

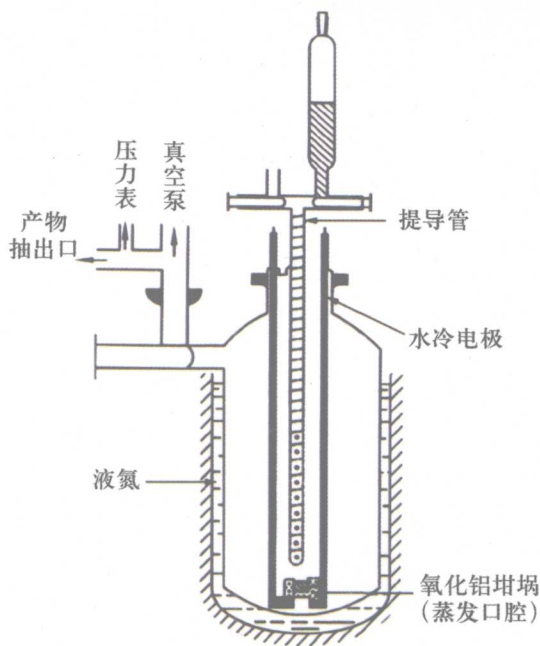
大学化学实验教学示范中心教材

总主编 李天安

无机物制备

WU JI WU ZHI BEI

本册主编 柴雅琴 莫尊理 赵建茹 康桃英 周娅芬



西南师范大学出版社

大学化学实验教学示范中心教材

总主编 李天安

无机物制备

WU JI WU ZHI BEI

本册主编 柴雅琴 莫尊理 赵建茹 康桃英 周娅芬

西南师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机物制备/柴雅琴等主编. —重庆:西南师范大学出版社, 2008. 5
大学化学实验教学示范中心教材
ISBN 978-7-5621-4096-2

I. 无... II. 柴... III. 无机物—制备—高等学校—教材
IV. 0611
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 061521 号

无机物制备

总 主 编:李天安

本册主编:柴雅琴 莫尊理 赵建茹 康桃英 周娅芬

责任编辑:杨光明

整体设计:汤 立

出版发行:西南师范大学出版社

(重庆·北碚 邮编:400715

网址:www.xscbs.com)

印 刷:重庆现代彩色书报印务有限公司

开 本:787 mm×1092 mm 1/16

印 张:14.75

字 数:313 千字

版 次:2008 年 6 月第 1 版

印 次:2008 年 6 月第 1 次

书 号:ISBN 978-7-5621-4096-2

定 价:28.00 元



大学化学实验教学示范中心教材

主任

李天安(西南大学)

委员(按姓氏笔画为序)

马学兵(西南大学)

杨 武(西北师范大学)

柴雅琴(西南大学)

彭 秧(新疆大学)

彭敬东(西南大学)

鲍正荣(西华师范大学)



大学化学实验教学示范中心教材

本系列教材定位为：适应大学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以“方法”为中心的实验教学教材。

化学作为一门实验学科，实验在教学中的作用历来都被教育界看重。正如著名的化学家戴安邦教授的名言：“实验教学是实施全面化学教育最有效的教学形式”。在此，戴教授提出了一个非常重要的看问题的思路，那就是教学过程究竟应该“教”什么？他认为，化学教学有两个方面，一方面是化学知识，而另一方面是这些知识是怎样来的，并且后者“可能是更重要的一面”。实验教学应当完成的任务正是后者。

教育部《实验教学示范中心建设标准》更明确指出，实验课程应是“适应学科特点及自身系统性和科学性的、完整的课程体系”，使学生通过实验教学，“掌握基本实验操作方法，能够正确地使用仪器设备，准确地采集实验数据。具有正确记录、处理数据和表达实验结果的能力；认真观察实验现象进行分析判断、逻辑推理、做出结论的能力；正确设计实验（选择实验方法、实验条件、仪器和试剂等），并通过查阅手册、工具书及其他信息源获得信息以解决实际问题的能力。要注重培养学生实事求是的科学态度，百折不挠的工作作风，相互协作的团队精神，勇于开拓的创新意识。”

所以，实验教学已经不是单纯的“技能”训练，而必须应对学科深化与辐

射、分化与交叉、理论与应用都呈现快速发展和融合的势头,是学生接受全面的学科、甚至科学素养培养最重要的渠道。这就是我们提出的以“方法”为中心的实验教学理念的初衷。

这里所谓的“方法”是一个广义的概念,是“方法论”的一种表述。简略地说,是指三个方面。这三个方面都从根本上突破了二级学科的局限,处处彰显创新。

* 技术方法:是技术的综合,是对于针对同一对象或需要而运用相同和不完全相同科学原理构建的各种技术的理解。教学中不可能也没必要把学科当今技术都让学生经历一遍,但是,学生应当具有根据工艺功能要求评价和选择技术的能力却是教学的基本要求。

* 思维方法:是一种设计和综合各种技术的能力。实验教学是给学生提供一个舞台,让学生针对具体课题去寻求、评价和选择解决方案。把教学内容局限在“项目”中就是对思维发展的扼杀。

* 思想方法:实验的无穷尽性使之在思想方法训练方面功能独到。这种训练促进学生发展发现命题、论证命题、设计解决方案、实施方案、评估效果并发现新的命题的逻辑能力。其中贯穿了超越本学科的学识水平和人格道德品质,是跨文理的科学素养、解决实际问题的创新潜能的形成过程。

因此,尽管本系列教材作为一个尝试,疏漏谬误在所难免,但我们愿以此抛砖引玉,奉献给学子和同仁。

是为序。

李永

2006年8月于重庆



内 容 提 要

大学化学实验教学示范中心教材

本书是适应大学化学实验教学示范中心建设要求的、基于一级学科平台的、以“方法”为中心的实验教学化学系列教材的第五册,分绪论、上篇、下篇和附录四部分。绪论从发展现代无机合成与制备化学的重要性出发,讨论合成路线的设计、物质的分离及鉴定。上篇分10章展开讨论,第1章介绍了X射线分析、热重分析和差热分析方法;第2章介绍了氧化还原反应在无机物制备中的应用;第3章介绍了复分解反应在无机物制备中的应用;第4章介绍了金属卤化物的制备;第5章介绍了配位化合物的制备;第6章介绍了有机金属化合物的制备;第7章介绍了晶体生长的相关知识;第8章介绍了热分解反应;第9章介绍了无机电解合成;第10章介绍了无机高分子合成。下篇包括基本实验(23个)、综合实验(8个)和设计实验(3个)。基本实验以掌握无机制备的基本操作和基本方法为核心,重点培养学生基本实验技能、发现问题和解决问题的能力。综合实验以综合有机化学、分析化学和物理化学的知识,对制备的无机物进行分离和表征。在综合实验设置中注重原料的合理实验,在达到实验目的的前提下,降低每个实验的成本。设计实验设置的目的是培养学生的独立工作能力。

本书可作为综合性大学、高等师范院校、高等理工大学化学化工专业本科生教材,也可供医学院校等相关院校的相关专业教学、科研人员阅读参考。

目 录

1.3.3	TGA 分析的应用	(35)
第 2 章	氧化还原反应在无机物制备中的应用	(38)
2.1	还原反应	(38)
2.1.1	高温还原反应 $\Delta G^\ominus$ - T 图及应用	(38)
2.1.2	氢气还原法	(40)
2.1.3	金属还原法	(40)
2.2	氧化反应	(41)
2.2.1	氧化物的制备	(41)
2.2.2	含氧酸盐的制备	(41)
2.2.3	无水卤化物的制备	(42)
2.3	配合物的氧化反应法制备	(43)
2.3.1	由金属单质氧化法	(43)
2.3.2	由低氧化态金属制备高氧化态金属配合物	(43)
2.3.3	还原高氧化态金属制备低氧化态金属配合物	(44)
2.3.4	由高氧化态金属和低氧化态金属制备中间氧化态金属配合物	(44)
2.3.5	电化学法	(44)
2.3.6	高压氧化还原反应制备配合物	(44)
第 3 章	复分解反应在无机物制备中的应用	(46)
3.1	概述	(46)
3.1.1	基本概念	(46)
3.1.2	复分解反应发生的条件	(46)
3.2	复分解反应的应用	(47)
3.2.1	利用复分解反应制备无机盐原理	(47)
3.2.2	复分解反应的应用	(48)
3.2.3	复分解反应的方向	(49)
第 4 章	金属卤化物的制备	(51)
4.1	直接卤化法	(51)
4.2	氧化物转化法	(52)
4.3	水合盐脱水法	(52)
4.4	置换反应	(53)
4.5	氧化还原反应	(53)
4.5.1	用氢气作为还原剂	(53)
4.5.2	用卤素作为氧化剂	(53)

4.5.3	用卤化氢作为氧化剂	(53)
4.6	热分解法	(54)
第5章	配位化合物的制备	(56)
5.1	直接法	(56)
5.1.1	溶液中的直接配位作用	(56)
5.1.2	组分化合合法合成新的配合物	(57)
5.1.3	金属蒸气法和基底分离法	(58)
5.2	配体取代	(59)
5.2.1	活性配合物的取代反应	(59)
5.2.2	惰性配合物的取代反应	(60)
5.2.3	非水介质中的取代反应	(60)
第6章	有机金属化合物的制备	(62)
6.1	概述	(62)
6.2	金属有机化合物制备方法	(63)
6.2.1	非过渡金属有机化合物制备方法	(63)
6.2.2	过渡金属有机化合物制备方法	(64)
6.3	几种常见有机金属化合物制备	(66)
6.3.1	有机锂、有机镁的制备	(66)
6.3.2	金属羰基化合物的制备	(67)
6.3.3	过渡金属二茂化合物(Cp_2M)的制备	(68)
第7章	晶体生长	(70)
7.1	晶体的形成方式	(70)
7.2	晶体的发生	(71)
7.3	晶体的成长	(72)
7.4	影响晶体成长的因素	(73)
7.4.1	温度	(73)
7.4.2	浓度	(74)
7.4.3	杂质	(74)
7.4.4	重力	(75)
7.4.5	黏度	(75)
7.5	晶体生长方法	(76)
7.5.1	从溶液中生长晶体	(76)
7.5.2	从熔体中生长晶体	(81)

7.5.3	气相生长法	(82)
7.5.4	固相生长	(84)
第 8 章	热分解反应	(86)
8.1	热分解反应的特性	(86)
8.2	热分解法制备单质	(87)
8.3	热分解法制备金属氧化物	(88)
8.3.1	制备原理	(88)
8.3.2	反应仪器及操作	(89)
8.3.3	热分解类型和实例	(89)
8.4	热分解法制备无水金属卤化物	(90)
第 9 章	无机电解合成	(92)
9.1	水溶液中无机化合物的电解合成	(93)
9.1.1	水溶液中金属的电沉积	(93)
9.1.2	电解装置及其材料	(94)
9.2	熔盐电解和熔盐技术	(95)
9.2.1	离子熔盐种类	(95)
9.2.2	熔盐特性	(96)
9.2.3	熔盐的应用	(96)
9.2.4	熔盐电解在无机合成中的其他应用	(98)
9.2.5	电合成化学的意义	(98)
第 10 章	无机高分子合成	(100)
10.1	概述	(100)
10.1.1	无机高分子的定义	(100)
10.1.2	无机高分子的分类	(101)
10.2	无机高分子合成方法	(102)
10.2.1	极端条件合成	(102)
10.2.2	软化学合成	(103)
10.2.3	组合化学合成	(103)
10.2.4	计算机辅助合成	(105)
10.2.5	理想合成	(106)
10.3	通用无机高分子及应用	(106)
10.3.1	硅酸盐无机高分子	(106)
10.3.2	无机高分子磷酸盐	(107)

10.3.3	聚铁盐和聚铝盐	(107)
10.3.4	硅氧聚合物的有机衍生物	(108)
10.4	特种无机高分子	(108)
10.4.1	聚磷腓	(108)
10.4.2	聚硅烷	(109)
10.4.3	聚氮化硼和氮化硫	(109)
10.4.4	锆的聚合物	(109)
10.5	无机高分子合成的应用	(110)
10.5.1	水热合成法制备新型磷-钒-氧层状化合物	(110)
10.5.2	溶胶-凝胶法制备硅气凝胶	(110)
10.5.3	人造金刚石的合成	(111)

下篇 实验

I	基本实验	(115)
实验 1	五氧化二钒的提纯	(115)
实验 2	硫酸铝钾晶体的制备	(116)
实验 3	硝酸钾的制备	(119)
实验 4	从烂版液中回收铜粉、硫酸铜及硫酸亚铁铵	(121)
	附(1) 由废铜屑制备五水硫酸铜	(123)
	附(2) 硫酸亚铁铵的制备	(125)
实验 5	碘酸钾的制备	(127)
实验 6	无水四氯化锡的制备	(129)
实验 7	四碘化锡的制备	(131)
实验 8	无水三氯化铬的制备	(133)
实验 9	高锰酸钾的制备	(135)
实验 10	由钛铁矿制备二氧化钛	(137)
实验 11	由废铁渣制备三氧化二铁	(139)
实验 12	杂多化合物的制备	(141)
实验 13	金属酞菁的合成	(143)
实验 14	二氯化一氯五氨合钴(Ⅲ)的制备	(146)
实验 15	三氯三(四氢呋喃)合铬(Ⅲ)的合成	(148)
实验 16	微波辐射合成磷酸锌	(152)
实验 17	废铝催化剂制备高纯超细氧化铝	(153)
实验 18	CuO-磷酸盐无机黏结剂的制备	(155)
实验 19	溶胶-凝胶法制备 SnO ₂ 纳米粒子	(157)
实验 20	微乳液法合成 CaCO ₃ 纳米微粒	(159)

实验 21	熔融碳酸盐燃料电池的制备	(161)
实验 22	超声作用下电解法合成高铁酸钠	(163)
实验 23	物质结构表征——多晶 X 射线衍射(XRD)	(166)
II	综合实验	(174)
综合 1	硫代硫酸钠的制备及纯度分析	(174)
综合 2	过氧化钙的制备及含量测定	(176)
综合 3	从废定影液中提取金属银并制取硝酸银	(179)
综合 4	重铬酸钾的制备和产品含量的测定	(181)
综合 5	配合物的离子交换树脂分离和鉴定	(183)
综合 6	配合物键合异构体的制备及红外光谱的测定	(187)
综合 7	乙酰二茂铁的制备	(189)
综合 8	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的系列实验	(192)
实验(1)	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及组成测定	(192)
实验(2)	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的性质及配阴离子电荷的测定	(196)
实验(3)	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的表征	(199)
实验(4)	三草酸合铁(Ⅲ)酸钾磁化率的测定	(203)
III	设计实验	(207)
设计 1	碱式碳酸铜的制备	(207)
设计 2	废干电池的综合利用	(209)
附	锌钡白的制备	(210)
设计 3	未知配合物的合成和表征	(212)
附 录		
附录 1	几种常用酸碱的密度和浓度	(214)
附录 2	化合物的相对分子质量	(215)
附录 3	化学实验常用手册和参考书简介	(217)

绪 论

学习目标

1. 明确无机合成(制备)对人类文明的贡献。
2. 了解无机合成的技术和无机物的分离、鉴定及表征方法。

学习指导

本章从合成化学的重要性入手,阐述了合成化学对人类文明的贡献,讨论了合成路线的设计、合成技术的总结和化合物的分离、鉴定及表征,为本教材后续内容的学习奠定理论基础。

建议课外 2 学时。

化学的核心是合成化学,是以人工合成或从自然界分离出新物质供人类需要为中心任务,是化学家为改造世界、创造社会未来最有力的手段,因此化学的成就可用合成或分离出的新物质的数量来衡量。1900 年在《美国化学文摘》(CA)上登录的从天然产物中分离出来并确定其组成的及人工合成的已知物质只有 55 万种,到 1999 年 12 月 31 日已达到 2340 万种。在这 100 年中,化学合成和分离了 2285 万种新物质、新药物、新材料、新分子来满足人类生活和高新技术发展的需要。1998 年,美国著名化学家 Stephen J Lippard 在探讨未来 25 年的化学时说:“化学最重要的是制造新物质。化学不但研究自然界的本质,而且创造出新分子,赋予人们创造的艺术;化学以新方式重排原子的能力,赋予我们从事创造性劳动的机会,而这正是其他学科所不能媲美的。”

作为合成化学中极其重要的一部分——现代无机合成(制备),其内涵不仅仅局限于昔日传统的合成,也包括了制备与组装科学。随着生命、材料、计算机等相关学科研究的迅猛发展,越来越要求无机合成化学家能够更多地提出新的行之有效的合成反应、合成技术,制定节能、洁净、经济的合成路线以及开发具有新型结构和新功能的化合物或材料。因此,发展现代无机合成与制备化学,不断地推出新的合成反应和路线,或改进和绿化现有的陈旧合成方法,不断地创造与开发新的物种,将为研究材料结构、性能(或功能)与反应间的关系、揭示新规律与原理提供基础,成为推动化学学科与相

邻学科发展的主要动力。

0.1 合成路线的设计

合成路线设计主要是指从理论上讨论分析如何设计合成路线及合成的策略技巧。合成路线是合成工作者为待合成的目标化合物所拟定的合成方案。

合成路线设计涉及化合物的结构、性能、反应等方面的内容。要做好合成路线的设计,基本方法是以化学反应为基础,熟练掌握大量的单元合成反应,将具体的反应按一定的逻辑思维组合起来。

对于合成路线设计来说,可能会有多条路线可以合成出所要的化合物,究竟采用哪条路线,评价的基本标准是:

(1)合成的反应机理从单元反应来分析应该是可以的,其组合能够达到合成所需化合物的目的。

(2)合成效率高,力求减少副反应以提高产品的产率。

(3)合成路线简捷。反应步骤的长短关系到合成路线的经济性。一个每步产率为90%的十步合成,其总产率仅为35%;而五步合成,总产率则为59%;若合成步骤仅三步时,其总产率可提高到73%。因而,应尽可能采用短的合成路线。

(4)原料、试剂等来源丰富,毒性小,能耗低。

(5)温和的反应条件,操作简便安全。

(6)尽可能符合绿色合成的原则。

0.2 合成技术

0.2.1 高温与高压技术

0.2.1.1 高温高压合成方法

(1)高温合成方法

从动力学角度来看,人们总是借助于高温来实现较高速率地合成物质的目的。因此,高温是物质合成的一个重要手段。高温合成反应的类型很多,主要有:高温固相反应、高温固-气反应、高温熔炼和合金制备、高温熔盐电解、高温下的化学转移反应、高温化学气相沉积、等离子体高温合成、高温下的区域熔融提纯等。

(2)高压高温合成方法

高压高温合成根据高压高温的不同产生方式和使用的设备而划分为静高压高温合成法和动态高压高温合成法。静高压高温合成法是利用具有较大尺寸的高压腔体和试样的两面顶和六面体高压设备来进行的。动态高压高温合成法是利用爆炸等方法产生的冲击波,在物质中引起瞬间的高压高温来合成新材料,也称为冲击波合成法或爆炸合成法。

0.2.1.2 高温还原反应

高温还原反应是用还原剂把高价化合物还原成低价化合物或单质的有效方法之一。常采用的原料为氧化物、卤化物及硫化物,常采用的还原剂有氢气、一氧化碳、碳、活泼金属等。选择还原剂时应遵循以下原则:

(1)还原能力强,热效应大,以保证反应进行完全。

(2)过量的还原剂和被还原的产物及被氧化的产物容易分离提纯,还原剂在被还原产物中的溶解度要小。

(3)还原剂要廉价易得,易于回收。

0.2.1.3 高温固相反应

大批具有特种性能的无机功能材料和化合物,如大多数复合氧化物、含氧酸盐类、二元或多元金属陶瓷化合物(碳、硼、硅、磷、硫族等化合物)都是通过高温(一般为1000℃~1500℃)下反应物固相间的直接合成而得到的。

0.2.1.4 化学气相沉积

化学气相沉积法是近几十年来发展起来的一种用于制备高纯物质,研制新晶体,沉积各种单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料的方法。化学气相沉积法是利用气态物质在一固体表面上进行化学反应生成固态沉积物的过程。常见的类型有:

(1)热分解法

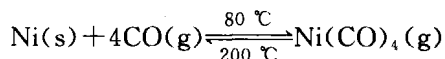
最简单的化学气相沉积反应是化合物的热分解。此反应一般在简单的单温区炉内进行,于真空或惰性气氛下加热基材至所需温度后,导入反应气体使之发生热分解反应,最后在基材上沉积出固体材料层。

(2)化学合成法

绝大多数沉积过程都涉及两种或多种气体反应物在同一热基底上相互作用,这类反应为化学合成反应。最普遍的是用氢气还原卤化物来沉积各种金属和半导体。化学合成法还可以制备各种晶态和玻璃态沉积层。

(3)化学转移反应

化学转移反应是指一种固体或液体物质A,在一定温度下与一种气体物质B反应,生成气相产物C,而C扩散到体系的不同温度区发生逆反应,重新析出A。如:



这个过程好像是一个升华或蒸馏过程,但在80℃温度下,物质A并没有经过一个它

应该有的蒸气相,所以称为化学转移。用于化学转移反应的装置样式很多,可根据具体的反应条件设计。

0.2.2 低温技术

随着新技术的开发,世界将进入“临界技术”或“极端技术”的发展时期,低温或超低温合成将是未来研究的重要领域。低温技术的发展为某些挥发性化合物的合成及新型无机功能材料的合成开辟了新的途径。

许多物质的分离和制备都必须在低温下进行。氮气、氧气、稀有气体的工业制备过程是首先压缩净化过的空气,再使之绝热膨胀,温度降低,从而使空气液化,随后对液体空气进行分级蒸馏,便可把氮气和稀有气体分离;混合气体也常用低温分馏或低温下选择性吸附的方法进行分离。低温下的物质合成,特别是超导材料的合成近年来发展迅速。

(1) 非水溶剂中的低温合成

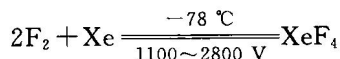
多数在非水溶剂中进行的反应必须在低温下进行,因为它们只有在低温下才呈液体状态,如 NH_3 , SO_2 , HF 等,其中液氨是人们研究得最多的非水溶剂。

(2) 低温下稀有气体化合物的合成

稀有气体混合物本身是在低温下进行分离和提纯的,所以它们的一些化合物也是在低温下进行合成的。

① 低温下的放电合成

1963 年 Kirschenbaum 等人首次用放电法成功地制备了 XeF_4 。



② 低温光化学合成

光化学反应是由可见光和紫外光所引起的化学反应。这些反应一般是在分子的激发态直接参与下进行的。一个分子只有在吸收一定的光照射之后,才能发生化学反应。利用光化学反应,可以在低温下合成 XeF_2 , KrF_2 等稀有气体化合物。

③ 低温下挥发性化合物的合成

合成或纯化挥发性化合物时需要在低温下进行。如无色剧毒气体氢氰酸的熔点为 $-13.24 \text{ }^\circ\text{C}$, 沸点为 $25.70 \text{ }^\circ\text{C}$, 制备氢氰酸可由下列反应得到:



首先将 HCN 完全蒸馏出来,经过干燥等处理,最后将 HCN 冷凝在用冰盐剂冷却的磨口瓶中。

④ 冷冻干燥法合成氧化物和复合氧化物粉末

近年来,化学工作者开发了冷冻干燥法、醇盐水解法、喷雾干燥法、喷雾分解法、蒸发法等新方法。冷冻干燥法除可以合成 Mg-Al 系列尖晶石和各种铁氧体外,还可以合成透明的氧化铝板、氧化镍粉末及氯化银等。