铜(II)与硝酸铜(II)	509
1.9.11 铜(II)的各种磷酸盐	510
1.9.12 砷酸铜(II)与亚砷酸铜(II)	511
1.9.13 亚硫酸铜(II)、硫酸铜(II)、硫代硫酸铜(II)与连多硫酸铜(II)	512
1.9.14 硒化铜(II)、亚硒酸铜(II)与硒酸铜(II)	513
1.9.15 硼化铜(II)、亚碲酸铜(II)与碲酸铜(II)	514
1.9.16 卤酸铜(II)与高卤酸铜(II)	514
1.9.17 铜(II)的其它化合物	515
1.9.18 铜(II)配合物	518
1.10 铜(III)化合物	536
1.11 铜的分析化学	537
参考文献.....	545
19.2 银	547
2.1 历史	547
2.2 存在、矿物及矿石	548
2.3 银的提取和纯银的制备	549
2.3.1 银的提取	549
2.3.2 从废料中回收银	553
2.3.3 纯银的制备	555
2.4 银在照相术中的应用	555
2.5 银的同位素	557
2.6 银的物理性质	561

2.7 银的化学性质	563
2.8 银合金	564
2.9 银(I)化合物	565
2.9.1 氢化银	566
2.9.2 银(I)的卤化物	567
2.9.3 氯化银(I)、氯酸银(I)、硫酸氯酸银(I)、六氯合铁(II)酸 银(I)和六氯合铁(III)酸银(I)	570
2.9.4 氧化银(I)和氢氧化银(I).....	572
2.9.5 硝酸银(I)、亚硝酸银(I)和次亚硝酸银(I)	574
2.9.6 硫化银(I)	575
2.9.7 亚硫酸银(I)、硫酸银(I)、连多硫酸银(I)和硫代硫酸银 (I)	576
2.9.8 碳酸银(I)、碳酸氢银(I)和过碳酸银(I).....	579
2.9.9 卤素含氧酸的银(I)盐	580
2.9.10 银(I)的磷化物、磷酸盐、焦磷酸盐和偏磷酸盐	581
2.9.11 铬酸银(I)和重铬酸银(I)	583
2.9.12 银(I)的砷化物	584
2.9.13 钼酸银(I)和钨酸银(I)	585
2.9.14 硒化银(I)、硒酸银(I)和亚硒酸银(I)	586
2.9.15 硒化银(I)和碲酸银(I)	586
2.9.16 羧酸银(I)	587
2.9.17 氮化银、叠氮化银(I)、亚氨基银和氨基银.....	588
2.9.18 有机银化合物	589
2.9.19 一价银配合物	591
2.10 银(II)化合物	600
2.10.1 氟化银(II)	601
2.10.2 银(II)氧化物	602
2.10.3 银(II)含氧酸盐	602
2.10.4 银(II)配合物	603
2.11 银(III)化合物	604
2.12 银的分析	607
参考文献	609

19.3 金	611
3.1 历史	611
3.2 存在和提取	611
3.3 金的同位素和物理性质	613
3.4 金的化学性质	615
3.5 金(I)化合物	617
3.5.1 氢化金(I)	617
3.5.2 卤化金(I)	617
3.5.3 氧化物、氢氧化物和金(I)酸盐	617
3.5.4 氟化物	618
3.5.5 硫化物、硒化物和碲化物	619
3.5.6 硫代硫酸盐和硫氰酸盐	620
3.5.7 氮化物、叠氮化物和磷化物	620
3.6 金(III)化合物	621
3.6.1 金(III)的氢化物	621
3.6.2 卤化物和卤合金(III)酸盐	621
3.6.3 氧化物、氢氧化物和含氧酸盐	623
3.6.4 氟化物	624
3.6.5 硫化物、硒化物和碲化物	625
3.6.6 硒酸盐、亚硒酸盐、硫氰酸盐和硒氰酸盐	625
3.6.7 氮化物、叠氮化物、硝酸盐、磷化物和砷酸盐	626
3.7 有机金化合物	627
3.7.1 有机金(I)化合物	627
3.7.2 有机金(III)化合物	633
3.7.3 金的烯烃化合物、炔基化合物和茂基化合物	645
3.8 配合物	648
3.8.1 金的含氮配位体配合物	648
3.8.2 金的膦、胂配合物	651
3.8.3 金的含硫配位体配合物	655
3.8.4 金的异氰配合物	659
3.8.5 含有金-金属键的配合物	660
3.9 金的定性和定量分析	665

20. 锌 分 族

<u>20.1</u> 绪论	671
参考文献.....	675
<u>20.2</u> 锌	676
2.1 发现史	676
2.2 存在与分布	679
2.3 同位素	682
2.4 冶炼	683
2.5 用途	688
2.5.1 金属的用途	688
2.5.2 锌镀层	689
2.5.3 合金	689
2.6 物理性质	690
2.7 化学性质	693
2.8 在生物体中的作用	695
2.9 合金	698
2.10 分析	703
2.10.1 定性分析	703
2.10.2 定量分析	703
2.11 锌(I)化合物	704
2.12 锌(II)化合物	705
2.12.1 氢化锌	705
2.12.2 酸化物	706
2.12.3 氧化物、过氧化物	716
2.12.4 氢氧化锌、羟基配合物	720
2.12.5 硫化物、硒化物、碲化物	723
2.12.6 氮化物、磷化物、砷化物和锑化物	729
2.12.7 碳化锌	731

2.12.8 第VII族含氧酸盐	732
2.12.9 第VI族含氧酸盐	733
2.12.10 第V族含氧酸盐	736
2.12.11 碳酸盐、碱式碳酸盐	738
2.12.12 其它含氧酸盐	739
2.12.13 有机锌化合物	744
2.12.14 配合物	749
参考文献	755
20.3 镉	756
3.1 发现史	756
3.2 存在与分布	756
3.3 同位素	757
3.4 生产	758
3.5 用途	761
3.6 物理性质	762
3.7 化学性质	764
3.8 毒性	765
3.9 合金	766
3.10 分析	769
3.10.1 定性分析	769
3.10.2 定量分析	770
3.11 镉(I)化合物	771
3.12 镉(II)化合物	772
3.12.1 氢化镉	772
3.12.2 卤化镉	772
3.12.3 拟卤化镉	775
3.12.4 氧化物和镉酸盐	776
3.12.5 氢氧化镉和碱式盐	778
3.12.6 硫族化合物	779
3.12.7 氮族化合物	781
3.12.8 碳化镉	783