

W. C. FERNELIUS 主編

无机合成

第二卷

科学出版社

5407

无机合成

第二卷

W. C. Fernelius 主编

申泮文 译



3307926

W. Conard Fernelius
INORGANIC SYNTHESSES VOL. II.

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1946

內 容 簡 介

本书是按照美国化学会組織下的“无机合成”編輯委员会編輯的无机合成 (Inorganic Syntheses) 第二卷譯出的, 主要目的是提供每个合成的要点, 以便使具有一般經驗的化学工作者在第一次試驗时就能得到成功。本卷依門捷列夫週期表的族次介紹了 81 項合成实验方法。內容广泛包括多方面无机化合物的合成。每項合成之前对合成物及不同合成方法作了概括性的介紹与評比, 合成方法之后又敘述了合成物的性質及保存方法等。本书适合于化学、化工工作者作为工作中不可少的参考讀物, 並也适用为大学化学系、化工系无机专业的参考书。

无 机 合 成
第 二 卷

W. C. Fernelius 主編

申 泮 文 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1958 年 11 月第 一 版

1959 年 11 月第一次印刷

(京) 0001—5,300

书号: 1939 字数: 200,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 7 13/16

定价: 1.15 元

原 序

本书是一部丛书的第二卷，这部丛书提供了无机物的詳細的与验证的合成方法。第一卷所受到的欢迎与本书所受到的支持乃是这种类型丛书有广泛需要的有力证明。

在本书中繼續了第一卷中的編輯方法。每一个合成在一个实验室发展完成之后，都要在另外一个实验室里加以詳細的验证。所有的图表和步骤都曾經过編輯委员会有批判地整理过。在介绍这些合成之前先将已知的各种合成法作一評比，在这些合成之后则以合成物的一般性质的概述作为結尾，借以指导运用該合成法的讀者，編者认为这对讀者会是有幫助的。所提供的文献只是建議参考的而并非全部的。为了便利起见，本书中章节的目次是依照門捷列夫週期表的族次而編排的。

在編輯第一卷书中得到的經驗指出需要采取一定額外的办法。因为每一个化合物都至少包括两个元素，以週期表为基础在一給定的章节中列入哪一个合成方法多少是有些任意性的。因此，在每一章的前面提供了一个表，其中列入了在別章中提出的合成，但它們是也可以包括到这一章里来的。在本书中有若干类合成是彼此密切有关的，編者认为应该把所包括領域的一般性概述合併在一起来討論。今日在无机化学领域中工作的每一个人都迫切需要无机物命名法的大規模的系統化。这个問題編者曾詳細地研究过，并且采取了最好的实践。这些都在附录中有詳細的說明¹⁾。索引是第一卷和第二卷的綜合索引。

由于“无机合成”中的这些合成包括了很多人的工作，有些文

1) 附录“无机化合物命名法”因与中文化学名詞无关，故略去未譯以节省篇幅

——譯者註。

章引述第一卷中的合成作为参考文献时没有提到原著者，致使编者费了很多时间去查对原文。编者主张把这部无机合成看作是一种期刊那样，引用本书中的文章时应提及原著人，使他能得到应得的名份。

在第一卷出版之后，W. C. Schumb 博士参加了编辑委员会，Janet D. Scott 惠允担任命名与索引顾问。伊利诺大学 L. F. Audrieth 教授将担任无机合成第三卷的总编辑。这一卷书中的合成收集与复验工作都正在进行中，投稿人应把合成方法直接寄给 Audrieth 教授。编辑委员会要求投稿人遵照前一卷中文章型式，并且图表与手稿要复写三份。希望未来的这一卷书能在二或三年后与读者见面。

编者愿对第二卷中诸合成的投稿人与复验人表示讚佩，并要求他们继续合作。编者同样地借这个机会向 Austin F. Patterson 博士与 E. J. Crane 博士对他们关于命名的有助建议表示感谢。

总编辑十分感谢他的合作者在准备第二卷中的巨大热情和不懈的劳动。此外，总编辑愿借此向他在战时的同事，C. L. Rollinson 博士，L. E. Marchi 博士及 E. M. Larson 博士表示诚挚的感谢，他们毫无吝惜地付出了他们的时间与精力以协助本书的编辑工作。没有他们的支持这本书的出版将必然要更拖延下去。

编者将认为十分荣幸，如果读者们肯留意本书中的任何错误与遗漏之处。

W. Conrad Fernelius

West Lafayette, Indiana

August, 1946

目 录

原序	i
----------	---

第一章

1. 氯化亚铜	1
2. 氟酸银	4
3. 自碘化银残渣回收银与碘	6

第二章

4. 1,3-二酮的金属衍生物	9
5. 乙酰丙酮合铍[三(2,4-戊二酮)合铍]	15
6. 溴酸银	17

第三章

7. 多孔性三氧化二硼	19
8. 四氟合硼酸铍	20
A. 在水溶液中的反应	20
B. 熔融反应	21
9. 乙酰丙酮合铝[三(2,4-戊二酮)合铝]	21
10. 六水合高氯酸铍	23
11. 稀土元素及其化合物	25
12. 稀土矿物的提取 I. 独居石与磷钨矿	32
A. 矿物的分解	33
B. 钍的分离	34
C. 稀土的回收	35
D. 转化为氧化物	35
E. 进一步处理	36
13. 稀土矿物的提取 II. 褐帘石、铈硅石与硅铈铁石(用复合硫酸盐法分	

离铈上和铈)	37
A. 提取	38
B. 稀土的沉淀	38
C. 铈土和铈土的分离	39
14. 自稀土混合物中分离铈	40
A. 铈的分离	41
B. 铈的回收	42
15. 分部结晶硝酸稀土复盐	43
A. 制备一个分部结晶系列	44
B. 分部结晶	45
C. 改进措施	48
16. 在混合物中稀土元素的平均原子量 根据草酸盐:氧化物与草酸盐: 高锰酸盐的比值的方法	49
17. 溴酸稀土	51
A. 制备硫酸稀土	52
B. 制备溴酸稀土	53
18. 铈汞齐 自稀土混合物中分离铈	54
A. 铈汞齐的制备	55
B. 自其他稀土中分离铈	57
19. 二价铈的盐	58
A. 硫酸亚铈	58
B. 碳酸亚铈	59
C. 氯化亚铈	60

第四章

20. 糖炭	62
21. 乙炔化—钠(乙炔钠)	63
A. 试剂的提纯	63
B. 自钠和乙炔制备乙炔化钠	64
C. 自氯化钠和乙炔制备乙炔化钠	66
22. 一氧化碳	68
23. 氨基甲酸铵	71
24. 碱金属的氰酸盐	72
A. 氰酸钾	73

B. 氯酸钠	74
25. 氯化氯	76
26. 二氧化硅凝胶	80
27. 六溴化二硅(六溴代硅乙烷)	83
28. 硫化亚锑(沉淀的)	86
A. 氧化锑的还原	87
B. 硫化锑的还原	88
29. 碘化亚锑	89
30. 四氯化锑	92
31. 四碘化锑	95
32. 四溴化钛	96
33. 三溴化钛	98
34. 六氯合四价钛酸双[三(2,4-戊二酮)合四价钛]	101
35. 乙酰丙酮合锑[四(2,4-戊二酮)合锑]	102
36. 乙酰丙酮合钛[四(2,4-戊二酮)合钛]	104

第五章

37. 一氧化锇[氧化二价锇]	107
38. 氯化钠	109
39. 迭氮化铍	116
40. 迭氮化钾(迭氮化钠)	118
A. 亚硝酸丁酯	119
B. 迭氮化钾	119
41. 碘化磷	121
42. 三氯化磷	124
43. 三溴化磷	126
44. 溴氧化磷(三溴化磷酰)	129
45. 溴硫化磷(三溴化硫代磷酰)	131
46. 一氟代磷酸铍	133
47. 二氟代磷酸铍	134

第六章

48. 二氧化硫与三甲基胺的加成化合物	137
---------------------	-----

49. 碱金属的亚硫酸盐和焦亚硫酸盐	140
A. 亚硫酸钠与焦亚硫酸钠	140
B. 亚硫酸钾与焦亚硫酸钾	143
50. 二硫磺酸的盐	145
A. 二硫磺酸钙	145
B. 二硫磺酸银	147
C. 二硫磺酸钠	147
51. 三氧化硫的加成化合物	149
A. 吡啶-三氧化硫	149
B. 二甲基苯胺-三氧化硫	150
C. 二氧六圆-三氧化硫	150
52. 氨基磺酸	152
A. 自硫酸铵制备氨基磺酸	152
B. 自丙酮肟制备氨基磺酸	153
C. 提纯氨基磺酸作为法定量法的基准	153
53. 一水合亚氨基二硫酸三铵	155
A. 氨基磺酸铵	155
B. 一水合亚氨基二硫酸三铵	155
54. 氨基三硫酸三钾	157
55. 硒化铝和硒化氢	158
56. 硒氰化钾和硒氰化钠	160
57. 六卤合四价碲酸盐(卤碲化物)	163
A. 六氟合四价碲酸铵	163
B. 六溴合四价碲酸铵	163
58. 三氧化二铬凝胶	164
59. 无水三氯化铬	167
60. 三(乙二胺)合三价铬盐	170
A. 无水硫酸铬	170
B. 无水乙二胺	171
C. 硫酸三(乙二胺)合三价铬	171
D. 氯化三(乙二胺)合三价铬, 水合物	171
E. 三(乙二胺)合三价铬的卤化物	172
61. 氯化顺式-二氯二(乙二胺)合三价铬与硫氰化反式-二(硫氰基)二(乙二胺)合三价铬	173

62. 六氟合三价铬酸钾	175
63. 氯化铬酰(二氯二氧化铬)	177
64. 一氯铬酸钾	179

第七章

65. 氢碘酸 被氧化氢碘酸溶液之再生	181
66. 正高碘酸三钠(仲高碘酸钠) 碘化钠-溴作用法	183
67. 六氟合三价锰酸钾	184

第八章

68. 一水合 β -氧化铁	186
69. 六氟合三价钴盐	187
A. 氯化六氟合三价钴	188
B. 硝酸六氟合三价钴	189
C. 溴化六氟合三价钴	190
D. 草酸六氟合三价钴	190
70. 氯化三(乙二胺)合三价钴	192
71. 顺式-和反式-氯化二氨二(乙二胺)合三价钴和顺式构形的拆解	193
A. 制备反式构型化合物	193
B. 转化为顺式构型化合物	194
C. 顺式构型的拆解	194
72. 六氟合三价钴酸钾	195
73. 四氟合二价镍酸钾	197
74. 金属羰合物	198
75. 四羰合镍	203
76. 八羰合二钴, 亚硝基三羰合钴与四羰基氢化钴	206
A. 四羰基氢化钴的钾盐	207
B. 亚硝基三羰合钴	208
C. 四羰基氢化钴	209
D. 八羰基合二钴	210
77. 四羰基二氢化铁	211
78. 四氟合二价钨酸钾	213
79. 四氟合二价钨酸钾(氟亚钨酸钾)	215

80. 氯化四氨合二价铂(氯化四氨合亚铂).....	217
81. 四氯化铂.....	220
物名索引	222
化学式索引	235

第一章

另請參閱：氯化銅，合成 55

氯磺酸，合成 65

一氯化四羰合銻，合成 76C

二氯化四羰合銻，合成 77

氯化銻，合成 38

乙炔一鈉，合成 21

氰酸鈉，合成 24B

氯化鈉，合成 38

迭氮化鈉，合成 40

亞硫酸鈉與焦亞硫酸鈉，合成 49A

二硫磺酸鈉，合成 50C

亞氰化鈉，合成 56B

正高碘酸鈉，合成 66

氯酸鉀，合成 24A

氯化鉀，合成 38

迭氮化鉀，合成 40

亞硫酸鉀與焦亞硫酸鉀，合成 49B

一氮代三硫酸鉀，合成 54

亞氰化鉀，合成 56

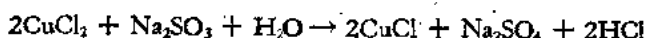
六溴合四價碲酸鉀，合成 57B

六氯合四價碲酸鉀，合成 64

六氟合金屬絡合物的鉀鹽，合成 62, 67, 72, 73, 78

四氯合二價鉍酸鉀，合成 79

1. 氯化亞銅



提出人：R. N. KELLER¹⁾ 與 H. D. WYCOFF²⁾

复核人：LOUIS E. MARCHI³⁾

現在還不知道有能溶于水產生亞銅離子 (Cu^+) 的亞銅鹽。已知的穩定亞銅鹽不是微溶化合物就是絡合物^[1]。氯化亞銅可以用任何一種下述的還原劑從含銅離子與氯離子的溶液下來製備，這

1) University of Wisconsin, Madison, Wis.; 通訊處：University of Michigan, Ann Arbor, Mich.

2) University of Wisconsin, Madison, Wis.

3) Indiana University, Bloomington, Ind.; 通訊處：Central Research Department, Monsanto Chemical Company, Dayton, Ohio.

些还原剂包括氯化亚锡^[2]、金属铜^[2-5]、亚硫酸、亚硫酸盐^[6-9]、硫酸联氨^[10]、氯化羟氨^[11-18]、二硫磺酸钠^[14]、次磷酸钠^[15]、磷化氢^[16]与亚磷酸^[17]。在本合成法中用亚硫酸钠作为还原剂，并以氯化铜溶液作为供给铜离子与氯离子的原料。

操 作 手 續

在 10 克氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 10 毫升水的溶液中，在室温下以搅拌慢慢地加入 7.6 克无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)于 50 毫升水中的溶液。氯化铜溶液起先变成极深的棕色，随后即缓慢地析出白色的氯化亚铜。当所有的亚硫酸钠溶液加完后，将混合物充分地搅拌，氯化亚铜迅即沉降，澄清液带有微微的绿色。然后将沉淀与澄清液倾入于 1 升水中，其中先已加了 1 克亚硫酸钠和 2 毫升浓盐酸，将混合物搅拌均匀并使之静置直到氯化亚铜全部沉降下来。将澄清液仔细地倾泌出来并将沉淀迅速地用稀亚硫酸溶液冲洗到一个抽滤器上(最好是多孔玻璃滤器)。应该注意随时都要在制得的盐上保持复盖着一层液体。

然后用 20 到 25 毫升醋酸将氯化亚铜洗涤四或五次。在此洗涤过程中应控制抽滤速度使洗液吸过得很慢。当在固体盐上仅盖有一薄层液体时，随即倾入下一份醋酸。每次都要用洗液洗涤漏斗的壁。用醋酸洗涤之后继之同样地用无水酒精洗涤三次，每次 30 毫升；再用无水乙醚洗涤六次，每次 15 毫升。当最后的一份乙醚被抽滤完全移除 30 秒钟后，将白色的固体(除去了滤纸)迅速地移到一片事先干燥过的玻璃上，并放入烘箱($75-100^\circ$)中烘烤 20—25 分钟。制得的样品须保存在不漏气的瓶子中。产量约为 5 克(依 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算产率为 85 至 90%)。CuCl 的计算分析为：Cu, 64.2%；Cl, 35.8%。产物的实际分析为：Cu, 64.1；Cl, 35.8。

用这个方法制得的氯化亚铜是白色的晶状粉末。保持干燥时可以基本上无限期的保持不变。如果在洗涤过程中所用的酒精未完全除净，则氯化亚铜在加热下或放置时会微微地脱色。有些无水乙醚倾向于使产物发生灰的色彩。

作为在本合成中氯化铜的代替物，可以改用硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶液，其中对每1克分子的铜盐含有略多于1克分子的氯化钠、氯化钾或氯化铵。这个方法可以同样地应用于制备溴化亚铜。

在氯化亚铜样品中由于曝置在空气中而变为绿色的有色杂质可用如下方法除去之：将样品和足够的1N硫酸放在研钵中研磨至成为糊状物，将这个糊状物搅入于大量的稀亚硫酸中，然后依如上所列的方法进行洗涤与干燥。

性 质

氯化亚铜在纯态时是完全白色的，在没有湿气存在时不会受到光线或空气的影响。在有湿气存在下曝置在光线中时，氯化亚铜会产生紫色或深蓝色的色彩。潮湿的空气将它转化为深绿色物，它可能是氯化铜和碱式氯化铜的混合物。

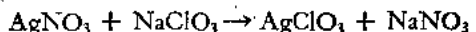
氯化亚铜易溶于液态氨中，在没有氧存在时生成为无色的氨合物，在浓盐酸中则生成为氯合的络合物。氯化亚铜在任何一种上述溶剂中的溶液很容易吸收一氧化碳气，最高吸收量为每一原子铜吸收一分子一氧化碳，并从这些溶液中可以分离出晶状的合作物 $[\text{CuCl} \cdot \text{CO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

参 考 文 献

- [1] Morgan and Burstall: "Inorganic Chemistry, A Survey of Modern Developments," p. 63, W. Heffer & Sons, Ltd., Cambridge, England, 1936.
- [2] Proust: *Ann. chim. phys.*, [1] 32, 26 (1799).
- [3] Gröger: *Z. anorg. Chem.*, 28, 154 (1901).
- [4] Denigès: *Compt. rend.*, 108, 567 (1889).
- [5] Gernes: U. S. Patent 1964569 (June 26, 1934).
- [6] Wöhler: *Ann.*, 130, 373 (1864).
- [7] Rosenfeld: *Ber.*, 12, 954 (1879).
- [8] Llorens: *Chem. Ztg.*, 36, 898 (1912).
- [9] Wardlaw and Pinkard: *J. Chem. Soc.*, 121, 210 (1922).
- [10] Purgotti: *Gazz. chim. ital.*, [2] 26, 559 (1906).
- [11] Losten: *Ber.*, 8, 257 (1875).
- [12] Angel: *J. Chem. Soc.*, 89, 345 (1906).

- [13] Pechard: *Compt. rend.*, **136**, 504 (1903).
 [14] Birth and Higson: *J. Chem. Soc.*, **123**, 1515 (1923).
 [15] Cavazzi: *Gazz. chim. ital.*, **16**, 167 (1886).
 [16] Kulisch: *Ann.*, **231**, 327 (1885).
 [17] Sieverts and Major: *Z. anorg. Chem.*, **64**, 29 (1909).

2. 氯 酸 銀



提出人: D. G. NICHOLSON¹⁾ 与 CHARLES E. HOLLEY, JR.²⁾

复核人: GEORGE W. WATT³⁾ 与 JOE C. EVENS³⁾

氯酸銀曾被发现是某些有机化合物的有效氧化剂。在这些有机化合物中有丁烯酸和异丁烯酸, 它們分別地被氧化成 *dl-threo*- α, β -二羟基丁酸与 *dl-erythro*- α, β -二羟基丁酸。

在此以前, 氯酸銀是用如下一些方法制备的: 将氯气通入于氧化銀悬浮液^[2]、碳酸銀悬浮液^[7]或氯化銀的水溶液^[4]、或以氯酸作用于氧化銀^[8]、微細分散的銀^[3]或碳酸銀^[3]。这些方法既不可靠, 又难令人滿意。

下面所叙述的方法是以硝酸銀、氯酸銀及相应鈉盐的不同溶解度为基础的。在适宜的条件下, 使硝酸銀与氯酸鈉的浓溶液进行简单的双分解反应即能得到所需的产品。

盐	溶解度, 克/100 毫升 H ₂ O			
	0°	15°	80°	100°
AgClO ₃	—	10	50	—
AgNO ₃	122	—	—	952
NaClO ₃	79	—	—	230
NaNO ₃	73	—	—	180

1) University of Illinois, Urbana, Ill.; 通訊处: University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.

2) University of Illinois, Urbana, Ill.

3) University of Texas, Austin, Tex.

操 作 手 續

用下法可以制得为上述氧化反应需用的足够純淨的产品。將 170 克(1 克分子)硝酸銀和 106 克(1 克分子)氯酸鈉分別溶解在 100 毫升水中。俟將两种溶液各加熱至 85° 后, 將它們混合起来并使之緩慢地冷却至 0° , 并在此溫度下小心地將母液澄出。在固态产物中加入預先冷却至 0° 的蒸餾水 50 毫升, 以抽滤將晶体分离。产量 150 克(78.5%)。产物經銀的測定指出含 95.2% 的 AgClO_3 。

为了將初次过滤所得产物作进一步的提純, 將它溶解在 125 毫升 90° 的水中, 將溶液冷却至 0° , 用抽滤將产物过滤。用 120 毫升水重复这个操作以进行第二次重結晶。产物放在干燥器中进行干燥。产率 118.7 克(62%); 純度 99.7% AgClO_3 。

由于氯酸銀当曝置于光綫下会微微地分解(顏色变暗); 应將它儲放在深色的瓶子中。根据著者的經驗, 他們認為在使用氯酸銀时是完全安全的, 可以按照氯酸盐总之都是强氧化剂而加以必要的注意。應該留意使氯酸銀远离有机物蒸气和其他易被氧化的材料。

性 質

氯酸銀形成沉重的白色晶体, 其熔点为 230° 。这个化合物当加热超过其熔点时即行分解。

参 考 文 献

- [1] Braun: *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 228 (1929).
- [2] Chenevix: *Nicholson's J.*, 3, 171, 229 (1802).
- [3] Foote: *Am. Chem. J.*, 27, 346 (1902).
- [4] Gore: *Chem. News*, 23, 13 (1871).
- [5] Hendrexson: *J. Am. Chem. Soc.*, 25, 637 (1903).
- [6] Smith: thesis, University of Illinois, 1937.
- [7] Stas: *Mém. acad. belg.*, 35, 3 (1865).
- [8] Vauquelin: *Ann. chim.*, [1] 95, 124 (1815).

3. 自碘化銀殘渣回收銀與碘

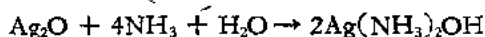
提出人: JOSEPH R. SPIES¹⁾

复核人: HAROLD S. BOOTH²⁾ 与 ALBERT F. DOLANCE³⁾

在實驗室里有时会集蓄起来很大的碘化銀-氧化銀殘渣,例如在使用碘化甲基和氧化銀的甲基化工作中^[2]。銀往往是要单独地从含銀殘渣中回收的,但当殘渣中含有很高比值的碘化銀时,碘也是十分貴重而值得进行它的回收的。在下述的方法里,假设殘渣中含有碘化銀和能溶于浓氨水的銀盐。如果在殘渣中含有大量的杂质盐,有如硫化銀之类,則操作手續需要加以适当的修改。

操 作 手 續

A. 殘渣的初步處理



将含碘化銀的殘渣用一适宜的溶剂进行抽提以除去有机物,加以干燥,并研磨使能通过 40 孔目的篩。将此粉末状殘渣和足够的浓氨水在一起搖盪以溶解全部可溶的銀盐。在布氏漏斗上将悬浮液过滤,滤液(1)則保留为下一步借二硫四羧酸鈉溶液的还原作用以回收銀。

将不溶的碘化銀在滤器上用水洗滌,干燥,并称重³⁾。

1) Allergen investigations, Bureau of Agricultural chemistry and Engineering, Washington, D. C.

2) Western Reserve University, Cleveland, Ohio.

3) 需要知道碘化銀的重置,因为在包括用二硫四羧酸鈉还原碘酸的下一步反应中需要准确的量。