

F. A. COTTON 主编

无机合成

第十三卷

科学出版社

无机合成

第十三卷

〔美〕 F. A. COTTON 主编

申泮文等 译

科学出版社

1977

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的《无机合成》第十三卷译出的。本书主要是提供每项合成方法的要点,使具有一般经验的化学工作者参考本书进行实验就可以取得效果。本卷按照化合物类型分章,共介绍了46项合成实验方法。内容以络合物的合成为主,兼及金属有机化合物、金属-金属键化合物以及簇状化合物等。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍,最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。本书适于化学、化工工作者参考,也可以作为大学化学系、化工系无机化学专业师生的参考书。

Editor-in-Chief F. A. Cotton

INORGANIC SYNTHESSES Vol. XIII

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1972

无 机 合 成

第 十 三 卷

[美] F. A. Cotton 主编

申泮文等 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

*

1977 年 2 月 第 一 版

开本: 850×1168 1/32

1977 年 2 月 第一次印刷

印张: 6 3/4

印数: 0001—6,770

字数: 174,000

统一书号: 13031·475

本社书号: 710·13—4

定 价: 0.85 元

译 者 的 话

无机合成是一个广阔的基础工作领域,同时它又在科学技术领域内起着重要的作用。在我国社会主义革命和社会主义建设事业中,无机合成工作正在日益得到发展。遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导,我们翻译《无机合成》这部丛书,就是希望我们的翻译工作能够对这方面的研究工作起到一定的参考作用。虽然说本书中所包括的各项合成,都是经过复核的,照所列条件进行实验,都可以无误地得到重复,但由于在我们的工作中,往往有我们自己的特定条件,不可能也不必要照搬原文中规定的条件,决不能生吞活剥地毫无批判地吸收,而是要掌握合成原理,结合现有条件,发挥集体智慧,进行我们自己的创造性劳动,做到有所发现,有所发明,有所创造,有所前进,那么本书也就起到它应尽的洋为中用的作用了。

本书共介绍了 46 项合成,按化合物类型分章,内容以络合物的合成为主,兼及金属有机化合物、金属-金属键化合物、以及簇状化合物等,在一定程度上反映了近代无机化学发展的现况,值得读者们予以注意。

参加本书的翻译工作的有山西大学化学系的张靓华、马倍中、陈复之、齐景韶、李跃龙、王靖芳、申泮文等同志。由申泮文同志负责最后的校核工作。由于我们的水平有限,译文中可能存在一定缺点和错误,恳切希望读者们批评和指正。

1974 年 6 月

目 录

第一章 非过渡元素的化合物

1. 高溴酸和高溴酸钾	1
2. 环三聚- α -磷尿酸氯	7
A. (三氯磷氮)胺磷酰氯	8
B. 环三聚- α -磷尿酸氯	9
3. 肿和肿-d ₃	11
4. 氰酸铵	14
5. 异氰酸磷 (III) (三异氰酸磷)	17
6. 氨基磷酸及其盐类	20
A. 氨基磷酸氢铵	20
B. 氨基磷酸	21
C. 氨基磷酸氢钾	21
7. 二苯基(三甲硅基)磷和二甲基(三甲硅基)磷	22
A. 二苯基(三甲硅基)磷	23
B. 二甲基(三甲硅基)磷	25
8. 合成氯化苯基硼和一甲基四氟代磷烷的交换反应	28
A. 一苯基二氯代甲硼烷 C ₆ H ₅ BCl ₂	30
B. 二苯基一氯代甲硼烷 (C ₆ H ₅) ₂ BCl ₂	31
C. 一甲基四氟代磷烷 CH ₃ PF ₄	32
9. 2,4,6-三氯代硼氮六环	35
10. 2,4,6-三氯代-1,3,5-三甲基硼氮六环	37

第二章 金属有机化合物

11. 铂和钯的环二烯络合物	40
A. 铂化合物	40
B. 钯化合物	44
12. 钯 (II) 和铂 (II) 的二烯阳离子络合物	46
A. 第 I 型络合物	47

B. 第 II 型络合物	50
C. 第 III 型络合物	52
D. 第 IV 型络合物	53
13. 三氯硅基、三甲硅基和三氟硅基钴四羰合物[四羰基(三氯硅基、三氟硅基和三甲硅基)合钴络合物]	55
A. 四羰基(三氯硅基)合钴	57
B. 四羰基(三甲硅基)合钴	59
C. 四羰基(三氟硅基)合钴	59
14. 几种金属的同配位烯丙基衍生物	62
A. 氯化烯丙基镁	63
B. 四烯丙基锡	64
C. 四烯丙基硅和四烯丙基锗	65
D. 三- η^3 -烯丙基铬	65
E. 二- η^3 -烯丙基镍	67

第三章 含有金属-金属键的化合物

15. 含有四重键的铼和钼化合物	69
A. 八卤合二铼(III)酸根阴离子	70
B. 四(羧酸基)二卤合二铼(III)化合物	72
C. 四(羧酸基)合二钼(II)化合物	74
16. 四(乙酸基)合二铈(II)和类似的羧酸基化合物	76
17. 十二羰合三钨和十二羰合三钼	78
A. 十二羰合三钨	79
B. 十二羰合三钼	79
18. 十二羰合四铱	81
19. 六(烷氧基)八- μ_3 -氯合六钨酸二钠	84
A. 八- μ_3 -氯六(甲氧基)合六钨(II)酸二钠	85
B. 八- μ_3 -氯六(乙氧基)合六钨(II)酸二钠	86
C. 八- μ_3 -氯六(乙氧基)合六钨(II)酸二钠(醇交换法)	87

第四章 低价金属的膦络合物和亚磷酸酯络合物

20. 钴、镍、铂和铑的亚磷酸三芳基酯络合物	89
A. 一氢基四(亚磷酸三苯基酯)合钴(I)	91
B. 四(亚磷酸三苯基酯)合镍(0)	91
C. 四(亚磷酸三苯基酯)合铂(0)	92

D. 一氢基四(亚磷酸三苯基酯)合铈(I)	92
21. 镍(0)、钯(0)和铂(0)的四(亚磷酸三乙酯)络合物	95
A. 四(亚磷酸三乙酯)合镍(0)	95
B. 四(亚磷酸三乙酯)合钯(0)	96
C. 四(亚磷酸三乙酯)合铂(0)	97
D. 四(亚磷酸三苯基酯)合镍(0)	98
22. 苯基次膦酸二乙酯的低价金属络合物	99
A. 四(苯基次膦酸二乙酯)合镍(0)	100
B. 四(苯基次膦酸二乙酯)一氢基合钴(I)	100
C. 四(苯基次膦酸二乙酯)二氢基合铁(II)	101
23. 四(三苯基膦)合钯(0)	102
24. 四(三苯基膦)合镍(0)	105
25. 一羰基一氢基三(三苯基膦)合铈(I)	107
26. 一氯一氢基三(三苯基膦)合钨(II)	111

第五章 过渡金属的二元化合物

27. 过渡金属氧化物单晶	115
A. 二氧化钨和二氧化铈	116
B. 二氧化钨	119
C. 二氧化钨和 β -二氧化铈	121
28. 氟化钨(V)(五氟化钨)	124
29. 氯化钨(V)(五氯化钨)	127
30. 无水卤化镍(II)和它们的四(乙醇)络合物和 1,2-二甲氧基乙烷络合物	131
A. 二水合氯化镍(II)	132
B. 二水合溴化镍(II)	133
C. 二氯四(乙醇)合镍(II)	134
D. 二溴四(乙醇)合镍(II)	135
E. 二氯(1,2-二甲氧基乙烷)合镍(II)	136
F. 二溴(1,2-二甲氧基乙烷)合镍(II)	137
G. 双(1,2-二甲氧基乙烷)二碘合镍(II)	138

第六章 一些金属的卤素络合物

31. 四氯合钨(III)酸四苯基钾	141
----------------------------	-----

32. 九氯合二钒(III)酸三(四乙基铵)	144
33. 一水五氯合钼(III)酸根和六氯合钼(III)酸根阴离子的铵盐、铷盐 和铯盐	146
A. 一水五氯合钼(III)酸的盐	146
B. 六氯合钼酸铵	147
34. 六氯合铂(IV)酸二钠	148

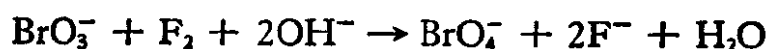
第七章 过渡金属的化合物

35. 氯化二氯四(2-丙醇)合钒(III)	151
36. 三氯双(三甲胺)合钒(III)	153
37. 乙酸钒(IV)酰, $\text{VO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, [双(乙酸基)一氧合钒(IV)]	155
38. 三(二胺)合铬(III)的盐	157
39. 钴和铁的双(顺式-1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酸基)络合物	159
A. 一氰二硫代甲酸钠-3N, N-二甲基甲酰胺	160
B. 配位体溶液的制备	161
C. 双[(顺式-1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酸基(2-))]合钴酸(2-)双[四苯基 磷]	162
D. 四(顺式-1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酸基)合二钴酸(2-)双(四苯基磷)	163
E. 四(顺式-1,2-二氰乙烯-1,2-二硫酸基)合二铁酸(2-)双(四乙基铵)	165
40. (乙二胺)双(草酸基)合钴(III)酸根离子的拆解	167
41. 镍(II)和钴(II)的亚硝酸基络合物	173
42. 钌的氨合物	179
A. 二氯化六氨合钌(II)	179
B. 四氯合钌酸六氨合钌(II)	180
C. 二氯化一氯五氨合钌(III)	181
D. 三溴化六氨合钌(III)	181
43. 二氯化一氯五氨合铈(III)和硫酸一氢基五氨合铈(III)	183
A. 氯化一氯五氨合铈(III)	183
B. 硫酸一氢基五氨合铈(III)	184
44. 二氯(乙二胺)合钼(II)和(2,2'-联吡啶)二氯合钼(II)	185
A. 二氯(乙二胺)合钼(II)	186
B. (2,2'-联吡啶)二氯合钼(II)	187
45. 九氢基铈酸盐	188
A. 九氢基铈酸二钠	188

B. 九氢基合铼酸双(四乙铵)	192
46. 六(异硫氰酸基)合铌(V)酸钾.....	194
更正.....	199
物名索引	201
化学式索引	203

第一章 非过渡元素的化合物

1. 高溴酸和高溴酸钾



撰稿人: EVAN H. APPELMAN¹⁾

复核人: JOHN R. BRAND²⁾

高溴酸盐是通过溴酸盐在水溶液中的氧化作用来制备的。制备高氯酸盐和高碘酸盐的最好方法是电解氧化法,但在高溴酸盐的情况中电解氧化法是不很合用的。最实用的合成方法是在氢氧化钠溶液中用单质氟来进行氧化。这个操作方法是比较危险的,实验人在进行合成之前应该熟悉安全使用单质氟的必要预防措施^[1]。

在氧化后,必须分离掉钠、氟化物和过量的溴酸盐以取得纯净的产物。大部分的溴酸根和氟离子是用钡来沉淀掉的,而钠则用阳离子交换树脂来分离。将溶液浓缩后,将剩余的溴酸根沉淀为溴酸银,并将剩余的氟离子沉淀为氟化钙。经离子交换得到高溴酸溶液,可以用适宜的碱将它中和得到碱金属盐或碱土金属盐。高溴酸钾、高溴酸铷和高溴酸铯都有颇低的溶解度而能容易地制得纯化合物。

为了避免溶解二氧化硅,含有可观浓度的氟化物和/或碱的溶液不应在玻璃容器中处置。聚乙烯和聚丙烯容器在室温下是合用的,但加热则必须在聚四氟乙烯器皿中进行。TFE 聚四氟乙烯和较价廉的 FEP (氟化的乙烯丙烯)都是可用的,但在使用 FEP 器皿时必须十分小心防止过热。电磁搅棒应该用聚四氟乙烯包覆起

1) Argonne National Laboratory, Argonne, Ill. 60439.

2) Kansas State Teachers College, Emporia, Kans. 66801.

来的。粗孔的聚乙烯过滤器是可以买到的 (Porex Materials Corp.), 但对需要细孔度的过滤操作来说, 应该在聚丙烯或聚乙烯 Büchner 漏斗上使用聚四氟乙烯多孔滤板 (Chemplast Inc.).

在操作过程中需要对溴酸盐或高溴酸盐的浓度进行分析。溴酸盐浓度 (至少与高溴酸盐的浓度不相上下) 可以用碘量法来测定: 使它在含有钼酸盐的酸性溶液中同碘化钠反应, 随后用标准硫代硫酸钠溶液进行滴定。溴酸盐被还原后溶液中的 H^+ 离子和自由碘离子的浓度应各约为 $0.1M$ 。可以使用高氯酸、盐酸或硫酸。钼(VI)的浓度应约为 $10^{-3}M$ 。

在测定同时含有溴酸盐和高溴酸盐的溶液中的高溴酸盐时, 要加入足够多的 48% 氢溴酸以便在将溴酸盐还原成三溴离子 Br_3^- 和将任何存在的碱中和掉之后能提供过量 $0.5-1.5M$ 的氢溴酸 (为此目的氟化钠构成为一种碱)。向溶液中鼓入纯氮气或氩气直到溶液没有了颜色时为止。然后用至少五倍体积的饱和氢溴酸将此溶液稀释。(反应后的氢溴酸浓度应至少为 $11.5M$ 。) 将装溶液的容器用玻璃塞子或聚四氟乙烯塞子塞好并静置 10 分钟。然后将内容物迅速地定量地转移到约 20 倍其体积的水中, 水中含有足够的磷酸二氢钠使能中和氢溴酸而略有有余, 并含有足够的碘化钠使能提供 $0.1M$ 的过量。然后用标准硫代硫酸钠溶液滴定生成的三碘离子。如果原来溶液的溴酸根浓度是可以忽略不计的话, 可以免去加入 48% 氢溴酸和后来的鼓气操作, 而可以直接加入饱和氢溴酸。

由于在制备工作中所花费的劳动力几乎同制备量的多少无关, 下述操作手续是按颇大的批量来设计的。当然可以按照使用它的实验室的实际需要和设备条件而可以按比例缩减制备量。如果操作手续是按原文规定而进行的, 有一架能承载 1 升聚丙烯瓶子的离心机将是极为有用的。当然用一架小些的离心机也是可以的, 只不过是使操作过程耗费较多的时间就是了。用一座旋转真空蒸发器将会加快操作手续中的浓缩过程。可以采用单批作业, 也可以采用连续供料蒸发作业, 但蒸发器必须是这样一种类型的

设备，它不会使浓缩液被油脂或金属所沾污。这座蒸发器应按照它可能的吸热速度尽快地给予加热而不至于造成溶液的沸腾。

在氟化过程中需要用一架大功率的电磁搅拌器。

操 作 手 续

在一只 1/2 磅氟钢瓶上装配一只特别为氟工作设计的减压控制器。将氟钢瓶牢固地装置在一座通风良好的通风橱中。如果通风橱用的是玻璃纤维废气过滤器，它们应该是“高氯酸型”的而不含有有机粘合剂的。

在减压控制器的低压侧装上一只蒙铜或黄铜的针形阀。它应该是有聚四氟乙烯衬垫料的或者是一种无垫料型的而带有焊接上去的气包。通过喇叭口型管件或陷入型的管件将一段 2 呎长外径为 1/4 吋的铜管连接到针形阀上。减压控制器低压侧的中间管件可以是蒙铜、黄铜或铝做成的。管子的零件只能用聚四氟乙烯线带来封接。永久性接头可以用银焊来连结。

这支铜管子应该如此弯制，使它伸离钢瓶约 1 呎远和在通风橱底板上方至少 2 呎的高处。在它的长度的最后 1 吋处应弯曲成垂直向下。将一根长度为 1 呎、外径 3/8 吋 × 内径 1/4 吋的 TFE 聚四氟乙烯管子紧套在铜管子的末端上。

在一只 2 升 FEP 聚四氟乙烯细口瓶中配制 900 毫升 5M 的氢氧化钠溶液。加入 200 克溴酸钠并放入一支大的用聚四氟乙烯包覆的电磁搅棒。用一架大功率的电磁搅拌器搅拌此混合物 20 分钟。将只有一部分的溴酸盐溶解。把这只瓶子放在一只 4 升烧杯中用水和碎冰将它包起来。

开始从钢瓶中放出一注缓慢的氟气流并将烧杯和瓶子抬高将聚四氟乙烯管子浸置在碱性溴酸盐溶液内。聚四氟乙烯管子的末端应刚好伸到电磁搅棒的上面。将大功率电磁搅拌器放在烧杯的下面，并猛烈地进行搅拌足以使固体的溴酸钠能保持在溶液中均匀地分布。现在可以使氟气流通得极快，但要避免造成不当的溅洒。不过要小心保持聚四氟乙烯瓶子外面的冰浴。尽管采用这样

的冷冻措施,溶液的温度可能达到它的沸点,在溶液液面上方的蒸气中可能会不时地发生小的但有噪声的爆炸。这个反应绝对不能无人照看!如果在瓶子里出现了火焰,应暂时地关闭针形阀使火焰熄灭。如果有必要停断氟气流一较长的时间,应该将管子从瓶子中抽出并用氟气流猛冲一下来清除管子中的任何液体¹⁾。

氟的吸收进程可以从钢瓶中气压的降低来加以监测。当大部分的碱已被消耗掉时,应该降低氟气的流速。中和点的到达可以从瓶口上出现烟气来判明。如果加入的氟很大地超过了中和点,溶液将变为黄色的。不过高溴酸盐仅能在碱性介质中生成。

当溶液几乎是中性的了,加入 300 毫升 50% 氢氧化钠和 80 克溴酸钠。再通入氟直到溶液再接近中和点。然后加入 400 毫升 50% 氢氧化钠和 100 克溴酸钠。再一次通入氟直到溶液几乎中和。这就完成了氟化过程。

在下面提纯操作中,除了在用旋转蒸发器或有特殊规定时,应该避免使用玻璃器皿。对沉淀或树脂的“洗涤”意思是洗涤到可忽略的额外小量的高溴酸盐都已洗除净了为止。洗液总是要同原来的滤液、淋洗液或下一步的上层清液合并起来的。

用一支聚四氟乙烯导管,使一注纯氮气或氩气流通过反应混合物 5 分钟以驱除氟化氧和除去反应混合物液面上空间里的氟。令混合物冷却至室温或低些并搅拌 20 分钟。移入于一只聚丙烯瓶子中。离心分离,洗涤,和弃去沉淀的氟化钠。

在搅拌下缓慢地对每升溶液加入 300 克无水氢氧化钡。继续搅拌直到混合物冷却回到室温,但不要少于 1 小时。离心分离,洗涤,并弃去沉淀物。

向溶液中加入足够的分析试剂级的 Dowex 50X8 阳离子交换树脂(20—50 筛目,氢型),使溶液的酸度至少为 0.05M。通过粗孔的聚乙烯或聚四氟乙烯滤器抽滤并对树脂进行洗涤。用碳酸钙将滤液中和并在一台旋转蒸发器中或者在一一只聚四氟乙烯烧杯

1) 复核人主张用参考文献[1]中所述的氮气冲洗装置来冲洗使用后的管路。

中(在红外灯加热下)将溶液浓缩至约 400 毫升。

如果使用了一台蒸发器,将浓缩液转移到一只聚四氟乙烯烧杯中。测定溴酸根的浓度,然后在搅拌下加入足够的饱和氟化银溶液,使沉淀了溴酸银之后能够提供过量 0.1—0.2M 的氟化银浓度。离心分离。用 0.1M 氟化银洗涤沉淀并将它弃去。在抽滤下,清液和洗液通过在聚乙烯 Büchner 漏斗上的超细聚四氟乙烯滤板。

在搅拌下逐渐地向滤液中加入氢氧化钙,加入的量要比将所有加入的氟离子都沉淀为氟化钙所需用的氢氧化钙过量 10—20%。继续搅拌至少 1 小时。离心分离,洗涤,并弃去沉淀。

再用 Dowex 50 将溶液酸化并照前过滤。用氢氧化钙将滤液中和并再加入足够的过量使溶液饱和。对每升溶液加入 20 毫克硅藻土助滤剂。在一只细孔的熔结玻璃砂过滤漏斗中,对每 1 平方厘米过滤面积调配 100 毫克助滤剂的悬浮液。通过漏斗从悬浮液抽吸掉大部分的水,但要在悬浮体完全抽干之前将高溴酸盐溶液过滤通过它。并用饱和氢氧化钙进行洗涤。

用分析试剂级 Dowex 50X8 (50—100 筛目,氢型)充填起一支离子交换柱。交换柱的内径应为 6—8 厘米,并应有足够的高度使能对溶液中的每克分子高溴酸盐提供四个当量的交换容量。令高溴酸盐溶液流过交换柱并用水冲洗。用红外加热灯或旋转蒸发器浓缩淋洗液以取得约 250 毫升的 4M 高溴酸,或依所耗费的氟计算产率约为 10%。

如果所需的产物是高溴酸钾,以电位法用 4M 氢氧化钾来中和溶液,最后用 0.1M 氢氧化钾来达到精确的终点。最好先保留少量高溴酸溶液以备终点过头时使用。在后来的这些步骤中可以使用玻璃器皿。

将高溴酸钾料浆加热至 100° 并加入足够的水使所有的固体在此温度下都溶解进溶液中。令溶液逐步地冷却至室温。然后放在冰浴中冷冻 1 小时并倾析出上层清液。再将固体在 100° 溶解在最少量水中并再冷却、冷冻和倾析。将固体在 100° 进行干燥。转移到一只玛瑙研钵中,研细,并在 110° 真空干燥至恒重。高溴

酸钾的产率为所用高溴酸的 80%。如果免去了重结晶一步,产率为 90%。

性 质^[2]

高溴酸是一种强的一元酸。它的水溶液即使是在 100° 在浓度低于 6M (55% HBrO_4) 时是稳定的。很浓的溶液会由于痕量溴酸根离子和次溴酸的分解而产生溴的黄色。如果令一份 6M 高溴酸溶液静置数月,溴酸盐和次溴酸盐将会都分解了,生成的溴可以用纯氮气吹掉,留下一份无色的溶液。

超过 6M 时,高溴酸的溶液倾向于显有无规律的不稳定性,不过它们的分解作用并不是爆炸性的。在室温下真空浓缩产生一种恒沸液,含有约 80% 的高溴酸(约为 12M),它往往在制备过程中或在制备后不久即分解。如果在高真空下迅速地加热可能进行此恒沸液的分子蒸馏。

溴酸根离子-高溴酸根离子在酸性溶液中的电极电位约为 1.76 伏^[3],使高溴酸成为一种强的氧化剂。不过在室温下稀溶液仅很缓慢地进行反应。溴离子和碘离子缓慢地被氧化而氯离子根本不被氧化。6M 的酸在室温下能侵蚀不锈钢,并在 100° 时它将氯离子氧化成氯,将 Cr (III) 氧化成 Cr (VI),将 Mn (II) 氧化成 MnO_2 和在硝酸盐溶液中将 Ce (III) 氧化成 Ce (IV)。12M 的酸即使是在室温下也是一种猛烈的氧化剂。

纯的高溴酸钾在低于 275° 时是稳定的,在这个温度上它分解为溴酸钾。不纯的产品可以在较低的温度下发生部分分解作用。

分 析^[2]

高溴酸和高溴酸盐可以用氢溴酸进行还原后测定它们的氧化本领而极容易地加以分析,有如本文中前面所述。在酸或盐中的痕量氟离子可以用电位法来测定,用一支对氟离子敏感的电极 (Orion Research, Inc.) 和一台扩大标度范围的 pH 计。酸性或碱性溶液应在测定前加以中和或用醋酸和醋酸钠进行缓冲。电极反

映应该对已知氟离子含量的相似溶液进行校准。

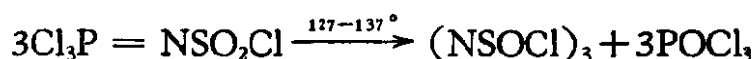
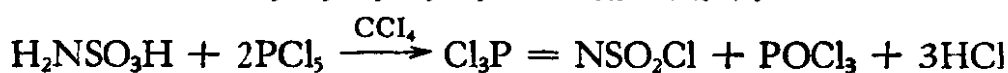
那些较低的溴氧化态如 Br_2 , HOBr , HBrO_2 和 BrO_3^- 可以将它们在 0.5M 氢溴酸中转化成三溴离子而后加以估测。三溴离子可以用分光光度法在 $275\text{nm}^{1)}$ 处进行测定。在这个波长处, 高溴酸的消光系数仅约为 5.8 升/克分子·厘米, 而三溴离子的消光系数约为 3.5×10^4 。由于不完全形成三溴离子而将后一数值减低到表观值为 3.1×10^4 。由于大量的高溴酸根会缓慢地氧化 0.5M 氢溴酸, 应将光吸收作为时间的函数外推回到反应溶液相混合时的吸收率。

参 考 文 献

- [1] "Matheson Gas Data Book," Matheson Co., Inc., East Rutherford, N. J., 1961.
- [2] E. H. Appelman, *Inorg. Chem.*, 8, 223 (1969).
- [3] G. K. Johnson, P. N. Smith, E. H. Appelman and W. N. Hubbard, *Inorg. Chem.*, 9, 119 (1970).

2. 环三聚- α -磺尿酸酐

(1, 3, 5-三氧-1, 3, 5-三氯代-1H, 3H, 5H-
1, 3, 5, 2, 4, 6-三硫三氮环)



撰稿人: THERALD MOELLER²⁾, TIAO-HSU CHANG³⁾, AKIRA OUCHI⁴⁾,
ANTONIO VANDI⁵⁾, 和 AMEDEO FAILLI⁶⁾

复核人: W. E. HILL⁷⁾

环状的磺尿酸酐 $(\text{NSOCl})_3$ 受到人们的注意, 因为它们同环

1) $\text{nm} = 10^{-7}$ 厘米, 即毫微米 $\text{m}\mu$ ——译者注。

2) Arizona State University, Tempe, Ariz. 85281.

3) 台湾大学, 台湾省台北市。

4) College of General Education, University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

5) Naval Ordnance Station, Indian Head, Md. 20640.

6) University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada.

7) Rohm and Haas Company, Redstone Research Laboratories, Huntsville, Ala. 35807.

状的氯化磷氮 (NPCl_2)_n 是等电子结构的。虽然生成 $n = 3$ 或大于 3 的多种物质看来似乎是合理的, 但目前仅分离得到环状的三聚物^[1]。现已报道过^[1,2]至少有三种组成为 $(\text{NSOCl})_3$ ¹⁾ 的异构体 (表观上是构象异构体), 但其中仅 α -异构体在室温下是热力学上稳定的。三聚磺尿酸氯曾用下列诸方法来制备: (三氯磷氮) 氨磺酰氯的热分解^[1,2], 磺酰氯与亚磺酰氯混合物的加氨分解^[3], 和用氧化硫 (VI) 来氧化三聚氯化硫氮 ($\text{NSCl})_3$ 。

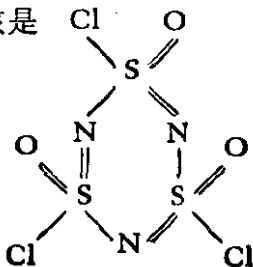
在这些操作方法中第一个方法是最方便的和给出最高的产率。通过氨基磺酸同氯化磷 (V) 的反应^[1,2,5]可以很容易得到优良产率的(三氯磷氮)氨磺酰氯, 它的热分解最好是在 8—9 毫米 Hg 柱的气压下同时在通入一注缓慢的干燥空气或氮气流的情况下在 127—137° 的条件下进行。同时得到了 α -和 β -磺尿酸氯, 不过在下述操作手续中, 由 β -异构体转化成 α -异构体的作用基本上进行到完全。可以如下制得 β -异构体: 立即用正庚烷萃取热分解反应的产物, 在 0° 进行结晶来分离 α -异构体, 将滤液进行真空蒸发, 并在室温下进行真空升华^[2]。

由于氯化磷 (V)、三氯氧化磷 (V) 和 (三氯磷氮) 氨磺酰氯对于湿气都是高度敏感的, 那些不能在密闭系统中进行的操作都必须在一座手套干燥箱中进行。■**注意事项** 任何上述物质在密闭系统中同水接触时都能导致危险的爆炸!

操 作 手 续

A. (三氯磷氮) 氨磺酰氯

向一只干燥的具有标准梢口的 1000 毫升单颈圆底烧瓶中加

1) 这个化合物的结构应该是  —译者注。

