

159468

無機化學製備

余孟傑編

商務印書館出版

4350/541
8012

158168
12854

361-
512



無 機 化 學 製 備

余 孟 傑 著

商 務 印 書 館 出 版

⊕(358422.1)

無機化學製備

★版權所有★

編者 余孟傑

出版者 商務印書館

上海河南中路二一一號

發行者 三聯中華商務開明聯合組織
中國圖書發行公司

北京錢銀胡同六十六號

印刷者 商務印書館印刷廠

前 言

近百餘年來，工業發達，突飛猛晉，而化學工業一科，包羅之範圍尤廣；舉凡一切生活需用品之製造，有絕大部分係屬於化學工業者。再就化學工業發展之方式而言：有係先由摸索經驗而建立工廠，再經學術上之探討而更獲改進者，如鉛室法製硫酸以及玻璃、陶瓷、皮革之製造等皆是；亦有先由學術上之研究，進而工業化者，如合成氨、氨鹼法製碳酸鈉、接觸法製硫酸、合成染料、有機合成工業等皆是。無論如何，使學術研究與工業相結合，乃為促進工業發展之一重大因素。所以各化學工廠以及大學、專科學校等皆設有實驗室，進行研究工作，因此，對於化學藥品之消耗，數量頗大。

我國對於化學藥品一項，以往大都由外洋輸入，每年消耗外匯頗鉅。自抗戰以後，交通阻斷，化學藥品製造工業在極困難的條件下開始發展。然而此種知識並不普遍，技術人員亦屬不敷。由於大學之無機實驗課程，偏重於證明學理之表演，對於製造方面之實驗教材極少。其次再就化學藥品製造之參考書的本身言之，在有機方面西文書籍尚較多，在無機方面，即西文書籍亦感缺少，其在各種文獻上刊載者又極分散，參考不便。就目前情況言之，隨工業建設之展開，亟須爭取我國化學藥品的供應走向全部自給自足。為便於化學系學生及化工技術人員之參考起見，爰有此書之編輯。本書內容，大部分取材於 Biltz, Hall, and Blanchard: Laboratory Methods of Inorganic

Chemistry; Blanchard, Phelan, and Davis: Synthetic Inorganic Chemistry; Booth: Inorganic Syntheses 三書，其餘部分取材於其他書籍，再益以個人之經驗而輯成之。

本書選取之實驗，其目標有二：(1)有些化學藥品之製造，設備較簡，只須將實驗之設備稍行擴大，甚至即使用玻璃器皿行之，亦可有成品問世。在此方面，本書對其實驗手續力求詳細敘述，且特別指出其在實驗過程中應加注意之事項。(2)有些化學藥品之製造，如氨鹼法製碳酸鈉、接觸法製硫酸、合成氨等，則非複雜之工廠設備莫辦，此方面則本書所列之實驗僅供表演此等工業製造之原理而已。因此，本書之內容適合於供作學校實驗之補充教材與小規模製造之參考用。

本書之分類方法因各物性質之不同而有別。例如，冶金方面為依其製造之方法而分類，化合物方面大部分依其酸根而分類，但絡鹽、雜元酸鹽、氨化物、水化物、非電解質、氨之衍生物、稀有元素之化合物等亦各自成類。酸鹼類中之酸僅列入主要之強酸，至於少數次要之弱酸，則分別列入各種鹽類中。各實驗在製造手續之前，先對其原理等加以簡單之介紹，以幫助實驗者對於該製造之了解。此外，平衡方程式一事，為產量的重要理論根據之一，一般學生遇到較複雜方程式之平衡，每無確實把握，故將舊日發表之論文，列於附錄，以供參考。

無機藥品之範圍，雖不及有機之廣，但就常用者而論，其種類之多，實有過之。本書之搜集，因限於時間及經驗，一時殊難完全；本書之刊行，可視為第一集，將來繼續搜集材料，可編為第二集。尚望讀者予以指正，是所至冀。

余孟傑序於北京 一九五一年十月

目次

第一章 冶金.....	1
用碳還原.....	1
1. 由氧化鉛製鉛	
鋁冶法.....	2
2. 由軟錳礦製錳 3. 由氧化鉻製鉻 4. 結晶砂 5. “結晶硼”	
用氰化鉀還原.....	6
6. 由錫石製錫；熔點之測定 7. 由醱式氯化銻製純銻	
用還原劑溶液還原.....	8
8. 由粗碲製二氧化碲與純碲 9. 金之萃取 10. 由銀幣製純銀 (濕法) 11. 由銀殘渣製純銀(一) 12. 由銀殘渣製純銀(二)	
用沉澱法將硫化物脫硫.....	12
13. 由輝銻礦製銻 14. 由辰砂製汞；銻汞齊與銻汞齊	
焙燒法.....	13
15. 由方鉛礦製鉛	
灰煉法.....	14
16. 由銀幣製純銀(乾法)	
電解法.....	15
17. 由熔化氯化鋰製鋰 18. 由氫氧化鈉製鈉	

第二章 合金.....19

汞齊.....19

19. 鈉汞齊 20. 銀汞齊 21. 鋇、釷、鈾之汞齊

低熔點合金.....29

22. 伍德合金

第三章 膠體.....31

23. 膠體鉍 24. 膠體硫化銻 25. 鐳藍 26. 鉍藍 27. 膠體金; 沉

膠與護膠 28. 膠體氫氧化鐵 29. 用水凝膠作半透膜

第四章 單體.....40

30. 由鐵與水蒸汽作用製氫 31. 由氫酸鉀製氧 32. 由過氧化氫、

重鉻酸鉀與硫酸製氧 33. 由黃磷之遲緩氧化製臭氣 34. 用第背

法製氫 35. 用昇華法提純碘 36. 汞之潔淨法 37. 硫黃華 38. 磷

39. 由黃磷製紅磷 40. 氟

第五章 簡單化合物59

氧化物.....59

41. 二氧化碳氣 42. 液體二氧化硫; 副產硫酸銅 43. 三氧化硫(接

觸法) 44. 二氧化氮; 副產砷酸 45. 笑氣 46. 二氧化氯 47. 由

碘酸製五氧化碘 48. 氧化鋅 49. 由硫酸銅製氧化亞銅 50. 氧化

銅 51. 由重鉻酸鹽製氧化鉻(乾法) 52. 由重鉻酸鹽製鉻酐 53. 由

過錳酸鹽製過錳酐 54. 沉澱二氧化矽 55. 二氧化矽 56. 由醋酸

鉛製二氧化鉛 57. 由一氧化鉛製紅鉛

酸醃.....76

58. 鹽酸 59. 溴化氫與溴氫酸 60. 碘氫酸 61. 用鉛室法由黃鐵礦製硫酸 62. 用接觸法製硫酸 63. 由硝酸鉀製硝酸 64. 用電弧法製硝酸 65. 由磷之氧化製磷酸 66. 由普通黏漿狀磷酸製結晶磷酸 67. 由氯酸銀製氯酸 68. 由過氯酸鹽製過氯酸 69. 碘酸與碘酞;“時間反應” 70. 硼酸 71. 合成氨(一) 72. 合成氨(二) 73. 用苛化法製氫氧化鈉 74. 用電解法製氫氧化鈉 75. 由硫酸鋇製氫氧化鋇 76. 由碳酸鋇製氧化鋇與氫氧化鋇 77. 氫氧化鈣與氫氧化亞鈣

鹵化物..... 111

78. 氟化氫 79. 氯化氫 80. 碘化氫 81. 純氯化鈉(一) 82. 純氯化鈉(二) 83. 純氯化鈉(三) 84. 由硫酸鋇製氯化鋇 85. 由鉀鐵礬或鉀鋁礬製氯化鉀 86. 溴化鉍 87. “碘化氫” 88. 三氯化氮 89. 溴化鉀 90. 碘化鉀;由碘化物殘渣製碘 91. 純碘化鉀(作定量分析之標準用) 92. 由毒重石製氯化鋇 93. 由碳酸鋇製溴化鋇 94. 漂白粉與漂白液 95. 溴化銅與溴化亞銅 96. 氯化亞銅 97. 氯化金 98. 由廢錳液製氯化亞錳 99. 無水氯化鐵;氯氣 100. 無水氯化亞鐵 101. 無水三氯化鉻 102. 無水氯化鋁 103. 無水溴化鋁 104. 氯化硫 105. 三氯化砷 106. 三碘化砷 107. 磷之氯化物 108. 銻之氯化物 109. 鉍之碘化物 110. 三溴化磷 111. 三溴化鉍 112. 三碘化銻 113. 四氯化錫 114. 氯化亞錫 115. 無水四溴化錫 116. 四氯化矽 117. 矽之高級氯化物 118. 矽溴仿 119. 由鈦石製四氯化鈦 120. 無水三氯化鈦 121. 無水三氯化鎳

122. 無水四溴化鉛	123. 三氟化硼	124. 四氟化碳	125. 硫、碲、 碲之六氟化物	126. 氟化氧	127. 一氯化碘	128. 三氯化碘	
硫化物.....							176
129. 液體硫化氫	130. 由硫酸鈣製硫化鈣	131. 發螢光之硫化鈣					
132. 硫化鋁	133. 五硫化磷; 用熱電法測定沸點	134. 黑色硫化汞; 轉變至紅色硫化汞	135. 錫之硫化物	136. 綠色硫化亞錳			
137. 二硫化鈦	138. 五硫化銻						
氰化物.....							187
139. 氰化氫, 氰化汞, 氰氣							
氮化物.....							189
140. 氮化鎂(一); 由空氣製氮	141. 氮化鎂(二)	142. 氮化鋁					
143. 氮化鉻							
磷化物.....							193
144. 磷化三氫	145. 磷化鎂						
氫化物.....							195
146. 氫化鉍	147. 氫化銅						
第六章 負根複雜之化合物.....							197
過氧化物.....							197
148. 過氧化銀	149. 過氧化氫						
多硫化物.....							200
150. 五硫化鉍							
多鹵化物.....							201
151. 三溴化鉍	152. 四氯化碘鉍; 四氯化碘鉍; 三碘化鉍						

多氮化物.....	203
153. 疊氮化鈉與疊氮化銀	
154. 疊氮化氫之水溶液與醚溶液	155. 疊氮化鉀
氰酸鹽.....	208
156. 氰酸鉀; 由氰酸銨製尿素	
鹵酸鹽.....	209
157. 用電解法製次氯酸鈉與氯酸鉀	158. 由氫氧化鉀製氯酸鉀
159. 過氯酸鉀	160. 由氯酸鉀製亞氯酸鹽
161. 由氯酸鉀製碘酸鉀	
162. 由氫氧化鉀製溴酸鉀與溴化鉀	163. 鈉、鉀、銀之過碘酸鹽
164. 過碘酸	
亞硝酸鹽與硝酸鹽.....	222
165. 由硝酸鈉製亞硝酸鈉	166. 由硝酸鈉製硝酸鉀
167. 硝酸銀;	
銀鏡	168. 硝酸亞汞
169. 硝酸汞	170. 硝酸鉍與鹽式硝酸鉍
171. 由硫酸鉍製硝酸鉍	172. 硝酸鉛
過硼酸鹽.....	229
173. 過硼酸鈉	
過錳酸鹽.....	230
174. 用熔融法製過錳酸鉀	175. 用電解法製過錳酸鉀
鉻酸鹽.....	232
176. 由鉻鐵礦製重鉻酸鉀與鉻酸鉀	177. 鉻酸鉛
178. 過鉻酸鉀	
鐵酸鹽.....	235
179. 鐵酸銀	
硫酸鹽.....	235
180. 硫酸鎘	181. 由碳酸鈉製亞硫酸氫鈉與亞硫酸鈉
182. 由亞	

硫酸鈉製硫代硫酸鈉	183. 由碳酸鈉製硫代硫酸鈉	184. 式硫磺
酸銀	185. 肆硫磺酸鈉	186. 亞硫磺酸
187. 用電解法製過硫酸		
鉀		
碳酸鹽		241
188. 用氫碱法製碳酸鈉(一)	189. 用氫碱法製碳酸鈉(二)	190. 碳酸鎂
191. 沉澱碳酸鈣		
矽酸鹽		245
192. 矽酸鈉		
磷酸鹽		245
193. 磷酸二鈉	194. 次磷酸銀	195. 亞磷酸
醋酸鹽		247
196. 四醋酸鉛	197. 醋酸亞錳	
硫代酸鹽		251
198. 三硫磺酸鉀溶液(檢驗錄之試劑)	199. 三硫磺酸銀	200. 硫銻酸鈉
201. 硫化鐵鉀	202. 四硫化銅銻	
硫氰酸鹽		254
203. 硫氰酸汞	204. 硫氰溶液	
鹵根絡鹽、氰根絡鹽與硫氰根絡鹽		258
205. 氟矽酸	206. 氟硼酸鉀	207. 氟化鈦鉀
208. 氯化鉛銻; 四氯化鉛	209. 碘化鉛鉀	210. 碘化汞鉀
211. 鈷氰化鉀	212. 亞鐵氰酸	213. 鐵氰化鉀
214. 普魯士藍	215. 汞硫氰酸亞鈷	
216. 亞鈷硫氰酸鉀	217. 碘化鎳(自絡化合物)	
亞硝酸根絡鹽		268
218. 汞亞硝酸鉀	219. 鈷亞硝酸鈉; 鈷亞硝酸鉀	220. 四亞硝酸二

氮鈷酸鉀	
草酸根絡鹽.....	270
221. 三草酸根絡鹽 222. 三草酸鐵酸鉀; 鉀印	
雜元酸鹽.....	273
223. 磷鉬酸鉍 224. 矽鉬酸 225. 矽鎢酸 226. 磷鎢酸	
第七章 正根複雜之化合物.....	282
氮化物.....	282
227. 硫酸二氮銀 228. 硫酸四氮銅與硫酸銅鉍 229. 氯化四氮銅	
230. 溴化六氮亞鎳 231. 硝酸碳酸四氮鈷 232. 由硝酸碳酸四氮鈷製氯化氣五氮鈷 233. 由碳酸亞鈷製氯化氣五氮鈷 234. 氣五氮系之硫酸鹽與硝酸鹽 235. 六氮鈷鹽(橙黃鈷鹽) 236. 水五氮鈷鹽(玫瑰鈷鹽) 237. 溴化二溴四氮鈷(二溴翠綠鹽) 238. 二亞硝酸四氮鈷鹽(黃鈷鹽) 239. 氯化二亞硝酸四氮鈷(氯化深黃鈷)	
240. 二亞硝酸四氮鈷鹽異構物之比較 241. 三亞硝酸三氮鈷	
242. 硝酸六氮鉻與氯化氣五氮鉻 243. 氯化六氮亞鈷 244. α -二氮二氮亞鈷 245. β -二氮二氮亞鈷	
吡啶化物.....	302
246. 氯化四吡啶亞鐵; 一水 γ 氧化鐵與 γ 氧化鐵	
水化物.....	303
247. 半水硫酸鈣 248. 硫酸鈉之水化物及其轉變點 249. 結晶碳酸鈉 250. 五水硫酸銅(藍礬) 251. 七水硫酸鋅(皓礬) 252. 七水硫酸亞鐵(綠礬) 253. 由瓷土製明礬 254. 由冰晶石製明礬; 副產碳酸鈉 255. 由氯化鋁製明礬與氫 256. 硫酸鉻鉀(鉻明礬)	

257. 由鐵製硫酸亞鐵鉍與鐵鉍礬 258. 硫酸銅鉀 259. 硫酸銅鉍
 260. 六水氯化鋁 261. 六水氯化鉻之異構物 262. 四水氯化亞鉻
 263. 由廢鉍液製氣鉍酸

第八章 非電解質及氨之衍生物..... 324

鹵化物..... 324

264. 硫醯氣 265. 硫酸一氣 266. 焦硫酸氣(二硫醯氣) 267. 亞
 硫酸氣(硫磺醯氣) 268. 硫磺醯溴 269. “亞硝醯硫酸” 270. 亞
 硝醯氣

金屬之硫醯化物..... 336

271. 硫醯鎳

氨之衍生物..... 338

272. 一氣胺 273. 二溴胺 274. 硝醯胺 275. 鈉胺 276. 胍
 277. 硫酸脒 278. 由脒殘渣回收出脒二氯化氫鹽或硫酸脒

第九章 希有金屬之化合物..... 358

由商業藥品製造..... 358

279. 碳酸銜之提純 280. 希有金屬之無水氯化物 281. 無水溴化
 鈾 282. 氧化次鈾與氧氯化鈾 283. 金屬銜 284. 氣銜酸鉀
 285. 五氯化銜 286. 三氯化銜

由礦石製造..... 376

287. 由磷雲母、葉長石或黝輝石製碳酸銜;分光鏡試驗 288. 由綠
 柱石製氫氧化銜 289. 酞式醋酸銜 290. 由銜鐵礦製銜與銜之化
 合物 291. 由輝鉍鎳製銜之化合物 292. 由銜錳礦製銜之化合物

293. 瀝青鈾礦之分離操作與檢驗其放射性成分	294. 鈾之化合物
295. 由獨居石製鈾之化合物	296. 希土金屬之分離
附錄：平衡方程式之探討.....	402
國際原子量.....	419
參考書目.....	421

無機化學製備

第一章 冶金

用碳還原

碳為工業上最重要之還原劑。將碳燃燒，初步產物為一氧化碳。一氧化碳亦具還原性，甚易再被氧化為二氧化碳。此第二步反應最為重要，鼓風爐煉鐵即利用之以將鐵礦石還原。一氧化碳之還原作用在較低溫度便可發生，例如將氯金酸溶液還原（參看實驗 27）即是。生成之二氧化碳在高溫下分解 $2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$ ，此分解反應適為生成反應 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 之逆反應。據近來研究結果所知，分解作用在約 1500° 時開始顯現。當一氧化碳燃燒，溫度升高時，二氧化碳之分解率增加甚速，結果還原力減小；此結論適與先前所認為溫度增高，還原力亦增加者相反。

1. 由氧化鉛製鉛

將 50 克密陀僧 (litharge) 與 3 克篩過之木炭末混和，放在瓷坩堝內，令充至 $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ 滿，表面覆以 3 克硼砂玻璃 (borax glass) 粉末，用噴燈強熱，約半小時，反應可以完畢，將所得金屬鉛傾於翻上之瓷坩

坩蓋上。坩蓋須經預熱，俾傾入之鉛不致將蓋激裂。產量 40—45 克，理論值 46.4 克。工業上利用此法將灰煉法(cupelation)¹所生成密陀僧之鉛回收出來。

密度之測定 將 5—10 克鉛塊用髮絲或絲線繫於浮秤上，測定其在空氣中之重量(m)與在水中之失重(w)，由實驗溫度下之水密度Q與空氣密度 $\lambda = 0.0012$ 可計算出鉛之密度 d。

$$d = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda$$

計算時所取之有效數字不應超過五位數字。再用同一鉛塊或另一鉛塊，重行試驗校準一次。鉛密度約為 11.351。

金屬之密度可因製法不同而稍異，例如錫在真空中鑄出者 $d = 6.62$ ，壓鑄 $d = 6.69$ ，鑄出金 $d = 18.88$ ，在 10,000 氣壓之壓金 $d = 19.27 \frac{20^\circ}{4^\circ}$ 。

鋁冶法

金屬鋁不受水與大氣侵蝕之原因，並非在於難被氧化，而因其表面恆被覆一層薄而且牢之氧化鋁薄膜，可阻止內部之受氧化。如果利用汞和作用(amalgamation)將此護膜脫除，則鋁被氧化甚速，因此鋁器可僅因微量汞之存在，發生汞和作用而毀蝕甚速。

將 2—5 克鋁粉用小量酒精煮之，以行脫脂，再將酒精傾去，加入氯化汞之 0.5% 溶液至將鋁粉浸沒為度，經數分鐘後，將溶液傾去。殘餘之汞和物，用水洗滌數次，再加水浸沒，靜置，不久即有氫氣放出。杯中物逐漸變熱，終於放出水蒸汽，生成白色的氫氧化鋁沉澱。鋁冶法即利用鋁之具有易被氧化之性質。

¹ 參看實驗 16。

鋁與氧化物作用甚猛，結果鋁變至氧化鋁，他一金屬的氧化物則被還原為金屬。1克鋁燃燒時放出之熱量在7000卡以上，此值約與碳的燃燒熱相等。鋁在燃燒時不發生氣體產物，不致將熱帶走，故溫度可升至2000°。

工業上依哥勒得斯密特法(Goldschmidt process)用氧化鐵與鋁之混和物(稱為“鋁熔劑thermite”)造成高溫，以供鋸合金屬等用。在此反應中生成之氧化鋁為堅硬結晶，可作磨擦劑用。此物常在熔滓之中空處造成美麗針狀結晶。錳(實驗2)、鉻(實驗3)、鉬(實驗291)、鈳等先前皆極難冶煉，至多亦不過得未經溶化之極不純製品；自利用鋁治以後，已不難製得經過溶化而不含碳之純品矣。

甚至砂與礬亦可用鋁治法(aluminothermic process)製得，不過須用硫黃與鋁粉之混和物加於該氧化物中冶煉。硫與鋁化合生成硫化鋁礦滓，同時放出大量熱，在此高溫下，還原作用遂得進行。生成之游離金屬沉於礦滓之下。取出，將過量鋁粉溶去，即得砂或礬。上述諸反應亦可用鎂代替鋁行之。

2. 由軟錳礦(pyrolusite)製錳

鋁粉與軟錳礦之作用，極為猛烈，幾至爆炸。所以最好先將軟錳礦變至低價的氧化錳，再行冶煉。

將500克篩過之軟錳礦末放在黏土坩堝內，置入炭爐加熱，得出 Mn_3O_4 (mangano-manganic oxide)約420克。加入 $\frac{1}{2}$ 量鋁粉¹混和。選取一黏土坩堝，坩堝之大小宜令可盛至 $\frac{3}{4}$ 滿。將坩堝放在沙浴上，最初僅放入三、四茶匙物料，於中央撒上2克鎂粉。將預經用硝酸鉀濃溶液浸過之乾濾紙紙條(10×2厘米)斜搭鎂粉上，取一鐵絲，

¹ 須用專供鋁治法用之粗鋁粉，不可用供製鋁漆用之細粉末。