

无机化学丛书

· 第九卷 ·

化学卷

中国科学技术
经·典·文·库

锰分族
铁系
铂系

/ 谢高阳 俞练民 刘本耀

/ 申泮文 曾爱冬

/ 徐绍龄 马衡 刘振义 刘庆娴 杜家声



科学出版社

中国科学技术经典文库

无机化学丛书 第九卷

锰分族

谢高阳 俞练民 刘本耀

铁 系

申泮文 曾爱冬

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《无机化学丛书》第九卷,共包括三个专题,13章:26. 锰分族,3章;27. 铁系,3章;28. 铂系,7章. 在概述锰分族、铁系、铂系各元素发现、存在、分布情况的基础上,按各专题元素分章,详细介绍每一元素的物理、化学性质,各种类型化合物的制备、性质、用途,分析鉴定方法及国内外的研究成果和发展趋势.

本书内容丰富,资料详实,可供高等学校化学及相关专业师生,地质、矿产、钢铁、冶金和石油、化工等部门的科学研究工作者参考.

图书在版编目(CIP)数据

无机化学丛书. 第九卷, 锰分族、铁系、铂系/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 978-7-03-030545-9

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 042545 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>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1996 年 5 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2011 年 3 月第三次印刷 印张 33 3/4

印数: 1—1 500 字数 648 000

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》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》第九卷包括三个专题：26. 锰分族，27. 铁系，28. 铂系。

专题26. 为锰分族元素，分为锰和锆、铪两章，首先对锰分族元素的整体作概括性叙述，接着介绍本分族的存在及各元素间性质的比较。在分章叙述中详细介绍各元素的化学性质及其各种类型的化合物。本专题由复旦大学化学系谢高阳教授、俞练民副教授和刘本耀博士编写。

专题27. 为铁系元素，就铁、钴、镍三种元素分编为三章，分别对各元素及单质的存在、冶炼、性质和应用，以及各种类型化合物的合成、性质和应用作了详细介绍。本专题由南开大学化学系申泮文教授和曾爱冬讲师编写。

专题28. 为铂系元素，本专题分为七章，本系的六个元素各占一章，主要介绍各元素的化学性质及化合物，特别对其配位化合物作较详尽的叙述。开始的一章为“铂系元素总论”，着重介绍各元素的存在、分布、发现史和物理性质比较、萃取分离、冶炼加工、主要问题及分析方法等。本专题由云南大学徐绍龄教授（统编及第一章）、马衡教授（第二、四、六章）、刘振义副教授（第三章）、刘庆娴副教授（第五章）和杜家声副教授（第七章）共同编写。

本卷专题26. 锰分族的初稿经浙江大学陈克教授审阅；专题27. 铁系的初稿经南开大学周永洽教授审阅；专题28. 铂系的初稿经冶金工业部昆明贵金属研究所谭庆麟教授审阅，在此一并表示诚挚的感谢。

申泮文教授终审和统校了本卷三个专题的全部文稿。

《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

目 录

《无机化学丛书》序

前言

26. 锰 分 族

26.1 锰分族元素概论	3
26.2 锰	6
2.1 一般叙述	6
2.1.1 锰的同素异形体及其物理性质	6
2.1.2 锰的同位素	8
2.1.3 锰的化学性质	10
2.1.4 锰的分析	12
2.1.5 锰的用途	12
2.1.6 锰的生物活性	12
2.2 氧化数为 I 的锰化合物	12
2.3 氧化数为 II 的锰化合物	14
2.3.1 卤化物	15
2.3.2 氧化物	20
2.3.3 氢氧化物	20
2.3.4 盐类	20
2.3.5 Mn(II)的络合物	24
2.3.6 酞菁及卟啉络合物	28
2.4 氧化数为 III 的锰化合物	29
2.4.1 三价锰卤化物	29
2.4.2 氧化物	31
2.4.3 氢氧化物	31
2.4.4 Mn(III)乙酸盐	32
2.4.5 磷酸盐、碘酸盐和硫酸盐	32
2.4.6 三价锰络合物	33

2.5 氧化数为 IV 的锰化合物	35
2.5.1 卤化物	35
2.5.2 卤氧化物	36
2.5.3 氧化物	36
2.5.4 络合物	36
2.6 氧化数为 V 的锰化合物	37
2.7 氧化数为 VI 的锰化合物	38
2.7.1 锰酸盐	38
2.7.2 卤氧化物	39
2.8 氧化数为 VII 的锰化合物	39
2.8.1 氧化物	39
2.8.2 高锰酸盐	39
2.8.3 高锰酸(HMnO ₄)	41
2.9 锰化合物作为氧化剂在有机化学中的应用	41
2.10 锰的过氧络合物	41
2.11 锰的金属有机化合物	41
2.11.1 羰基锰[Mn ₂ (CO) ₁₀]	42
2.11.2 其它羰基化合物	42
2.11.3 羰基锰衍生物	44
2.11.4 全氟烃基和芳基化合物	45
2.11.5 乙炔锰	47
2.11.6 烯丙基络合物	47
2.11.7 环戊二烯基络合物	48
2.11.8 芳烃络合物	49
2.11.9 羰基锰及其衍生物的应用	49
2.11.10 羰基锰的取代反应	50
2.11.11 含氮配体的反应	50
2.11.12 与磷、砷、锑配体的反应	50
2.11.13 与烯烃和炔烃的反应	51
2.11.14 与卤化羰基锰的反应	52
2.11.15 羰基锰阳离子的反应	53
2.11.16 羰基锰阴离子的反应	54
2.11.17 羰基锰氢化物的反应	55
2.11.18 形成异核羰基化合物的反应	56

2.12 锰的其它二元化合物	57
2.12.1 与硫、硒、碲、磷、砷、锑的二元化合物	58
2.12.2 锰的氮、硅、碳、硼二元化合物	59
26.3 铟和铯	62
3.1 一般叙述	62
3.1.1 铟和铯的发现史	62
3.1.2 铟和铯的存在、来源和提取分离	62
3.1.3 铟和铯的用途	65
3.1.4 铟和铯的同位素	66
3.1.5 铟和铯的分析测定	70
3.1.6 铟和铯的生物活性	72
3.2 金属铟和铯及其合金	72
3.2.1 金属铟和铯的制备	72
3.2.2 金属铟和铯的物理性质	73
3.2.3 金属铟和铯的化学性质	74
3.2.4 铟和铯的合金	74
3.3 氧化数为 0 的铟和铯的化合物	75
3.4 氧化数为 $\pm I$ 的铟和铯的化合物	75
3.4.1 氰络合物	75
3.4.2 异氰络合物	76
3.4.3 氮络合物	76
3.5 氧化数为 $III/2$ 的铯的化合物	76
3.6 氧化数为 II 的铟和铯的化合物	77
3.6.1 卤化物	77
3.6.2 络合物	77
3.7 氧化数为 III 的铟和铯的化合物	78
3.7.1 氧化物	78
3.7.2 三元氧化物	79
3.7.3 卤化物	79
3.7.4 络合物	81
3.8 氧化数为 $VII/2$ 的铯化合物	87
3.8.1 卤素络合物	87
3.8.2 硫氰络合物	88
3.9 氧化数为 IV 的铟和铯的化合物	88

3.9.1 氧化物和硫化物	88
3.9.2 三元氧化物	89
3.9.3 卤化物	90
3.9.4 卤素络合物和卤氧络合物	91
3.9.5 氰络合物	95
3.9.6 硫氰酸根络合物	95
3.9.7 铈的腈络合物	95
3.9.8 氧族元素配体的络合物	96
3.9.9 氮族元素配体的络合物	97
3.10 氧化数为 XIII/3 的铈的三元氧化物	98
3.11 氧化数为 V 的铈和铈化合物	99
3.11.1 三元氧化物	99
3.11.2 卤化物	99
3.11.3 卤氧化物	100
3.11.4 氢络合物	101
3.11.5 卤络合物	101
3.11.6 氰络合物	102
3.11.7 硫氰酸根络合物	103
3.11.8 氧族元素配体的络合物	103
3.11.9 氮族元素配体的络合物	104
3.12 氧化数为 VI 的铈和铈的化合物	106
3.12.1 氧化物	106
3.12.2 硫化物	107
3.12.3 三元、四元氧化物和非整比氧化物	107
3.12.4 含氧酸盐	108
3.12.5 卤化物	108
3.12.6 卤氧化物和卤硫化物	110
3.12.7 卤络合物和卤氧络合物	111
3.12.8 氰络合物	112
3.12.9 其它络合物	112
3.13 氧化数为 VII 的铈和铈的化合物	113
3.13.1 氧化物	113
3.13.2 硫化物和硒化物	114
3.13.3 含氧酸及其盐类	114

3.13.4	新高铈酸盐和原高铈酸盐	117
3.13.5	硫代和氮代高铈酸盐	118
3.13.6	卤化物	119
3.13.7	卤氧化物、卤硫化物和卤氮化物	119
3.13.8	氢络合物	120
3.13.9	卤络合物和卤氧络合物	121
3.13.10	氧族和氮族元素配体的络合物	121
3.14	铈和铈的羰基化合物和金属有机化合物	122
3.14.1	羰基铈和羰基铈	122
3.14.2	铈和铈的羰合物阳离子和酸根阴离子	124
3.14.3	铈和铈的羰基氢化物	125
3.14.4	铈和铈的羰基卤化物	125
3.14.5	铈和铈的芳香族络合物	126
3.15	羰基铈(Ⅰ)络合物的取代衍生物	130
3.15.1	腈和异腈络合物	130
3.15.2	亚硝基络合物	130
3.15.3	卤素和拟卤素络合物	131
3.15.4	氧族元素配体的络合物	132
3.15.5	氮族元素配体的络合物	133
3.15.6	碳族元素配体的络合物	134
3.16	铈和铈的高温二元化合物	134
参考文献		135

27. 铁 系

27.1	铁	139
1.1	铁元素和单质	139
1.1.1	发展史	139
1.1.2	中国古代的钢铁冶炼技术	140
1.1.3	存在和分布	144
1.1.4	近代的钢铁冶炼工艺简介	114
1.1.5	新中国的钢铁工业	147
1.1.6	铁的物理性质	148
1.1.7	铁的用途和毒理	150

1.1.8 铁的化学性质	151
1.1.9 铁的生理作用	153
1.1.10 铁的分析化学	153
1.2 铁的化合物	154
1.2.1 铁的低氧化态化合物	155
1.2.2 铁(II)化合物	168
1.2.3 铁(III)化合物	199
1.2.4 铁的高氧化态化合物(+4, +5, +6)	211
参考文献	213
27.2 钴	214
2.1 钴元素和单质	214
2.1.1 钴的发现史	214
2.1.2 钴的存在和分布	214
2.1.3 钴的生产及消费	216
2.1.4 钴的用途	216
2.1.5 国内外钴冶炼技术现状和发展趋势	216
2.1.6 钴的同素异形性	221
2.1.7 钴的原子核性质	221
2.1.8 钴的物理性质	222
2.1.9 钴的化学性质	223
2.1.10 钴化合物的生化重要性	224
2.1.11 钴的分析化学	225
2.2 钴的低氧化态化合物(氧化态-I, 0, +I)	226
2.2.1 羰基化合物	226
2.2.2 钴的亚硝基化合物	231
2.2.3 钴的其它低氧化态化合物	235
2.3 钴(II)化合物	236
2.3.1 一般氧化还原反应性	236
2.3.2 钴(II)的简单化合物	237
2.3.3 钴的金属有机化合物	242
2.3.4 钴(II)的络合物	248
2.4 钴(III)化合物	255
2.4.1 钴(III)的简单化合物和盐	255
2.4.2 钴(III)的络合物	257

2.5 钴的高氧化态化合物(+4,+5)	264
参考文献	265
<u>27.3 镍</u>	266
3.1 镍元素和单质	266
3.1.1 镍的发现史	266
3.1.2 存在和分布	266
3.1.3 镍的工业生产	267
3.1.4 镍原子核的性质	267
3.1.5 镍的物理性质	269
3.1.6 镍的化学性质	270
3.1.7 镍的分析化学	271
3.1.8 镍合金及应用	272
3.2 镍的化合物	273
3.2.1 镍的低氧化态化合物(-I,0,+1)	273
3.2.2 镍(II)化合物	283
3.2.3 镍(II)的络合物	290
3.2.4 高氧化态的镍化合物(+3,+4)	297
参考文献	299

28. 铂 系

<u>28.1 铂系元素总论</u>	303
1.1 发现史	303
1.2 存在和分布	304
1.3 物理性质	305
1.4 同位素	305
1.5 萃取及分离	307
1.6 冶炼及加工	310
1.7 合金	312
1.8 主要用途	314
1.9 催化应用	315
1.10 分析化学	318
参考文献	320
<u>28.2 钌</u>	322

2.1 钌的化学概要	322
2.2 钌的二元化合物	322
2.2.1 卤化物	322
2.2.2 氧化物	323
2.2.3 硫、硒、碲及磷的二元化合物	324
2.3 钌(Ⅰ)的络合物	324
2.4 钌(Ⅱ)的络合物	324
2.4.1 羰基络合物	324
2.4.2 膦和膦羰基络合物	325
2.4.3 膦络合物	326
2.4.4 π -络合物	326
2.4.5 亚硝基络合物	327
2.5 钌(Ⅲ)的络合物	327
2.6 钌(Ⅳ)的络合物	328
2.6.1 氯和氰络合物	328
2.6.2 含氮配体的络合物	328
2.6.3 膦、膦配体的络合物	329
2.6.4 亚硝基络合物	330
2.6.5 羰基络合物	330
2.6.6 π -络合物	331
2.6.7 氢作为配体的络合物	331
2.7 钌(Ⅴ)的络合物	332
2.7.1 卤素与氰配体的络合物	333
2.7.2 含氧配体的络合物	334
2.7.3 含硫配体的络合物	335
2.7.4 含氮配体的络合物	335
2.7.5 膦和膦配体的络合物	336
2.7.6 羰基络合物	337
2.7.7 π -络合物	337
2.8 钌(Ⅵ)的络合物	337
2.8.1 卤素络合物	337
2.8.2 含氧配体的络合物	338
2.9 钌(V)的络合物	338
2.10 钌(VI)的络合物	338

2.11 钨(VII)的络合物	339
2.12 钨的金属有机化合物	339
参考文献	339
28.3 钨	341
3.1 钨的化学概要	341
3.2 钨的二元化合物	347
3.2.1 卤化物	347
3.2.2 氧化物	350
3.2.3 硫、硒、碲和磷的化合物	352
3.2.4 钨的简单三元化合物	352
3.3 钨(—II)的络合物	353
3.4 钨(0)的络合物	353
3.4.1 非原子簇羰基络合物	353
3.4.2 原子簇羰基络合物	353
3.4.3 含氟、磷、脾的络合物	356
3.4.4 π -络合物	357
3.5 钨(I)的络合物	358
3.6 钨(II)的络合物	358
3.6.1 含卤素、氟和亚硫酸根络合物	358
3.6.2 含氮配体的络合物	359
3.6.3 含磷、脾、碲的络合物	362
3.6.4 羰基络合物	363
3.6.5 含氢配体的络合物	364
3.6.6 π -络合物	365
3.7 钨(III)的络合物	366
3.7.1 含卤素络合物	366
3.7.2 含氮配体的络合物	367
3.7.3 含磷、脾、碲配体的络合物	369
3.7.4 含其它配体的络合物	369
3.8 钨(IV)的络合物	369
3.8.1 含卤素配体的络合物	370
3.8.2 含氧配体的络合物	371
3.8.3 含氟配体的络合物	371
3.8.4 含磷、脾配体的络合物	372

3.8.5 含其它配体的络合物	372
3.9 钇(V)的络合物	373
3.10 钇(VI)的络合物	373
3.10.1 含氧配体的络合物	373
3.10.2 含氮配体的络合物	376
3.11 钇(VII)的络合物	376
3.12 钇(VIII)的络合物	377
参考文献	378
28.4 铈	380
4.1 铈的化学概要	380
4.2 铈的二元化合物	381
4.2.1 卤化物	381
4.2.2 氧化物和氢氧化物	381
4.2.3 硫化物、硒化物及碲化物	382
4.3 铈(-I)的络合物	382
4.4 铈(0)的络合物	383
4.5 铈(I)的络合物	384
4.5.1 含氮配体的络合物	384
4.5.2 含亚硝基的络合物	386
4.5.3 含磷、胂和锑的络合物	386
4.5.4 羰基络合物	387
4.5.5 氧分子作配体的络合物	387
4.5.6 氢作配体的络合物	388
4.5.7 π 络合物	388
4.5.8 Rh(I)与碳硼烷衍生的络合物	390
4.5.9 二取代磷衍生物的络合物	391
4.6 铈(II)的络合物	391
4.6.1 含氧配体的络合物	391
4.6.2 含氮配体的络合物	392
4.6.3 π 络合物	393
4.6.4 含磷配体的络合物	393
4.7 铈(III)的络合物	393
4.7.1 卤素离子、硫氰酸根离子及氰离子生成的络合物	394
4.7.2 含氧配体的络合物	394