

高等学校教学用书



無 机 合 成 手 册

H. F. 克留乞尼科夫著  
康 洋 文 姚 从 工 译

高 等 教 育 出 版 社

本書是根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1953年出版的克留乞尼科夫 (Н. Г. Ключников) 著“無机合成手冊” (Руководство по неорганическому синтезу) 一書譯出版的。原書經苏联文化部高等教育司审定为化工学院及綜合大学化学系适用的教学参考書。

本書由南开大学化学系無机化学教研組申泮文和河南师范学院化学系姚从工兩位先生合譯。

## 無 机 合 成 手 冊

---

Н. Г. 克留乞尼科夫著

申泮文 姚从工譯

高等教育出版社出版北京瑞瑞廠170号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054号)

外文印刷厂印裝 新华書店总經售

---

書号13010-385 開本850×1168<sup>1/2</sup> 印張11<sup>2</sup>/<sub>16</sub> 字數278,000 印數1—12,400  
1957年12月第1版 1958年1月北京第4次印刷 定價(6) 1.10

## 原 序

在高等学校中,除了綜合性大学之外,無机化学課程的实驗一般地仅限于学生在一年級所完成的較簡單的实驗。这些实驗能够使学生熟悉化学元素及其最簡單化合物的一些化学性質,但是学生在完成了所有規定的实驗之后,依然沒有得到关于無机物合成的範圍內的知識与技能。

合成实驗能促使学生更自觉与更深入地掌握無机化学,并能訓練学生独立工作,把合成实驗介紹到教学里来的必要性已經十分显然,并且已被普遍接受了。

但是目前还缺乏关于無机合成的适宜的参考書。列平(Л. К. Лепинь)教授的“無机合成”(1932)一書,除了它有極其宝贵的特点之外,它对于無机物制备的各种各样方法並沒有做广泛的叙述。在1908与1904年出版的俄文譯本,比尔茲(Г. И. В. Вильц)著“無机化学实習”以及班捷尔(Бендер)的“無机藥品的制备与檢試”等二書,在很大的程度上已經陈旧了,此外它們也是很少見的書了。其他的出版物,例如卡尔雅金(Ю. В. Карякин)的“純化学試剂”,还有在列布乞科夫(Л. И. Рябчиков)主編下出版的“無机合成”的譯本,虽然对于制备工作都是很好的参考書,但都不适于教学之用。

这本“無机合成手册”在基本上符合于1948年苏联高等教育部綜合大学司审定的無机合成实驗大綱。和大綱不同的是这本“手册”中的材料不是依照合成方法来編排的,而是依照化合物的类型編排的。这种編排方法是从教学法观点出發的。本書中陈述了大綱中所規定的一切方法,但是所采取的編排次序我們認為是更合理和更有邏輯的依据。

这本“手册”中所包括的元素的数目，较之大綱中所包括的是大大的增多了。在大綱中仅提供了少数元素的实验，并且这些元素大部分是稀有元素（铍、铯、钽、铷、放射性元素等）。我们觉得完全有理由用一些较常见的并且在工业上有较大意义的元素来代替这些稀有元素，因为无机合成实验的任务在于使学生熟悉实验方法，用别的对象物来进行实验也能同样有效地达成这个任务。

在这本“手册”中没有包括所制得化合物的研究法的实验，因为在大綱中规定的这类实验，学生们在分析化学、物理化学及物理学中都已大部学过了，并且这些方法在相应的教学参考书中都有详尽的叙述。

在这本“手册”中提供了元素状态实物（金属与非金属）的制备法，这些在大綱中并没有规定，而制备这些元素状态实物的技巧却有着重大的实用意义。

此外，这本书相当广泛地叙述了酸和碱的制备法，并且还提供了合成若干种类大綱中未规定的化合物的例子。

不过这里所指出的与实验大綱之有所不同并不具有原则性的意义。在另一方面，在这本“手册”中所引入的补充材料，应使本书不仅能适用为化学教学的参考书，并使它能适用于工厂、其他实验室以及学生的科学小组。

“无机合成手册”包括了约 300 个实验。它们大部分是以文献资料为根据的，但某些则是著者的研究结果（关于硼与硅的若干实验、关于合成氯铂酸盐、二氯二联氨基合亚铂、二硝基二联氨基合二价钴、氟锌酸盐及许多其他合成实验）。在第一章 § 1 中的计算公式也是具有创造性的。

几乎所有本书中提出的无机化合物制备法都曾在莫斯科国立波将金（В. П. Потомкин）师范学院化学实验室中验证过。

M. C. 斯堪那维-格里高也娃

## 著者的話

在本書中材料的系統是依無機化合物的類別而編排的。每一類別列為一章，而在每章的各節中，材料則在基本上是依合成方法而編排的。這樣的敘述順序可以使本書在應用時得到最大的便利，並且使實驗指導教師容易選擇課題，以使學生在依次地完成這些實驗時，能夠對確定類型的化合物得到完整的概念，以及同時熟悉不同的合成方法。

在每節之前冠有引論，這些引論應該能使讀者對於合成給定類別化合物的基本實驗方法、以及這些方法在具體情況下的應用範圍，獲得一般性的概念。這種引論能夠幫助讀者更好地了解在實驗部分中所列某些操作的實質和意義，並且也使讀者容易成功地進行書中未包括的一些合成實驗。

此外，在某些章節中還有“方法總論”，其中對於原料混合物的配製、實驗的進行、反應產物的分離與提純、以及儀器的裝置，都有具體的說明。因此每段中所述的特殊方法則僅對給定合成的特點，即與製備和保存合成物有關的諸特點，給以說明。材料的這種分配方式應該能促使學生更自覺地掌握材料及在組織材料方面易于完成很重要的獨立工作，而且也能在一定的程度上避免機械地完成作業。

上述的材料分配原則並非處處都是如此的。例如在“含氧酸鹽”及“絡合物”諸章中，材料是依元素而編排的，因為在這些地方在合成方法比較簡單的情況下，有必要強調個別化學元素的性質。

在所敘述的儀器中，大多數既可以改為複雜裝置，也可以改為簡易裝置，因此可以給予學生以某些獨立性，這樣應能促使他們靈活地掌握材料。常常同一種儀器能應用於本書不同章節所述的若

于种合成物的制备中,这在相应的章节中均有說明。

为了便于選擇課題,除了目录之外,在書末还附有物名索引,这个索引在基本上包括了这本“手册”中所記載的合成物及制备法的目次。

此外,在某些章节中还引述了原料的制备法以及原料和反应产物的提純法,这样就在一定的程度上把書中的材料統一地联系起来。

在这本“手册”中所包括的文章是如此选择的,为的是能依次地制备含有相同元素但属于不同类别的化合物。例如对于鈷而言,可以进行自由金屬、合金、氧化物、鹵化物、鹽类、氮化物及絡合物的制备。这样就可能使本書不仅被用作是單篇文章的彙集,而且也可以作为依次制备与析出中間合成物的复杂組合。

第九章的前言及“制备鈷的絡合物”一节是 M. C. 斯堪那維-格里高也娃編写的,“电解水溶液及熔鹽以制备金屬”一节是 B. B. 米哈依洛夫編写的,在第九章“制备多核絡合物”一节中的实验部分是 H. H. 斯达罗斐洛夫編写的。

著者对于化学科学博士瑪利·西曼諾夫娜·斯堪那維-格里高也娃教授对于本書的編写所給予的宝贵意見和經常的协助,表示無限誠摯的謝意。

著者对本書的評論者——A. K. 列平教授及在苏联科学院通訊院士斯畢村教授領導下的莫斯科国立罗蒙諾索夫大学無机化学教研室的教师們的宝贵指示表示感謝。

H. T. 克留乞尼科夫

# 目 录

原序 .....	xi
著者的話 .....	xi

## 第一章 金屬

§ 1. 用金屬熱反應制備金屬 .....	1	鈉還原法 .....	38
引言 .....	1	氫化鈉還原法 .....	39
方法總論 .....	10	2. 鋳 .....	42
1. 鋁 .....	13	3. 鎳 .....	42
2. 鎂 .....	14	4. 在鐵面上鍍鎳 .....	42
3. 鎳鐵和鎳合金 .....	15	5. 鈷和鎳 .....	44
4. 鉍 .....	16	§ 4. 電解水溶液和熔鹽以制備金屬 .....	45
5. 鎢鐵 .....	16	引言 .....	45
6. 鈳 .....	17	方法總論 .....	49
7. 銻鐵 .....	17	1. 鋰 .....	51
8. 鈦鈦 .....	18	2. 鈣 .....	54
9. 銻鈦 .....	19	3. 粉狀的銅 .....	54
10. 鈷與鈦的合金 .....	19	4. 粉狀的鎳 .....	54
11. 鐵、鈷、鎳 .....	20	5. 鎳 .....	55
12. 錫 .....	21	6. 粉狀的鉛 .....	55
13. 銀 .....	21	7. 鋅 .....	56
§ 2. 借氫的作用自氧化物制備金屬 .....	23	8. 鎘 .....	56
引言 .....	23	9. 鎳 .....	56
方法總論 .....	27	10. 鉍 .....	57
1. 鐵 .....	30	11. 鎢 .....	58
2. 鈷 .....	30	12. 鋁 .....	59
3. 鎳 .....	31	13. 銻 .....	60
4. 鉍 .....	31	14. 粉狀的鐵 .....	60
5. 鎢 .....	32	15. 鈷 .....	61
6. 銻 .....	32	16. 粉狀的鎳 .....	62
7. 鎳 .....	33	17. 金屬箔 .....	62
8. 錫 .....	33	§ 5. 用升華法提純金屬 .....	63
9. 鉛 .....	33	引言 .....	63
10. 銻 .....	34	1. 鋰 .....	63
11. 銅 .....	34	2. 鎳 .....	70
§ 3. 用還原法自鹵化物制備金屬 .....	34	3. 鈣、鎵、銀 .....	71
引言 .....	34	參考文獻 .....	72
1. 鈦 .....	38		

### 第二章 非金属

§ 1. 硼和硅的制备与提纯 .....	77	钾还原法(无定形硅) .....	91
引言 .....	77	硅烷的热分解 .....	93
1. 硼 .....	81	§ 2. 卤素的制备与提纯 .....	95
镁还原法 .....	81	引言 .....	95
铝还原法 .....	83	1. 氟 .....	96
自硼砂制备硼 .....	84	2. 氯 .....	98
提纯 .....	85	3. 溴 .....	100
2. 硅 .....	86	§ 3. 氢的制备与提纯 .....	103
镁还原法(无定形硅) .....	86	引言 .....	103
铝还原法(晶状硅) .....	87	1. 电解水溶液 .....	105
提纯 .....	88	2. 金属对酸的作用 .....	107
钾还原法(晶状硅) .....	89	3. 提纯 .....	108
钾还原法(无定形的硅) .....	90	参考文献 .....	110

### 第三章 氧化物

§ 1. 用盐类、氢氧化物和酸的热分解 制备氧化物 .....	111	13. 氧化铍和氧化镁 .....	127
引言 .....	111	§ 2. 制备低价的与中间价的氧化物 .....	127
1. 氧化铁 .....	113	引言 .....	127
煨烧硝酸铁 .....	113	1. 氧化亚铁 .....	129
煨烧氢氧化铁 .....	113	2. 四氧化三铁 .....	132
2. 钴的氧化物 .....	114	3. 一氧化锰 .....	133
3. 镍的氧化物 .....	115	4. 二氧化钨 .....	133
4. 锰的氧化物 .....	117	氢还原法 .....	133
5. 钨酸酐 .....	119	水合联氮还原法 .....	134
6. 钨酸酐 .....	119	5. 二氧化钨和五氧化二钨 .....	134
7. 铈的氧化物 .....	121	6. 一氧化钒 .....	136
8. 二氧化锆 .....	122	7. 三氧化二钒 .....	137
9. 锡的氧化物 .....	122	氢还原法 .....	137
10. 铅的氧化物 .....	124	水合联氮还原法 .....	137
11. 硼酸酐 .....	124	8. 四氧化二钒 .....	138
12. 氧化钙、氧化镉及氧化钡 .....	126	9. 氧化亚铜 .....	139
		参考文献 .....	140

### 第四章 氢化物

§ 1. 制备金属的氢化物 .....	142	§ 2. 制备非金属的氢化物 .....	148
引言 .....	142	引言 .....	148
1. 氢化锂 .....	143	1. 溴化氢和氢溴酸 .....	149
2. 氢化钠 .....	145	2. 碘化氢和氢碘酸 .....	151
3. 氢化钾 .....	146	3. 硫化氢 .....	152
4. 氢化钙 .....	147	4. 硒化氢 .....	153



5. 氮 .....	153	由铵盐制备氮 .....	154
由氨水制备氮 .....	153	参考文献 .....	154

### 第五章 卤化物

§ 1. 借卤素的作用自金属和非金属 制备卤化物 .....	155	4. 四氯化钛 .....	190
引言 .....	155	5. 四氯化钍 .....	192
1. 氯化钴、氯化镍、氯化镁、二氯化 锰、氯化镉和氯化锌 .....	159	6. 四氯化锆 .....	194
2. 三氯化铁、三氯化铬、三氯化铝 和三氯化铋 .....	161	7. 四溴化钛 .....	194
3. 五氯化铋 .....	163	8. 四溴化锆和四溴化钍 .....	196
4. 六氯化钨 .....	165	§ 3. 借水合晶体的脱水以制备无水 卤化物 .....	198
5. 一氯化砷 .....	165	引言 .....	198
6. 三氯化磷 .....	166	1. 氟化镁、氟化铯、氟化钴和氟化 镍 .....	200
7. 五氯化磷 .....	168	2. 氯化镁、氯化铯、氯化铜、二氯化 锰、氯化钴和氯化镍 .....	201
8. 五氯化锑 .....	169	§ 4. 制备低价的卤化物 .....	204
9. 四氯化硅 .....	170	引言 .....	204
10. 四氯化锆 .....	172	1. 氯化亚铁 .....	206
11. 四氯化锡 .....	173	2. 氯化亚铬 .....	207
12. 三氯化硼 .....	174	3. 三氯化钼 .....	208
13. 溴化铝 .....	175	4. 三氯化锡 .....	208
14. 三溴化铟 .....	176	5. 三氯化钛 .....	209
15. 四溴化锡 .....	177	§ 5. 在水溶液中制备卤化物并析出 水合晶体 .....	210
16. 四溴化碲 .....	178	引言 .....	210
17. 三碘化铋 .....	178	1. 氯化亚铁的水合晶体 .....	214
18. 三碘化铋 .....	179	2. 氯化钴的水合晶体 .....	215
19. 四碘化硅 .....	179	3. 四水合二氯化锰 .....	216
20. 碘化亚铬 .....	180	4. 二水合二氯化锡 .....	217
§ 2. 借卤素的作用自氧化物制备卤 化物 .....	181	5. 六水合氯化铝 .....	217
引言 .....	181	6. 氯化镁的水合结晶 .....	218
1. 三氯化铁 .....	185	7. 氯化铯的水合晶体 .....	218
2. 三氯化铬 .....	186	参考文献 .....	220
3. 四氯化锆 .....	188		

### 第六章 含氧酸

引言 .....	223	4. 硒酸 .....	227
1. 高氯酸 .....	225	5. 钼酸 .....	228
2. 碘酸 .....	226	6. 钨酸 .....	230
3. 亚硒酸 .....	227	7. 亚磷酸 .....	231

8. 結晶狀的亞磷酸	232	10. 偏硼酸和四硼酸	233
9. 發烟硝酸	233	参考文献	234

### 第七章 含氧酸的鹽

引言	235	7. 四水合硝酸鈣	258
§ 1. 制备兩氧含氧酸的鹽	238	8. 硝酸銀	253
1. 次氯酸钠溶液	238	9. 四水合硝酸錳	254
2. 氯酸钠	238	10. 二水合硝酸亞汞	254
3. 氯酸钾	238	§ 4. 制备磷酸鹽	254
4. 高氯酸钾	239	1. 磷酸二氢鉍	254
5. 高氯酸鎂	240	2. 磷酸氫二鉍和磷酸鉍	255
6. 碘酸钾	241	3. 二水合磷酸二氢鈉	256
7. 高碘酸钾	241	4. 磷酸氫二鈉, 十二水合物	257
8. 高碘酸钾	241	5. 四水合磷酸氫鉍鈉	257
§ 2. 制备硫酸鹽及其他含硫的 酸的鹽	242	6. 磷酸二氢鉀	257
1. 硫酸鉄	242	7. 磷酸鈉, 水合晶体	258
2. 硫酸亞鉄	243	8. 焦磷酸鈉	259
3. 硫酸錳, 水合晶体	243	9. 偏磷酸鈉和多聚偏磷酸鈉	259
4. 硫酸鋁, 水合晶体	244	10. 八水合磷酸亞鉄	260
5. 硫酸鋅, 水合晶体	245	§ 5. 制备若干其他鹽类	261
6. 硫酸鈉, 十水合晶体	245	1. 酒石酸錳鉀(吐酒石)	261
7. 焦亞硫酸鈉	246	2. 四水合焦錳酸二氢鉀	261
8. 連二硫酸銀及連二硫酸鈉	246	3. 重鉻酸鉍	262
9. 連六硫酸鉀	247	4. 高鉻酸鉀	262
10. 連五硫酸鉀	248	5. 鉄酸銀	263
§ 3. 制备硝酸鹽	250	6. 碳酸鋅	264
1. 六水合硝酸亞鉄	250	7. 碳酸鈣、碳酸鋇和碳酸鋇	264
2. 九水合硝酸鉄	250	8. 鋅酸鈷	265
3. 硝酸鈷, 水合晶体	251	9. 鋁酸鈷	265
4. 硝酸鉛	252	10. 偏鈦酸鈣	265
5. 九水合硝酸鋁	252	11. 鈷酸鈣与鈷酸鉍	266
6. 六水合硝酸鎂	253	1. 鎢青銅	266
		参考文献	268

### 第八章 碳化物、氮化物、硫化物及与它們类似的二元化合物

引言	271	5. 碳化鉍	280
§ 1. 制备碳化物	277	6. 碳化鈦	281
1. 碳化鈣	277	7. 用碳飽和鉄的表面	282
2. 碳化鋰	279	8. 碳化鎢和碳化鈦的熔体	283
3. 乙炔銀	279	§ 2. 制备氮化物	283
4. 碳化鋁	279	1. 氮化鎂	283

2. 氮化鈣 .....	284	3. 二硫化錫(金粉) .....	289
3. 氮化鈦 .....	284	4. 鈦的硫化物 .....	290
4. 氮化鉛 .....	285	5. 鈾的硫化物 .....	291
5. 氮化鉍 .....	285	6. 鈾的硫化物 .....	292
6. 鈦的氮化物 .....	286	7. 硒化鉛 .....	293
7. 氮化鈷 .....	287	8. 銅的硒化物 .....	294
§ 3. 制备硫化物与硒化物 .....	287	9. 錳的硒化物 .....	294
1. 硫化汞 .....	287	参考文献 .....	295
2. 硫化鉛 .....	289		

### 第九章 絡合物

§ 1. 制备鉑的絡合物 .....	301	16. 順式-二氯二氨合亞鉑(皮隆氏鹽) .....	312
引言 .....	301	17. 反式-二氯二氨合亞鉑 .....	313
1. 氯鉑酸 .....	303	18. 二氯二氨合亞鉑 .....	314
2. 六氯氨基合鉑酸 .....	303	19. 二硝基二聯氨合亞鉑 .....	314
3. 氯鉑酸鉀(六氯合四价鉑酸鉀) .....	304	20. 三氯一氨合亞鉑酸鉍(科斯氏鹽) .....	315
4. 氯鉑酸鈉(六氯合四价鉑酸鈉) .....	304	21. 三氯一氨合亞鉑酸鉀(科斯氏鹽) .....	316
5. 氯鉑酸鉍(六氯合四价鉑酸鉍) .....	305	§ 2. 制备鈷的絡合物 .....	317
6. 氯亞鉑酸鉍(四氯合二价鉑酸鉍) .....	305	引言 .....	317
7. 氯亞鉑酸鉀(四氯合二价鉑酸鉀) .....	306	1. 六硝基三价鈷酸鈉 .....	320
8. 四硝基亞鉑酸鉀(四硝基合二价鉑酸鉀) .....	307	2. 氯化六氯合三价鈷(橙黃鹽) .....	320
9. 氯化一氯五氨合鉑(秋加也夫氏鹽) .....	308	3. 硝酸六氯合三价鈷 .....	321
10. 氯化四氨合亞鉑(列依茲第一碱的氯化物) .....	309	4. 氯化一氯五氨合三价鈷(紫紅鹽) .....	322
11. 氫氧化四羥氨合亞鉑(亞力山大氏碱) .....	310	5. 草酸一水五氨合三价鈷 .....	323
12. 氯化四羥氨合亞鉑 .....	310	6. 氯化一水五氨合三价鈷 .....	323
13. 四氯合亞鉑酸四氨合亞鉑(氯亞鉑酸四氨合亞鉑, 馬格勞斯氏鹽) .....	311	7. 硝酸一水五氨合三价鈷 .....	324
14. 順式-氯化二氨二聯氨合亞鉑 .....	311	8. 硝酸一硝基基五氨合三价鈷 .....	324
15. 反式-氯化二氨二聯氨合亞鉑 .....	312	9. 硫酸一碳酸基四氨合三价鈷 .....	324
		10. 硫酸二水四氨合三价鈷 .....	325
		11. 氯化一碳酸基四氨合三价鈷 .....	326
		12. 氯化二水四氨合三价鈷 .....	326
		13. 硝酸一碳酸基四氨合三价鈷 .....	327
		14. 硝酸二水四氨合三价鈷 .....	327
		15. 硝酸二硝基四氨合三价鈷(黃色鹽) .....	328
		16. 二硝基二聯氨合二价鈷 .....	329
		17. 三硝基三氨三价鈷 .....	329

18. 四硝基二氮合三价钴酸铵 ..... 330

19. 二硝基二-(丁二酮肟)合三价  
钴酸和它的钴盐 ..... 330

§ 3. 制备铁、钴与其他金属的络合  
物 ..... 331

引言 ..... 331

1. 三草酸基合铁酸钾 ..... 332

2. 硝酸六氨合亚铁 ..... 333

3. 亚硝酸酰铁氯化钠 ..... 333

4. 硝酸六氨合三价钴 ..... 334

5. 溴化六氨合三价钴 ..... 335

6. 氯化一氨五氨合三价钴 ..... 335

7. 氯化二氨四水合三价钴 ..... 336

8. 氯化六水合三价钴 ..... 337

9. 二氨二联氨合亚钴 ..... 338

10. 氯化六氨合二价镍 ..... 338

11. 四碘合二价汞酸钾 (汞碘化  
钾) ..... 339

12. 三碘合二价铅酸钾 ..... 339

13. 三氨合锌酸铵 ..... 340

14. 三氨合锌酸钾 ..... 340

§ 4. 制备多核络合物 ..... 341

引言 ..... 341

1. 伏特曼斯基氏硫酸盐 ..... 345

2. 硝酸八氨- $\mu$ -氨基- $\mu$ -硝基合  
二钴 ..... 346

3. 氯化一氨一水八氨- $\mu$ -氨基合  
二钴与氯化八氨- $\mu$ -氨基-羟  
基合二钴 ..... 346

4. 硝酸一硝酸基一水八氨- $\mu$ -氨  
基合二钴 ..... 347

5. 硝酸十氨- $\mu$ -氨基合二钴 ..... 348

6. 氯化灰色盐及其加工处理 ..... 348

7. 硝酸一硝酸基一水六氨- $\mu$ -氨  
基-羟基合二钴 ..... 350

8. 溴化六氨- $\mu$ -氨基-二羟基合  
二钴 ..... 351

9. 溴化六氨- $\mu$ -氨基- $\mu$ -过氧基  
一羟基合四价钴-三价钴 ..... 351

10. 氯化十氨-羟基合二钴 ..... 352

§ 5. 制备杂多酸 ..... 353

引言 ..... 353

1. 磷钨酸 ..... 353

2. 磷钼酸 ..... 354

3. 硅钨酸 ..... 355

参考文献 ..... 256

# 第一章 金屬

## §1. 用金屬热反应制备金屬

### 引 言

在高温下,借金屬的氧化物、硫化物或其他化合物与金屬还原剂的相互作用,而从这些化合物中制备金屬,这种反应,叫做金屬热反应。

从氧化物中还原金屬的金屬热反应是最值得重視的。

在室温下这种反应实际上不能进行,甚至在加热下反应的速度也不很大;只有在反应組分之一(常常是金屬还原剂)的熔点时,还原作用才以極大的速度进行。

为了进行金屬热还原反应,須把金屬氧化物与金屬还原剂的粉狀混合物加热到其中一个組分的熔点。当原料混合物的組分能够被还原反应进行中放出的热所熔化时,則在这种情况下,用特殊的引燃混合剂来引發反应。

金屬热反应是別凱托夫(H. H. Беретов)<sup>1</sup>在 1859 年首先發現和研究的;他随后还指出了在工業上应用这种反应的可能性。

金屬氧化物在其他金屬(还原剂)的作用下析出金屬的可能性,决定于原料氧化物及生成氧化物的自由能,而初步近似地决定于这个还原反应的热效应。根据盖斯定律的計算,反应的热效应等于产物生成热总和与原料生成热总和的差值。这个差值愈大,反应进行得愈快与愈完全。由此可知在氧化时放出較多热量的金屬就是更活潑的还原剂。在第 1 表中介紹了元素氧化物的生成热( $\Delta H$ )。

鋅是最常采用的还原剂,由于它是一种揮發性低与价廉的金

屑；此外，生成氧化铝的反应是强烈的放热反应，这就使我们可能利用铝来进行许多金属的还原反应，不须额外给反应混合物加热。

用铝自金属氧化物还原出金属的过程被叫做铝热法。

被采用为还原剂的其他金属有钙、镁及某些以它们为基体的合金。

第 1 表 元素氧化物的生成热\*(25°)

氧化物	$\Delta H$ 仟卡/克当量	氧化物	$\Delta H$ 仟卡/克当量	氧化物	$\Delta H$ 仟卡/克当量
CuO	18 750	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	33 310	ThO <sub>2</sub>	54 520
Cu <sub>2</sub> O	20 300	SnO	33 950	V <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57 500
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 970	SnO <sub>2</sub>	34 520	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58 170
CrO <sub>3</sub>	23 220	CS <sub>2</sub> O	41 050	CeO <sub>2</sub>	58 350
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24 560	Rb <sub>2</sub> O	41 450	UO <sub>2</sub>	64 150
PbO	26 180	ZnO	41 680	ZrO <sub>2</sub>	64 530
CoO	28 750	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	42 060	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64 680
NiO	29 200	K <sub>2</sub> O	43 100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65 550
MoO <sub>3</sub>	30 070	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43 700	BaO	66 500
CdO	31 180	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45 560	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68 330
MnO <sub>2</sub>	31 350	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46 300	PbO	69 000
GeO <sub>2</sub>	32 080	MnO	46 550	SiO <sub>2</sub>	70 400
FeO	32 250	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46 880	Li <sub>2</sub> O	71 150
W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32 400	UO <sub>3</sub>	48 600	MgO	73 050
MoO <sub>2</sub>	32 500	Na <sub>2</sub> O	49 730	ThO <sub>2</sub>	73 250
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32 530	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49 900	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73 330
WO <sub>3</sub>	32 620	SiO <sub>2</sub>	≈52 060	CaO	75 900
WO <sub>2</sub>	32 630	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53 330	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76 170

\* 本表所列数据是依 Э. В. Брицк 及 А. Ф. Капустинский<sup>2</sup> 的数据而计算得的。

为了从金属氧化物中制备许多种金属(Cu、Fe、Co、Mo、Ni 等)也采用非金属如硼与硅作为还原剂，虽然它们不像铝那样活泼。在其中硅是特别好的还原剂。硅热法(用硅来热还原金属)广泛地应用在工业中来制备各种铁合金。在这些场合中常用高百分含量的硅铁代替纯硅。

氧化物鋁熱還原法的一般問題在果德斯密(Goldschmidt)的著作及其他的書中<sup>2,4</sup>均有詳細的討論。在理論方面,這些書在一定程度上都嫌陳舊了。

鋁熱法與硅熱法在工業上的應用主要是用來製備在工藝上為重要的鐵合金,這些在叶留金(В. П. Елютин)、巴甫洛夫(Ю. А. Павлов)及列文(В. Е. Левин)<sup>5</sup>等所著的“鐵合金”一書中均有論及。這本書中對於電熱法寄以甚大的注意,引用了許多生產計算,並且討論了熱力學數據對於各種金屬熱反應中的應用。

把鋁熱法以及其他金屬熱反應應用於烟火木的問題在希德洛夫斯基(А. Шидловский)<sup>6</sup>的著作中有所闡明。

當自氧化物中進行金屬的金屬熱還原反應時,應該遵守下列條件:

- 1) 反應中析出的熱量應能將反應物加熱到一定溫度,這個溫度既應超過要還原的金屬的熔點,也要超過所生成氧化物的熔點;
- 2) 反應產物的沸點應該高於反應的溫度;
- 3) 被還原的氧化物應該是不吸水的與熱穩定的。

在反應中放出的熱量 如果在反應中放出的熱量足以使反應物灼熱,使它的溫度超過最難熔反應產物的熔點,則僅在這種情況下反應產物才能分成兩層(下層是金屬,上層是熔渣)。所得產物的熔點愈高,它們的熱容和粘度愈大,則使混合物加熱至分層所需的热量愈多。

鋁熱法能夠制得金屬的最低單位熱效應(用 $q$ 來代表)可以在很大的範圍內變動。例如,為了製備鉻鐵,在氧化鉻中須要加入一定量的氧化鐵,以使反應的 $q$ 值不低於680卡/克。鉻與錳的合金以及鉻與鎢的合金僅能在 $q$ 值不低於795及770卡/克的情況下才能被制得。對於製備其他金屬的合金而言,需要這樣配制原料混合物的組成,以使在鋁熱還原反應中反應的單位熱效應對鐵合金而言不低於620—680卡/克,對鉻合金不低於540—600卡/克,對錳合金(制自 $MnO$ )不低於600—650卡/克。用硼或硅來製備

金屬合金时,在个别情况下須使  $q$  值不低于 950 卡/克<sup>①</sup>。

$q$  值的較大的变化指出,鋁热反应进行的可能性并不仅决定于反应的热效应。还需要考虑到別的因素,例如所得組分的熔点,以及反应物冷却的持續性与完成反应及組分分層所需時間之間的关系等。

反应中所得組分中最难熔組分的熔点應該低于反应結果所达到的溫度(理論上的)。这个溫度差額必須足够大,以便能抵消反应混合物由反应开始到产物分層完了(分为金屬与熔渣)过程中所損失的热量。

到达产物中最难熔組分的熔点之后,反应物的冷却時間應該足够充分,以便反应进行得完全及使反应物能完全分層为熔渣与金屬。

反应物在分層时的溫度可以近似地用下式来計算

$$T = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\vartheta_1 + \vartheta_2} \cdot K \quad (1)$$

在上式中  $T$  是溫度, °C;

$\Delta H_1$  是被还原的氧化物的生成热,卡/克当量;

$\Delta H_2$  是金屬还原剂的氧化物的生成热,卡/克当量;

$\vartheta_1$  是被还原的氧化物的当量;

$\vartheta_2$  是金屬还原剂的当量;

$K$  是用于鋁热反应的系数,等于 3.15。

系数  $K$  是考慮到在反应中把相应物質加热至熔点及使之熔化所需的热量,以及反应物自反应开始至組分分層一段時間中所損失的热量的校正系数。

現列举依上式計算出来的某些氧化物的鋁热还原反应的  $T$  值

① 依照 Жемчужна 的規則,当 1 克原料氧化物的混剂与鋁放出的热量不低于 650 卡时,鋁热还原过程即已能够正常进行。在这里所举的例子証明这个規則是不正确的。



氧化物...	CrO <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MoO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CoO	NiO
T, °C	5197	3506	3338	3303	2920	2677	2541	2532	2495	2471
氧化物...	WO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
T, °C.....	2177	1840	1770	1705	1646	1202	1132	1129	927	85

將所得溫度 $T$ 的值和被还原金屬的熔点相比較，以及和氧化鋁的熔点相比較，很容易就能得出結論，即仅前面十个氧化物（自鉻酸酐开始<sup>④</sup>）可以用鋁热法制备金屬而不需額外將反应混合物加热。

如果在反应后反应物被加热得不够充分，放出的热不足以使反应物分層为金屬与熔渣，則須采用各种添加物来降低熔渣的熔点并降低它的粘度，以便使混合物易于分層为金屬与熔渣。例如加入一些能够与所得氧化物形成化合物或溶液的物質。氟化鈣显有最好的作用，它能防止金屬粒之混杂到熔渣里去。

常常在反应混合物中加入各种氧化剂；当取用的过量金屬还原剂被氧化时就会放出热量，它使反应物的溫度升高，并使金屬与熔渣的分層成为可能。可以采用氯酸鹽、硝酸鹽以及易于被金屬还原的氧化物作为氧化剂。采用氯酸钾能取得很好的結果，由于其中含有很多的氧。硝酸鹽却未被广泛地采用，因为在反应中放出的氮能与金屬（如鈦、鉻、鋅）生成氮化物而使金屬含帶了杂质。最常被采用的氧化剂是易于被金屬还原的氧化物，例如氧化鉄。在这种情况下，氧化剂的金屬（ $Me_1$ ）与难被还原的氧化物的金屬（ $Me_2$ ）生成了合金。

用鋁热还原法还原二种氧化物的混剂所得到的合金中，难被还原金屬的最高含量（%  $Me_2$ ）可以依下式来计算：

<sup>④</sup> 由鉻酸酐制备鉻，以及由二氧化錳制备錳的鋁热还原反应进行过于猛烈，所以在实际上不能用它們来制备金屬。