

实验无机化学

——制备、反应和仪器方法

〔英〕 G. 帕斯 H. 萨克利夫 著



科学出版社

56.4
310

实验无机化学

制备、反应和仪器方法

(英) G. 帕斯 H. 萨克利夫 著
郑汝骥 译

1108454

科

学

1950.7
科学出版社

1

图书馆藏

DL31/22

内 容 简 介

本书是一本较好的无机化学实验书。全书共介绍了22项无机实验技术，较好地反映了国外七十年代无机实验的水平。每项实验后面附有补充作业及参考书目，书末附有SI单位。本书适于作为高等院校化学系、化工系的教学参考书。

G. Pass and H. Sutcliffe

PRACTICAL INORGANIC CHEMISTRY

Preparations, Reactions and Instrumental Methods

Second Edition

Chapman and Hall, 1974

实 验 无 机 化 学

制备、反应和仪器方法

[英] G. 帕斯 H. 萨克利夫 著

郑汝邈 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年7月第一版 开本：787×1092 1/32

1980年7月第一次印刷 印张：7 1/2

印数：0001—37,780 字数：163,000

统一书号：13031·1271

本社书号：1769·13—4

定价：0.95元

第二版序言

借修订本书的机会将全书一律改用 SI 单位。书末附有 SI 单位表和换算因子表等附录，供查阅非 SI 单位的数据时使用。新版第十九章包括一些用以说明使用离子交换和固-液色谱法的实验。有关比色法的练习放在第十七章中。在这些技术关系到整套工作一部分的地方就作为一部分补充练习来介绍。对书中某些实验手续只作了较小的改进。我们对所有在这方面提过有益建议的人顺致谢意。

G. 帕斯

H. 萨克利夫

第一版序言

学习无机化学的学生为有很多关于此学科的叙述和理论方面的教科书可供选择而感幸运。但涉及实验无机化学的教科书则没有那样多的选择机会。而且许多学生还有一种倾向,即在化学的课堂讲授与实验室工作之间划一不幸的界限。考虑到这些理由促使我们编辑此书,在书里我们试图强调理论与实际的联系。

本书所叙述的实验工作是经过选择的,其目的在于包括大学课程所讨论的大部分无机化学原理。每章或节都冠以理论探讨,希望它能提供使课堂与实验室互相联系的纽带。但这种探讨只是提纲性的,通过讲课和权威教科书来详述是必要的。书中叙述的实验工作大部分是属于制备性的。每个制备后面都有一组补充练习。为了从作业中获得最大益处,一定得完成这些练习。补充作业包括问题和实验练习。

当用在实际的而不是人为的体系时,分析化学才可能被正确地认识。因此,补充作业常常要求学生分析他所制备出来的化合物,其中可能包括容量或重量分析的技巧。学生可通过为特殊目的而设计一种分析方法来发展他的分析化学知识,或可使用更成熟的仪器分析方法,其细节将放在书的后面几章。补充问题的满意答案常常只有在作过相当数量的图书阅读工作之后才能得到。这种学习将引导学生回到理论的介绍或某些有关课题中去。希望用此种方法强调理论和实际的统一。每个实验的末尾都提供了参考书以帮助图书阅读工作。每章末尾的书目提要和本书末尾的总书目将提供背景读

物。如果把理论性介绍、制备和补充作业都取作文章的标题则可更充分强调理论与实际的联系。

除阐明课程的理论方面之外，曾试图用实验说明无机化学中所用技术的多样性。在一种囊括全部周期表的课题中，其方法的多样性是不可避免的。对有代表性的技术进行了选择而未追求包罗无遗。某些制备和技术，因为容易在学生手里引起可能的危险而被省略。在实验确实可能发生危险的地方，则提出适当的安全措施。

本书适宜于与化学荣誉学位或同等学位的教学课程平行使用。材料是大致按先易后难的次序编排的，但不必严格遵循此次序。建议根据学生的现行讲授课程选择材料。适当的选择可使此教科书用于较低水平的化学课程。某些实验本来可以在几章中都适当包括，但为避免课文的重复，同时为使这类实验相互充分关联，对书中某些章节给出了互见条目。

实验细节取自广泛的来源，并都按照原有描述形式进行。其中有些是来自原始文献，有些是我们设计的，而有些是根据下列著作：W. G. Palmer: *Inorganic Syntheses, Experimental Inorganic Chemistry*; H. F. Walton: *Inorganic Preparations*; G. Brauer: *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry* 和 A. King: *Inorganic Preparations*。

最后，我们应感谢曾和我们一起讨论本书各章的同事，特别是那些曾读过手稿并作出许多有益建议的同事。

G. 帕斯

H. 萨克利夫

目 录

第一章 典型元素	1
离子大小的效应	1
二氯化铯的制备	1
晶格能效应	2
电离能	3
硝酸二吡啶碘(I)的制备	4
电负性效应	5
键的性质随氧化态而改变	5
二氯化锡的制备	6
四氯化锡的制备	7
电荷转移效应	9
四碘化锡的制备	10
非过渡元素的配位化合物	10
三草酸根络铝酸钾的制备	11
三(乙酰丙酮络)铝的制备	12
第二章 氧络酸和氧络酸盐	13
引言	13
氯酸的制备	15
五氧化碘的制备	16
五氧化碲的制备	17
二氧化碲的制备	18
制备铬酰氯	19
一氯铬酸钾的制备	20
过氧络硼酸钠的制备	20
聚偏磷酸钠的制备	21

三聚磷酸钠的制备	22
三偏磷酸钠的制备	22
连二亚硫酸锌的制备	23
连二硫酸钡的制备	24
硫代硫酸钠的制备	25
书目提要	26
第三章 高温反应	27
引言	27
热力学考虑事项	28
反应速度	32
氮化锂的制备	33
过氧化钡的制备	34
四氯化硅的制备	35
铬金属的制备	36
书目提要	37
第四章 第一过渡系的元素	38
引言	38
钛的反应	38
钒的反应	39
铬的反应	41
锰的反应	43
铁的反应	44
钴的反应	45
镍的反应	46
铜的反应	47
一般问题	48
书目提要	48
第五章 某些锰化合物的制备	49
引言	49
氯化锰(II)的制备	49

三草酸根络锰酸(III)钾的制备	50
磷酸锰(III)的制备	51
三(乙酰丙酮络)锰(III)的制备	52
锰酸钾的制备	53
高锰酸钾的制备	54
第六章 配位化学 I: 典型化合物	56
引言	56
三草酸根络铬酸(III)钾的制备	57
草酸铁(II)的制备	58
二茂铁的制备	59
双(N,N-二乙基氨基羧酸根络)亚硝酰铁的制备	60
书目提要	61
第七章 笼形化合物	62
引言	62
二氧化硫 醌醇笼形化合物的制备	63
二氰基氨络镍(II) 笼形化合物的制备	64
书目提要	65
第八章 复盐	66
引言	66
硫酸铵镍(II)的制备	67
硫酸铵铜(II)的制备	68
第九章 氧化态的稳定作用	69
引言	69
不溶化合物	70
可溶化合物	71
氯化铜(I)的制备	73
四碘代汞酸(II)铜(I)的制备	74
硫酸三(硫脲络)铜(I)的制备	75
过二硫酸四吡啶银(II)的制备	77
三氯化六氨络钴(III)的制备	78

第十章 电化学氧化与还原	80
过电位和放电电位	80
电池构造	82
电池电流和电流密度	82
仪器	83
过二硫酸钾的制备	84
氯酸钾的制备	84
硝酸四吡啶银(II)的制备	85
氯化钛(III)的制备	87
书目提要	87
第十一章 配位化学 II: 立体化学	88
引言	88
几何异构	88
反位效应	90
顺式-和反式-二草酸根二水合络铬(III)酸钾的制备	91
氯化三(乙二胺络)铬(III)和氯化顺式-二氯双(乙二胺络) 铬(III)的制备	93
一水合硫氰酸三(乙二胺络)铬(III)和硫氰酸反式二硫氰 酸根双(乙二胺络)铬(IV)的制备	95
顺式-二氯二吡啶络铂(II)的制备	96
光学异构现象	97
氯化顺式-二氯双(乙二胺络)铬(III)离析成光学异构物	100
三(乙二胺络)钴(III)离子的制备和离析为其光学对映 体	101
电离和水合物同分异构现象	102
六水合氯化铬(III)的水合物异构体的制备	103
二氯化一氯五水络铬(III)的制备	103
三氯化六水络铬(III)的制备	104
键合同分异构现象	104
氯化一氯五氨络钴(II)的制备	105

二氯化硝基和亚硝基五氨络钴(III)的制备	105
二硫酸根双(三苯砷络)钡(II)的制备	106
书目提要	107
第十二章 均相催化	108
引言	108
二溴化钴(II)催化氧化对二甲苯	109
一种简单流量计	113
二氯双(苯腈络)钡(II)的制备及二- μ -一氯-二氯二乙烯 络二钡(II)的制备	113
五氟基络钴(II)酸离子对丁二烯-1,3 的催化氢化	115
第十三章 非水溶剂的化学	118
引言	118
氮	119
实验	120
四氟络镍(II)酸钾的制备	122
三氟络镍(I)酸钾的制备	123
四氧化二氮	123
四氧化二氮的制备	125
无水硝酸铜(II)的制备	126
书目提要	128
第十四章 无机聚合物	129
引言	129
环状和线型的聚硅氧烷的制备	131
二苯基硅烷二醇的制备	132
磷氮基氯化物的制备和聚合	133
$(\text{PNCl}_2)_3$ 的制备	133
书目提要	134
第十五章 化学中高真空技术	135
引言	135
操作手续	136

转移气体到系统和由系统转移气体	138
分子量的测定	139
光谱测定	140
蒸气压-温度数据的测量	140
三氯化硼和氨之间的反应	142
六氯铬锑酸亚硝基的制备	144
氯化亚硝酰的制备	144
氯化亚硝酰与五氯化锑的反应	145
酰胺硫酸的制备	146
书目提要	147
第十六章 惰气氛技术	148
引言	148
惰气氛的产生	148
来回从手套箱转移	149
有机金属化合物的制备	151
苯基锂的制备	151
四苯基铅的制备	152
N-三甲基硼嗪的制备	154
N-三甲基硼嗪的制备	154
书目提要	155
第十七章 光谱技术	156
引言	156
单位	157
能和跃迁	158
红外光谱	159
配位化合物的电子光谱	168
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子的 Δ_0 的测定	172
某些配位体 Δ_0 的测定和部分光谱化学系列的建立	173
比色法	174
铬的比色测定	176

高锰酸钾的比色测定	177
反式二草酸根二水络铬(III)酸钾到顺式异构体异构化速 率的比色研究	177
分光光度法测定溶液中络离子的组成	180
Fe(III)水杨酸络合物组成的测定	182
书目提要	183
第十八章 电导测定	184
引言	184
电导的测量	185
电池常数	185
电极的制备	185
电池常数的测定	186
三硝基三氨络钴(III)的制备	186
Co(NH ₃) ₃ Cl ₃ H ₂ O 化合物的制备	187
对化合物 [Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃] 及 Co(NH ₃) ₃ Cl ₃ H ₂ O 的电导 测量	188
书目提要	188
第十九章 分离技术	189
引言	189
离子交换	189
二草酸根二水合铬(III)酸根离子上电荷的测定	190
色谱法	191
固-液色谱法	192
自二氯化一氯五氨络钴(III)色层分离三氯化六氨络钴(III)	193
气相色谱法	194
试验	199
书目提要	199
第二十章 磁性测量	200
引言	200
磁化率的测定	202
样品管的校准和未知物料 χ 的测定	204

醋酸铬(II)的制备	207
书目提要	209
第二十一章 电位滴定	210
引言	210
实验考虑的事项	211
用一种碱滴定磷酸	213
测定三聚磷酸钠的三聚磷酸根的含量	213
书目提要	214
第二十二章 旋光测定法	215
偏振光的性质	215
旋光测定法仪器装设	216
实验手续	218
书目提要	218
总书目	219
附录 SI 单位	220

第一章 典型元素

这些元素按定义不具有未被充满的 d 或 f 轨道，价电子位于 s 和 p 轨道内。所包括的反应是想阐明周期表中某一给定副族化学上的某些特点，并说明更一般的理论需要考虑的事项。

离子大小的效应

二氯化铯的制备。

多卤化物 AB_n^- 的形成取决于—中心卤化物离子与—卤素分子或卤素间分子的结合，此处 A 的原子量 $\geq B$ 的原子量。氟作为中心原子的多卤化物是未知的。 A 的氧化态要看与它化合的卤素 B 而定；递增氧化态是随着 B 原子量的减小和 A 原子量的增大而出现。仅仅带低电荷的大的阳离子能和大的多卤化物离子产生稳定的离子晶格。对于像钠这样小的阳离子，多卤化物离子会发生极化，结果是形成较稳定的卤化钠晶格。

二氯化铯的制备

需要的材料

氯化铯 碘 氯

本实验必须在通风橱中进行。

将 3.5g 的氯化铯溶解于 35cm^3 的水中并加碘 2.6g。加热

刚好到沸点以下，向热溶液通氯气直至碘恰好溶解为止。溶液方便地盛于蒸煮管中，避免过量的氯，不然可能形成四氯碘化铯。冷却，滤出沉淀的二氯碘化铯，记录产量。

补充作业

(1) ICl_2^- 离子的结构是什么？这和二氯化氙的结构相比又怎样？

(2) 研究干产品加热的效应并和碘化钾的加热效应相比较。鉴定此挥发性产品并评述。

过氧化钡的制备。

在碱金属和碱土金属的主族内对于由元素直接化合所生成的氧化物 M_2O 或 $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ 随阳离子的增大有递减倾向。像在第 3 页描述的那样，比起一个较大的碱金属阳离子来，一个小的 Li^+ 阳离子将和一个小的阴离子形成较稳定的晶体结构。随着阳离子大小的增大，扩大晶格和增加阳离子间的间距可得到较稳定的晶体结构。氧化物离子 O^{2-} 被较大阴离子，如过氧化物离子 O_2^{2-} 或 O_2^- 代替可以获致这种情况。过氧化物离子 O_2^{2-} 比氧化物离子 O^{2-} 大些。应注意对锂来说最稳定的晶格是和一个小离子所获得的，像在 Li_2O 中那样。对于像 Ba^{2+} 或 K^+ 那样较大的阳离子最稳定的晶格是和较大的阴离子 O_2^{2-} 所得到的，像在 BaO_2 或 K_2O_2 中那样。

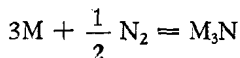
第 34 页给出制备过氧化钡的细节。

晶 格 能 效 应

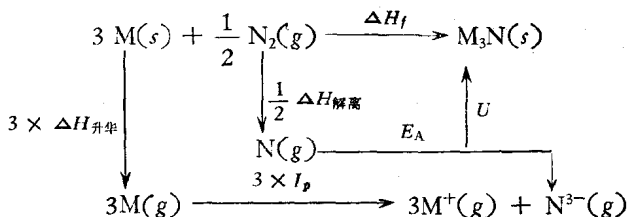
氮化锂的制备。

锂和别的碱金属反应区别之一是氮化物 Li_3N 的生成，这

点和镁相似。这是周期表中所谓“对角线关系”的一个实例。反应



可用 Born-Haber 循环来表示



$$\text{所以 } \Delta H_f = 3 \times \Delta H_{\text{升华}} + 3 \times I_p + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{解离}} + E_A - U$$

氮的解离能($\Delta H_{\text{解离}}$)和形成氮离子 N^{3-} 的电子亲和势 E_A 都是吸热项而与碱金属 M 无关. 电离能(I_p)和升华能($\Delta H_{\text{升华}}$)也都是吸热的,并在族中由锂到铯逐渐减小. 循环中唯一能量上有利项是晶格能(U). 锂生成氮化物而钠不能,这个事实说明氮化锂的晶格能大于假定的氮化钠的晶格能. 随着阳离子增大晶格能减小这是一种普遍效应,但对于小的高电荷的阴离子如 N^{3-} 、 O^{2-} 尤为明显. 此效应在氮化物中很容易看出来,因为它从化合物形成到没有化合物形成结果有明显的改变.

氮化锂制备的实验细节在第 33 页高温反应项下记载.

电 离 能

阳离子碘化物的制备.

在周期表中任一周期由左到右形成给定的阳离子 M^{n+} 所需之电离势通常是增加的. 在周期表某一族内电离势通常随着原子量增加而减小,其结果是只有很小倾向使卤素形成阳