

294491

成都工学院图书馆

基本馆藏

JOHN C. BAILAR, JR. 主編

无机合成

第四卷



科学出版社

統一書號：13031·1679

定 价： 0.95 元

本社書號：2609·13-3

无机合成

第四卷

John C. Bailar, Jr. 主編

张允什 譯

申泮文 校

科学出版社

1962

Editor-in-Chief John C. Bailar, Jr.

INORGANIC SYNTHESSES VOL. IV

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1953

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第四卷譯出的,这套丛书的主要目的是对一些无机化合物提供合成要点,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。本卷依門捷列夫周期表的族次介紹了58項合成实驗方法,內容广泛地包括了多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介紹与評比,合成方法之后又敘述了合成物的性质及保存方法等。本书适合于化学、化工工作者备为工作中不可少的参考讀物,并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 四 卷

John C. Bailar, Jr. 主編

张 允 什 譯

申 泮 文 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市书刊出版业營業許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1962年9月第一版

1962年9月第一次印刷

(京) 0001—2,700

书号: 2609 字数: 143,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 5 9/16

定价: 0.95 元

原 序

《无机合成》前面几卷所受到的欢迎使編輯委员会感到十分愉快，并且給他們以很大的鼓励去用更快的速度繼續編纂这部丛书。在无机化学方面的兴趣的再度兴起，和它的应用方面的迅速增加，使編者們希望这些卷将更加有用。反过来，他們又希望《无机合成》的出版将会促进对无机化学的进一步的注意。

使每个合成方法在至少一个独立的实验室中仔細加以核驗的方针繼續在执行，并且发现这些合成方法的效率和用途往往会被复核人所大大增进。經复核与修訂后，这些合成方法即被进行編輯，然后送还给著者和复核人征求最后同意。

和在前几卷中一样，第四卷中的合成是按照門捷列夫的周期分类来組編的，并且进一步地划分为A族和B族。命名法和第二卷与第三卷中采用的命名法一致。广泛地采用了交錯互用的参考文献，并且索引也編纂得尽可能地完全。索引是全部四卷的綜合索引*。

現在已經开始接受下面諸卷的投稿，其中的两卷現在已在着手准备。叙述一般性合成的稿件应寄給伊利瑞大学的 Therald Moeller 教授，他是下一卷的主編。关于氢化物合成的稿件应寄給芝加哥大学的 W. C. Johnson 教授，他和 H. I. Schlesinger 教授在一道正在准备一卷关于这个題材的合成。所有的稿件均应复写三份，并应尽可能地遵守过去几卷中所采用的格式。在一短的引論之后，操作手續部分应詳尽地加以闡述。在操作手續之后应繼以化学性質和物理性質的簡述并繼之以分析数据，如果分析方法十分特殊而須加以叙述时，則应詳加介紹。适当的参考文献則放

* 中譯本第四卷物名索引及化学式索引未包括前三卷的索引——中譯本編者。

在合成的末尾。

編者再度提請注意，《无机合成》是一部期刊性的出版物，引用其中的文献时，应在該卷的編者的名字之外加上該篇文章著者的名字。

在将这一卷献給 Harold S. Booth 教授的同时，編者愿对 Booth 博士給予《无机合成》的宝贵协助表示感謝。他不但是这个出版計劃的創始人和第一卷的主編，而且他对于保証《无机合成》之繼續获得成功慷慨地提供了他的才智和時間。他是一个杰出的化学家，有启发性的领导人，尤其是一个受人爱戴的摯友。

主編愿借此机会向編輯委员会和顧問委员会的同事們为他們帮助編成这卷书的工作表示謝意。Janet D. Scott 女士对于我們特別有帮助，因为她处理了所有的命名法和索引方面的問題。主編还要对 John Maish 夫人在准备稿件方面的工作表示謝意，并也感謝 Daryle H. Busch，沒有他的卓越的协助这个出版計劃恐怕会拖延好几个月。

如果《无机合成》的使用者能指出本书中的任何錯誤和遺漏之处，編者将感到荣幸。

John C. Bailar, Jr.

目 录

原 序.....	iii
----------	-----

第 一 A 章

1. 氮化锂.....	1
2. 由铈榴石提取铈.....	4
A. 氯化铈锑法和硝酸铈的制备	5
B. 铈矾法	6
C. 二氯一碘化铈法	7

第 一 B 章

3. 氧化高银(氧化二价银).....	11
4. 金粉和四溴合三价金酸钾.....	13

第 二 章

5. 一水合正磷酸二氢钙.....	16
6. 二水合正磷酸氢钙和正磷酸氢钙.....	17

第 三 章

7. 磷化铝.....	21
-------------	----

第 四 章

8. 联二脲.....	24
A. 由硫酸脲制备	25
B. 由水合脲制备	25
9. 腺嘌呤.....	26
A. 由碳酰脲制备	28
B. 由碳酰脲-N-碳酰胺制备	28
10. 碳酰脲	29

11. 碳酰肼的氰酸盐缩合产物	33
A. 碳酰肼- <i>N</i> -碳酰胺(二氮脒- <i>N</i> -碳酰胺)	33
B. 碳酰肼- <i>N,N'</i> -二碳酰胺	35
12. 氨基砷脒	36
13. 一碘三氯化硅和二碘二氯化硅	38
14. 环己基代三氯甲硅烷	40
15. 四乙酸硅	41

第 五 章

16. 氯化亚硝酰	43
17. 氯化硝酰	46
18. 亚磷酸	49
19. 亚磷酸二乙酯	51
20. 亚磷酸二辛酯	54
21. 二氯代亚磷酸烷基酯	56
22. 二氯代亚磷酸2-氯乙酯	59
23. 连二磷酸二氢二钠	61
24. 氯硫化磷	63
A. 从三氯化磷、三氯化铝和元素硫制备氯硫化磷	63
B. 从五硫化二磷和五氯化磷制备氯硫化磷	65
25. 二氯一硫代磷酸乙酯	67
26. 一氯基磷酸二乙酯	69
27. 一氯代磷酸二乙酯	70
28. 三氧化二钒和三氯一氧化钒(更正)	72

第 六 A 章

29. 超氧化钠	74
30. 氯磺酸 2-氯代乙酯和(2-氯代乙氧基)三氯硅烷	77
31. 三水合“硒代五硫磺酸”钠和二水合“碲代五硫磺酸”钠	80
32. 二价硒和二价碲的黄原酸盐和二硫代氨基碳酸盐	82

第 六 B 章

33. 三氧化铬的加成化合物	85
----------------------	----

A. 吡啶-三氯化鉻	85
B. 3-甲基吡啶-三氯化鉻	86
C. 4-甲基吡啶-三氯化鉻	86
34. 五氟一水合三价鉬酸鉀与六氟合三价鉬酸鉀	87
35. 双(8-羟基喹啉)二氧合六价鈾及其与 8-羟基喹啉的加成化合物	91

第 七 章

36. 无水金属卤化物	94
37. 二氯化鋱	100
38. 三碘化鋱	103
39. 碘化鋱	105
40. 四碘化錫	107
41. 四氯化鍺与四氯化鉛	109
42. 二氯化釩	113
43. 三氯化釩	115
44. 五溴化鉭	117
45. 挥发性无机化合物的氟化	120
46. 氟氯代亚磷酸甲酯和二氟代亚磷酸甲酯	126
47. 四氟化硅	129
48. 四氟化鍺	131
49. 三氟化磷	133
50. 三氟化砷	134
51. 二氧化氯	136
A. 小规模地制备混合有惰性气体和氯的二氧化氯	137
B. 不含氯的二氧化氯的制备	137

第 八 章

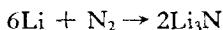
52. 甲酸亚鉄	142
53. 六氟合溴化亚鉄	144
54. 高铁酸鉀	146
55. 黑色氯化一亚硝基五氟合二价鈷和淡紅色氯化一亚硝基五氟合三价鈷	149

56. 一酸基五氨合三价钴盐	152
A. 一碳酸基五氨合三价钴硝酸盐	152
B. 一氟五氨合三价钴硝酸盐	153
C. 一碘五氨合三价钴硝酸盐	153
D. 一硝基五氨合三价钴硝酸盐	154
E. 一硝磺基五氨合三价钴硝酸盐	155
F. 一乙酸基五氨合三价钴硝酸盐	155
57. 顺式-和反式-二硝基双(乙二胺)合三价钴硝酸盐	157
58. 反式-二硝基二氨合二价钡	160
物名索引	162
化学式索引	168

第一 A 章

另請參閱：連二磷酸二氫二鈉，合成 23 超氧化鈉，合成 29
三水合“硒代五硫磺酸”鈉和二水合“碲代五硫磺酸”鈉，合成 31
五氯一水合三價鉛酸鉀和六氯合三價鉛酸鉀，合成 34
高鉄酸鉀，合成 54

1. 氮 化 鋰



提出人：E. MASDUFUY¹⁾ 和 F. GALLAIS¹⁾

復核人：T. R. P. GIBB²⁾ 和 H. O. WARREN²⁾

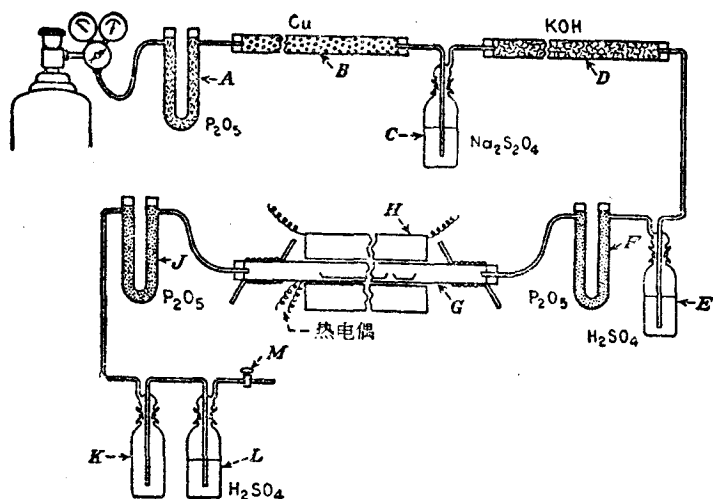
Ouvrard^[1] 在氮氣流中將金屬鋰加熱至黯赤而首先制得氮化鋰。其後不久 Guntz^[2] 發現僅在微微加熱的情況下即可完成這個製備，而 Deslandres^[3] 則發現甚至在室溫下金屬鋰也能吸收氮氣。其他早期的實驗工作^[4,5] 已經確定這個化合物最好是在室溫或約 450° 時來製備。在第一种情況下，製備過程進行得緩慢；制得的產物極易吸收水分並含有未化合的氮。當在較高溫度下製備氮化鋰時，製備過程在較短的時間內即可完成，這樣得到的產物也比較堅實，吸濕性較小，並且比較容易保存。由於這些原因第二種方法是比較適宜的。

操 作 手 續

所使用的氮氣必須完全乾燥並且不含氧氣和氫氣。為了防止雜有氫氣（水蒸氣被熱銅還原時便可能產生氫氣），可在去除氧之前使氮氣通過裝有高氯酸鎂脫水劑（Drierite）或五氧化磷的 U 形

1) Laboratoire de chimie minérale, Toulouse, France.

2) Metal Hydrides, Beverly, Mass.



第 1 图 制备氮化锂的仪器

干燥管 *A* (第 1 图)。为了除去气体中所含的氧,将它连续地通过热的铜粉 *B*, 并通过在冰浴中冷却着的连二亚硫酸钠的碱性溶液 *C*。然后使它通过片粒状的氢氧化钾 *D*、硫酸 *E* 和五氧化磷 *F* 进行干燥,然后进入反应器 *G*。反应器是由一个 90 厘米长、内径约 5 厘米的铁管构成的,在铁管的末端缠绕着几圈由细的铅或铜管制成的冷却蛇管,用水作冷却剂。铁管的中部放在一个长约 50 厘米的管式电炉 *H* 中。这个铁管子塞以两个单孔橡皮塞,在每个塞子上装一根硬质玻璃管分别作为进气管和排气管。反应管放在氮气的通路中如上所述的一排净化装置的后面,而在反应管的后面依次是五氧化磷干燥管 *J*、安全瓶 *K*、盛有硫酸的洗气瓶 *L* 和玻璃活塞 *M*。硫酸既作为气体的洗涤剂,又用作气体的流速计。反应管外部的温度则用放在炉子和管子之间的热电偶来测量。

将两个宽底的铁船放在反应管的中部;最靠近氮气入口的船内仅装少量的锂,作为防止产物中夹杂氧和水蒸气的最后防护物,而第二个容器中则装有为制备所需数量的锂。仪器必须彻底地干燥,并在开始反应之前将所有的空气排除干净。于是,先将反应管

在氮气流中緩緩加热(200°)一段時間。 然后将其冷却,并将新切成体积各約为 0.5 立方厘米的鋰块放入容器中(第一个容器中放 1 块,第二个容器中放 10 或 12 块)。 然后通入氮气 1 小时以排除在放入鉄船时进入仪器中的任何空气。 将温度逐漸地升高到最高点 450° 。 在 370° 时反应进行得最快,在这个温度下会发生对氮气的突然強烈的吸收作用。 为了防止空气在制备的这个情况下进入仪器中(回吸),最好将系統出气的一端的活塞 M 关闭起来。 也可以增大通入氮气的量。 如果小心地操作,可以将氮气筒上的压力控制器調节到每平方吋 4 磅而不致引起意外事故。 洗气瓶上應該备有“掛鈎”以便捆扎起来,以免在反应完成后因压力上升而将瓶迸开¹⁾。 当吸收作用不再猛烈进行时,将压力控制器調回到原处,并将活塞慢慢地打开。 将温度保持在 450° 直到不再吸收氮气,然后在繼續向系統中通入氮气的情况下将炉子冷却。

第二个容器中生成的氮化鋰其純度将为 95—99%,依赖于反应中所用的鋰的純度。 根据产物水解而得到的氨进行計算, Li 与 N 之比很接近 3:1。 如果氮淨化得很完全,在第一个容器中也可以生成純的氮化鋰,不过这个样品的氮化物有时会夹杂着少量的氧化鋰或氢氧化鋰。

性 質

在高温下制备的氮化鋰生成为暗紫色的疏松而多孔的块状物。 观察这个物質的断面可以很清楚的看出它的結晶性。 它会很快的被空气所改变,并且必須保存在氮气中。 它在 840 和 845° 之間熔化。 氮化鋰在接近其熔点的温度下特別活泼,它会侵蝕鉄、鎳、銅,甚至鉑、硅和瓷器。 它在 500° 时开始与鉄作用,由于这个原因,这里所敘述的制备方法必須在 450° 或更低的温度下进行。

- 1) 作为一个附加的安全裝置,可以在系統中洗瓶 E 和干燥管 F 之間裝一根具有长垂直支管的 T 形管。 垂直支管开口的一端浸沒在一支装硫酸或水銀的試管中,至深度为 70 至 100 厘米。 将通过 T 形管橫臂的氮气流速調节到保持有一部分气泡由下口排出。 将一个粗的熔結玻璃板熔封在垂直支管頂端的附近,可用作进一步的安全設備,因为它能防止回吸,或至少在很大程度上阻碍回吸。

它的高的反应性能,可能在一定程度上和它的存在为离子晶格这一事实有关^[6]。当被电解时它便放出氮气^[7]。

参 考 文 献

- [1] Ouvrard: *Compt. rend.*, **114**, 120 (1892).
- [2] Guntz: *ibid.*, **120**, 777 (1895).
- [3] Deslandres: *ibid.*, **121**, 886 (1895).
- [4] Guntz: *ibid.*, 945.
- [5] Dafert and Miklauz: *Monatsh.*, **31**, 981 (1910).
- [6] Zintl and Brauer: *Z. Elektrochem.*, **41**, 102 (1935).
- [7] Gallais and Masdupuy: *Compt. rend.*, **227**, 635 (1948).

2. 由铯榴石提取铯

虽然可以从锂云母^[1]和绿柱石^[2]等矿物中回收铯,但是这个金属的主要来源是比较稀少的矿物——铯榴石¹⁾。常常借“复盐”如铯氯酸盐、矾类,以及与锡、铅及锑的复合氯化物的不溶解性来分离纯粹的铯化合物^[3-5]。在这些难溶化合物中,组成为 $(\text{CsCl})_3 \cdot (\text{SbCl}_3)_2$ 的化合物是最常用的^[6]。这个物质的利用是根据了 Setterberg^[7] 最初的观察报告,而 Wells^[8,9] 和其他人^[10-12] 细致地发展了这个工作。下述的操作手续 A 主要依据 Wells 关于 $(\text{CsCl})_3 \cdot (\text{SbCl}_3)_2$ 的工作^[4,5,8]。

当用硫酸盐处理时,铯榴石含有相当多的铝而能形成矾,我们都熟知利用这种微溶性的矾做为回收铯的方法的意义^[13,14]。在这里提供的操作手续 B 利用硫酸来处理矿石,直接产生矾,避免了常用的以盐酸或氢氟酸对矿石作初步分解。

已经提出过的由铯榴石分离铯的其他方法包括将矿石转变成碳酸盐,随后用乙醇提取碳酸铯^[11],并将铯沉淀为二氯一碘化铯。利用二氯一碘化铯是首先由 Wells 提出来的^[8]。这就给操作手续 C 提供了根据。

1) 近似组成为 $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{H}_9\text{Si}_9\text{O}_{27}$ 。

操作手續 A¹⁾

氯化銻銻法和硝酸銻的制备

提出人: GEORGE W. WATT²⁾

复核人: WM. C. SMITH³⁾

将 100 克銻榴石¹⁾在球磨机中粉碎至 100 篩孔,与 100 毫升浓盐酸(12 N)一起放入一只 600 毫升烧杯中,盖上一块表玻璃,并且在沸騰温度下浸煮 4 小时。时常地攪拌混合物,并且时时地加入浓盐酸使全部浸煮过程中体积保持約为 100 毫升。将盐酸溶液通过一个熔結玻璃漏斗傾瀉出来,将殘渣用 100 毫升的 12 N 盐酸浸沒并再按照上述方法提取一次。将第二次的浸取液和第一次的合并,在漏斗上收集殘余的固体并用每次 25 毫升水洗滌两次。将殘渣烘干并且称重,以便測定在两次提取过程中所溶解矿石的总重量。对大多数的銻榴石样品來說,当已經溶解了 40—50% 时提取手續就算完成了。如果減少的重量不在这个范围内,應該重复进行浸煮。最后弃去固体殘渣。

将合并的滤液和洗液用等体积的水稀释,并加入一含有 20 M 三氯化銻和 6 M 盐酸的溶液直到不再生成沉淀为止,这样就将銻沉淀为 $(\text{CsCl})_3(\text{SbCl}_3)_2$ 。将沉淀用熔結玻璃漏斗过滤并用每次 10 毫升水洗滌三次。弃去滤液和洗液。

将沉淀移入一只盛有 2500 毫升沸热蒸餾水的 4 升烧杯中,并且用电动攪拌器強烈地攪拌以进行銻和銻的粗略分离。将所得的氯化銻沉淀浸煮 30 分钟,每次用 25 毫升水洗滌三次,然后将沉

1) 此操作手續很容易扩大至少十倍。

2) University of Texas, Austin, Tex.

3) University of Illinois, Urbana, Ill.

4) 作者所用的銻榴石样品大部分是由 A. D. Mackay Co., New York, N. Y. 得到的。

5) 氯化銻和三氯化銻所形成的复盐的溶解度約为 10 克/升^[6]。根据这个溶解度进行計算, 14.2 毫升和 44.2 毫升的三氯化銻溶液可以分別地沉淀 99% 和 99.9% 的銻。

淀弃去。用硫化氫飽和热的滤液来完成与銻的分离手續。如果有硫化銻沉淀生成,將溶液冷却至室温,过滤將沉淀分离,并每次用 25 毫升水洗滌三次。將洗液加入于滤液中,并将沉淀弃去。

將由分离銻所得到的滤液煮沸以除去硫化氫并蒸发使总体积减少約一半。在这个溶液中加入 100 毫升浓硝酸(16 N)。將所得的溶液蒸发至体积約为 150 毫升并过滤。用 10 毫升蒸餾水洗滌沉淀一次,并将滤液和洗液合并收集在一只 250 毫升烧杯中。將这个溶液蒸发濃縮直到刚看出有晶体生成。然后将它放在冰盐浴中冷却。借过滤將所得硝酸-硝酸鉍复合晶体^[1]分离,每次用 10 毫升冷 50% 乙醇洗滌二次,并放在空气中干燥。將风干的产品放在真空干燥箱中于 110° 加热 1 小时以保証一硝酸化物完全轉变成不溶剂化的盐。如果需要純度特別高的产品,可將硝酸盐在水中重結晶。

虽然更进一步的濃縮和冷却或者用乙醇稀释,可以由原来母液中再得到一些产品結晶,但是这些产品的純度往往比較不高。最好將这些殘余物(和由任何重結晶过程得到的母液)收集起来并在提取下一批矿石时將它們循环使用。

用上述的操作手續,一种成分为一般的鉍榴石样品所产生的硝酸鉍約为 19 克。这是制备其他鉍化合物的方便的原料。

操作手續 B

鉍 矾 法

提出人: ROBERT WEST¹⁾ 和 ROBERT P. ANDERSON¹⁾

复核人: LEWIS I. KRIMEN²⁾ 和 THERALD MOELLER²⁾

用錘子將鉍榴石粉粉碎成豌豆大小的块,然后在球磨中研磨至足以通过 120 篩孔的篩子。在一只 1 升的圓底烧瓶中将 100 克过

1) Harvard University, Cambridge, Mass.

2) University of Illinois, Urbana, Ill.

篩的鉍榴石¹⁾与 400 毫升 50% 的硫酸(7.1 M)混合;并緩緩地迴流 30 小时。 将混合物用 250 毫升水稀释、加热至沸騰,并且用一只大的、粗孔的熔結玻璃漏斗吸滤。 用热水充分地洗滌含硅砂残渣。

将热溶液冷却至 0°, 将結晶得很好的正八面体鉍矾收集在熔結玻璃漏斗上并用冷水洗滌。 当将此滤液浓缩至 450 毫升并冷却时能得到少量的第二次产品晶体。 产量約为 110 克,或接近 90% (对 Varuträsk 鉍榴石而言)。

性 质

鉍矾結晶为无色的八面体,其熔点为 117°。 这个化合物比其他碱金属的矾更难溶解,并以其高的溶解度温度系数为特征。 在 100° 时,100 克水中能溶解 12 克;而在 0° 时,100 克水中仅溶解 0.19 克^[1]。 由于这个性质,使它从水中重結晶可以容易地制得高純度的这个鉍化合物^[1]。

操作手續 C²⁾

二氯一碘化鉍法

提出人: ROBERT WEST³⁾ 和 ROBERT P. ANDERSON³⁾

复核人: LEWIS I. KRIMEN⁴⁾ 和 THERALD MOELLER⁴⁾

将鉍榴石磨細至 120 篩孔,有如上面操作手續 B 中所述。 在一只 1 升的圓底烧瓶中将 100 克过篩的物料与 400 毫升浓盐酸(12 M)混合,在烧瓶上装以迴流冷凝管,并緩緩地迴流 30 小时。 将得到的溶液用大的、Büchner 漏斗吸滤,并用約 150 毫升水洗滌

1) 在操作手續 B 和 C 中用了由 Ward's Natural Science Establishment 得到的瑞典鉍榴石。

2) 本方法部分地根据了已故的 L. M. Dennis 教授多年以前在 Cornell 大学所发展的一个方法。

3) Harvard University, Cambridge, Mass.

4) University of Illinois, Urbana, Ill.