

ROBERT W. PARRY 主编

无机合成

第十二卷

科学出版社

54.47
869
12:1

无机合成

第十二卷

〔美〕 ROBERT W. PARRY 主编

申泮文 齐景韶 王靖芳 译

申泮文 校

科学出版社

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》第十二卷译出的。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。本卷按照当前无机化学各重要研究领域而分章,共介绍了六个方面的 56 项合成实验方法。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 Robert W. Parry

INORGANIC SYNTHESSES Vol. XII

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1970

无 机 合 成

第 十 二 卷

[美] Robert W. Parry 主编

申泮文 齐景韶 王靖芳 译

申泮文 校

*

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

1979 年 5 月第 1 版

1979 年 5 月第 1 次印刷

印数: 0001—19,640

开本: 850 × 1168 1/32

印张: 9 1/2

字数: 246,000

统一书号: 13031·972

本社书号: 1373·13—4

定价: 1.15 元

译 者 的 话

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。遵照毛泽东同志关于“洋为中用”的教导，我们翻译了《无机合成》这部丛书，希望我们的翻译工作能够对这方面的科学研究和生产起到一定的参考作用。虽然说本书所包括的各项合成，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，但由于在实际工作中，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。

本书按照当前无机化学重要工作领域而分章，共包括了金属的氮分子络合物、金属有机化合物、一些重要的硼化合物、一些重要的固体、金属配位化合物和非金属系统等六个方面共 56 项合成实验方法。在内容上大都紧紧跟随着无机化学目前的重要发展方向，其中特别是氮分子的金属络合物和重要的硼化合物，反映了近代无机化学科学研究工作的新发展，值得读者予以注意。

由于我们水平有限，译文可能存在一定缺点和错误，恳切希望读者批评和指正。

目 录

第一章 氮分子的金属络合物和有关的化合物

1. 五氮(氮)合钌(II)的盐和钌的其他氮合物	1
A. 含有五氮(氮)合钌(II)阳离子(不纯产品)的溶液	2
B. 氯化一氮五氮合钌(III)	3
C. 碘化一碘五氮合钌(III)和溴化一溴五氮合钌(III)	3
D. 五氮(氮)合钌(II)的盐	4
E. 六氮合钌(III)的盐	6
2. 反式—一氯(氮)双(三苯基膦)合铱(I)	7
3. 反式—一氢基(氮)三(三苯基膦)合钴(I)	10
4. 三氢基三(三苯基膦)合钴(III)和一氢基(氮)三(三苯基膦)合钴 (I)	16
A. 三氢基三(三苯基膦)合钴(III)	16
B. 一氢基(氮)三(三苯基膦)合钴(I)	18
5. 六氟磷酸—叠氮基(氮)双(乙二胺)合钌(II)	19
6. 铂的偶氮基、联亚氨基和联氨基络合物	23
A. 顺式—二氯双(三乙基膦)合铂(II)	24
B. 反式—一氯—一氢基双(三乙基膦)合铂(II)	25
C. 四氟硼酸—反式—一氯—(对-氟代苯基联亚氨基)双(三乙基膦)合铂 (II)	26
D. 反式—一氯—(对-氟代苯基偶氮基)双(三乙基膦)合铂(II)	27
E. 四氟硼酸—反式—一氯—(对-氟代苯基联氨基)双(三乙基膦)合铂 (II)	28

第二章 金属有机化合物

I. 一般金属有机化合物	30
7. 取代的二羰基铁阳离子	30
A. 四苯基硼酸—一氢二羰基—(环戊二烯基)铁——环戊二烯基二羰基铁 的卤化物同给予体分子的反应	31

B. 六氟磷酸环己烯(环戊二烯基)二羰基铁——在使用路易斯酸的情况下的制备工作	33
C. 四氟硼酸- μ -氯-双(环戊二烯基铁二羰合物)	34
D. 四氟硼酸二羰基乙腈环戊二烯基铁—— μ -卤素-双(二羰基环戊二烯基铁)阳离子同给予体分子的反应	35
8. 三(一氢基四羰基合锰)	37
9. 有机锡的氢化物	39
A. 三-正丁基锡一氢化物	40
B. 三苯基锡一氢化物	42
C. 二甲基锡二氢化物	43
D. 三甲基锡一氢化物	45
E. 制备二甲基锡二氢化物的高真空技术	46
10. 四甲基锗	50
11. 含有金属-金属键的金属有机衍生物	51
A. 三甲基锡-五羰基合锰	52
B. 三甲基锡(π -环戊二烯基)三羰基合铝	54
C. 三甲基锗(π -环戊二烯基)二羰基合铁	55
12. 氢氧化二甲基镓(III)	58
II. 金属 β -酮基-烯醇盐合成	61
13. 三(1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-七氟代-7, 7-二甲基-4, 6-辛二酮基)合铁(III)和有关的络合物	63
14. 四(2, 4-戊二酮基)合铈(IV)和四(1, 1, 1-三氟代-2, 4-戊二酮基)合铈(IV)	67
A. 四(2, 4-戊二酮基)合铈(IV)	67
B. 四(1, 1, 1-三氟代-2, 4-戊二酮基)合铈(IV)	69
15. 四羰基(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟代-2, 4-戊二酮基)合锰(I)	70
A. 1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟代-2, 4-戊二酮基合铈(I)	71
B. 四羰基(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟代-2, 4-戊二酮基)合锰(I)	72
16. 三(3-氰甲基-2, 4-戊二酮基)合铬(III)	74
17. 一卤(2, 4-戊二酮基)合锆(IV)络合物	77
通用技术	79
A. 二氯双(2, 4-戊二酮基)合锆(IV)	81
B. 一氯三(2, 4-戊二酮基)合锆(IV)	81
C. 一溴三(2, 4-戊二酮基)合锆(IV)	82

D. 一碘三(2, 4-戊二酮基)合铝(IV).....	83
------------------------------	----

第三章 硼的一些重要化合物

I. 多(1-吡唑基)硼酸盐和它们的络合物, 甲硼烷的碱加合物, 和卤代甲硼烷的碱加合物	86
18. 多(1-吡唑基)硼酸盐, 它们的过渡金属络合物, 和(二吡唑)四氮 二硼环	86
A. 二氢双(1-吡唑基)硼酸钾——碱金属的多(1-吡唑基)硼酸盐	87
B. 一氢三(1-吡唑基)硼酸钾——碱金属的多(1-吡唑基)硼酸盐	88
C. 四(1-吡唑基)硼酸钾——碱金属的多(1-吡唑基)硼酸盐	89
D. 双[二氢双(1-吡唑基)硼酸根]合镍(II)——过渡金属的多(1-吡唑 基)硼酸盐	90
E. 双[一氢三(1-吡唑基)硼酸根]合钴(II)——过渡金属的多(1-吡唑基) 硼酸盐	91
F. 双[四(1-吡唑基)硼酸根]合锰(II)——过渡金属的多(1-吡唑基)硼酸 盐	92
G. (二吡唑)四氮二硼环	93
19. 甲硼烷的碱加成化合物	95
A. 乙二胺-双甲硼烷	96
B. 三苯基膦-甲硼烷	99
C. 其他碱-甲硼烷加合物	100
20. 三甲胺-卤代甲硼烷	101
A. 三甲胺-一氯代甲硼烷	102
B. 三甲胺-一溴代甲硼烷	103
C. 三甲胺-一碘代甲硼烷	104
D. 三甲胺-二溴代甲硼烷	107
II. 含有络合硼阳离子的化合物	110
21. 双(2, 4-戊二酮基)合硼(III) 络合阳离子	111
A. 一氢二氯化双(2, 4-戊二酮基)合硼(III)	112
B. 六氟锑(V)酸双(2, 4-戊二酮基)合硼(III)	113
22. (4-甲基吡啶)(三甲胺)二氢合硼(III) 阳离子的盐	115
23. 碘化双(三甲基膦)二氢合硼(III)	118
24. 三(吡啶)-一氢合硼(III) 阳离子的盐	122
25. 四(4-甲基吡啶)合硼(III) 阳离子的盐	123

第四章 一些重要的固体

I. 单质硼、钨青铜和金属硫化物	127
26. α -菱形硼	127
A. 溴化硼 (III)	127
B. α -硼	130
27. 钨青铜钠	133
28. 第四族硫化物	138
A. 硫化钛 (IV)	139
B. 硫化锆 (IV)	142
C. 硫化铪 (IV)	142
D. 硫化锡 (IV)	142
II. 制备某些金属卤化物——无水卤化钼和卤氧化钼——的概 述	144
A. 钼的二元卤化物	144
B. 钼的卤氧化物	147
29. 钼 (II) 的卤化物	149
A. 氯化钼 (II)	151
B. 溴化钼 (II)	154
30. 氯化钼 (III)	155
31. 氯化钼 (IV)	158
32. 无水金属卤化物: NbBr_5 、 TaBr_5 、 WCl_6 、 MoCl_5	163
33. 三氯一氧化钼	165
34. 九氯合三铈 (III)	168

第五章 金属配位化合物

35. 钴 (III) 的双核络合物	172
A. μ -过氧基-双[五氨合钴 (III)]四硝酸盐	173
B. 五氯化 μ -超氧基-双[五氨合钴 (III)]一水合物	174
C. μ -超氧基-双[五氨合钴 (III)]酸钾一水合物	176
D. μ -氨基- μ -过氧基-双[四氨合钴 (III)]三硝酸盐一水合物	178
E. μ -氨基- μ -超氧基-双[四氨合钴 (III)]四硝酸盐	180
F. μ -氨基- μ -超氧基-双[二(乙二胺)合钴 (III)]四硝酸盐	182

G. 四氯化- μ -氨基- μ -氯-双[四氨合钴(III)]四水合物	183
H. 四氯化- μ -氨基- μ -羟基-双[四氨合钴(III)]四水合物	184
I. 五高氯酸 μ -氨基-双[五氨合钴(III)]一水合物	185
36. 一高铈酸基五氨合钴(III)的盐	188
A. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	188
B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OReO}_3)](\text{ReO}_4)_2$	189
C. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OReO}_3)]\text{X}_2$	190
37. 金属络合物的键合异构	192
A. 二硫氰酸基-S-双(三苯基膦)合钯(II)	195
B. 二硫氰酸基-N-双(三苯基膦)合钯(II)	195
C. 二硫氰酸基-S-(2,2'-联吡啶)合钯(II)	196
D. 二硫氰酸基-N-(2,2'-联吡啶)合钯(II)	197
38. 钪(IV)、锆(IV)、铌(V)、钽(V)、镨(IV)、镱(V)、钽(IV)和 铈(IV)的六卤合盐和烷基腈络合物	199
A. $\text{ThX}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{PaX}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ 和 $\text{UX}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$	200
B. $\text{MX}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	201
C. $\text{ZrX}_4 \cdot 2\text{RCN}$	201
D. 六卤合盐 $[\text{R}_n\text{N}]_n\text{MX}_6$	203
(1) 六溴合钽(V)酸四乙铵	203
(2) 六碘合钪(IV)酸四苯基膦	203
(3) 六氯合钽(IV)酸二乙铵	204
39. 三氯三氟合铂(IV)酸钾和六氟合铂(IV)酸钾	205
A. 三氯三氟合铂(IV)酸钾	207
B. 六氟合铂(IV)酸钾	208
40. 二氯四(三苯基膦)合钨(II)和二氯三(三苯基膦)合钨(II)	210
A. 二氯四(三苯基膦)合钨(II)	210
B. 二氯三(三苯基膦)合钨(II)	211
41. 二- μ -氯-1,3-二氯-2,4-双(环己基二苯基膦)合二铂(II)和有 关的化合物	212
42. 五氨合铟(III)络合物	214
A. 氯化一氯五氨合铟(III)	215
B. 高氯酸一水五氨合铟(III)	216
C. 高氯酸一异硫氰酸基五氨合铟(III)———酸基五氨合铟(III)盐	217
43. 二氰基双(1,10-二氮菲)合铁(II)和二氰基双(2,2'-联吡啶)合	

铁(II).....	219
A. 二氟基-双(1, 10-二氮菲)合铁(II)二水合物	219
B. 二氟基-双(2, 2'-联吡啶)合铁(II)三水合物	220
44. 第一过渡系正二价金属离子(锰、铁、钴、镍、铜、锌)的二异硫氰 酸基四吡啶和二异硫氰酸基二吡啶络合物	223
45. α , β , γ , δ -四(4-吡啶基)卟环合铟	228
46. 聚[二- μ -(二苯基次膦酸基)]-羟基-水合铈(III)	230
47. 二卤二亚硝基合铟和二卤二亚硝基合铊	235
48. (+)-酒石酸砷氧基钠	237
49. 用(+)-酒石酸盐拆解氯化三(乙二胺)合铊(III)和氯化三(乙二 胺)合铈(III).....	239
A. 氯化三(乙二胺)合铊(III)三水合物	239
B. 氯化三(乙二胺)合铊(III)的拆解	242
C. 氯化三(乙二胺)合铈(III)的拆解	244

第六章 非 金 属 系 统

I. 磷的化合物	251
50. 二氟代磷	251
A. 四氟代联磷	252
B. 二氟代磷	253
C. μ -氧-双(二氟代磷)	255
51. 溴化二甲基磷硫	257
52. (三氯甲基)二氯代磷	259
53. 苯基取代的三聚氟化磷氮	262
A. 三聚氟化(一苯基)磷氮	263
B. 三聚氟化(1, 1-二苯基)磷氮	265
II. 氟化合物	267
54. 二氟代氨基化合物——特别危险物质	268
A. 氟化二氟代氨基碳氧	268
B. 氟化二氟代氨基硫酰	271
C. 氟代硫酸二氟代氨基酯	272
D. 五氟化二氟代氨基硫	272
55. 1, 1-二氟代尿素溶液和二氟代氨——特别危险物质	274
A. 1, 1-二氟代尿素溶液	275

B. 二氟代氨	277
56. 三氧化双(三氟甲基)——危险物质	279
附录 四氢呋喃的提纯	283
物名索引	285
化学式索引	289

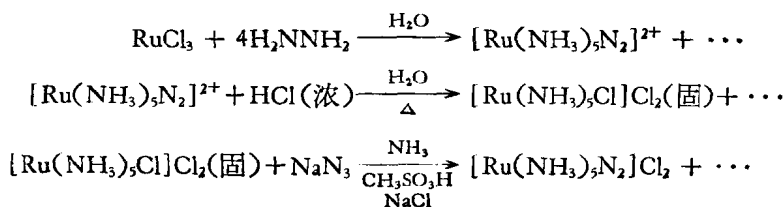
第一章 氮分子的金属络合物和有关的化合物

含有配位一氧化碳的金属络合物多年来已为人们所熟知。关于含等电子体氮分子的类似络合物的存在，在早期的文献中曾有过一些推测，但是在 1965 年以前合成这些氮分子类似物的尝试都未得到成功。1965 年 12 月，A. D. Allen 和 C. V. Senoff 提出了一篇非常重要的报道（参阅文献 [1]，合成 1），载述了第一次成功地合成了一族 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ （其中 X^- 是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 和 PF_6^- ）形式的氮分子络合物。自从 Allen 和 Senoff 的第一次报道以来，人们对于这类化合物给予了高度的注意，部分原因是这些化合物和氮的固定过程有着明显的关系。本文叙述了一些含有配位氮分子或密切有关分子的重要化合物。

合成 4 记述了一种经过详细鉴证的化合物，它能在仔细控制的条件下吸收单质氮。本章载述的合成方法都曾在至少两个独立的实验室中验证过。不过在每一情况中，复核人报告说每一合成的所有细节都必须遵照执行。实验需要小心地进行。

■ 注意事项 在使用叠氮化物时，应牢记重金属叠氮化物具有爆炸性。

1. 五氨(氮)合钌(II)的盐和钌的其他氮合物



撰稿人: A. D. ALLEN¹⁾, F. BOTTOMLEY¹⁾, R. O. HARRIS¹⁾,

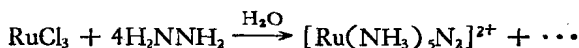
V. P. REINSALU¹⁾和 C. V. SENOFF¹⁾

复核人: DAVID W. BADGER²⁾

由氯化钌(III)和水合肼制得五氨(氮)合钌(II)溶液^[1,2]。这些溶液曾被用来制备一卤五氨合钌(III)的盐: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)。通过叠氮离子和一水五氨合钌(III)之间的反应将 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 转化成五氨(氮)合钌(II)的纯盐— $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$)^[2]。通过氯化一氯五氨合钌(III)和一盐酸肼反应制得六氨合钌(III)的盐— $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ ($\text{X}^- = \text{I}^-, \text{BF}_4^-$)。

文献曾介绍过钌(III)氨络合物的合成^[3], 但本文提供的方法在节省时间和提高产率方面都优于过去的方法。

A. 含有五氨(氮)合钌(II)阳离子(不纯产品)的溶液



操 作 手 续

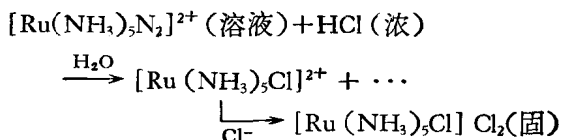
在一只 200 毫升烧杯中将 2.0 克(9 毫克分子)的氯化钌(III)(不含亚硝酰杂质)溶解在 10 毫升水中。很好地搅拌溶液并仔细地加入 20 毫升 85% 的水合肼。开始时的反应是放热的, 并放出大量气体。搅拌此溶液约 12 小时而后重力过滤。由于开始时的反应具有猛烈放出气体和高度放热的特点, 因此不要把反应的规模放大。可以用含氯的络合物如 $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ 或 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ 来代替氯化钌(III)。

得到的产物溶液含有六氨合钌(II)离子和五氨(氮)合钌(II)离子。

1) Lash-Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto 5, Ontario, Canada.

2) Department of Chemistry, Geneva College, Beaver Falls, Pa. 15010.

B. 氯化一氯五氨合钌(III), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$



操 作 手 续

向 A 节中制得的滤过的溶液中小心地加入浓盐酸直到 pH 为 2 (万用试纸测得)。过程中会猛烈地放出气体。在搅拌下将溶液煮沸, 溶液颜色变黄, 并缓慢地沉淀出黄色的产物。当不再有沉淀生成时, 将混合物冷却至室温, 过滤, 将粗制的氯化一氯五氨合钌(III) 收集起来, 用 6M 盐酸、乙醇和丙酮各洗涤一次, 然后风干。粗制产品的产量为 3 克, 依 RuCl_3 计算为 46%。

将 3 克产物悬浮在 10 毫升水中, 并加热至 60°C 来进行重结晶, 逐滴加入浓氨水直到此黄色络合物溶解并生成一种酒红色溶液。趁热将溶液过滤并放在冰浴中冷冻。向冷溶液中滴加浓盐酸来沉淀芥黄色的氯化一氯五氨合钌(III)。过滤收集产物, 用 6M 盐酸洗涤一次, 然后迅速地用水、乙醇和丙酮洗涤。最后将它放在真空干燥箱中在 P_2O_5 上以 78°C 进行干燥。产量为 1.1 克, 39%。

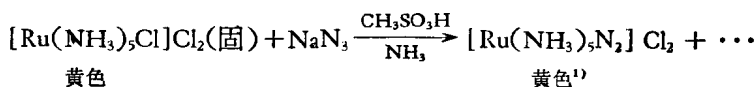
分析 依 $\text{Cl}_3\text{H}_{15}\text{N}_5\text{Ru}$ 计算: H, 5.19; N, 23.98; Cl, 36.35。分析结果: H, 5.30; N, 24.53; Cl, 34.84。

C. 碘化一碘五氨合钌(III) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ 和 溴化一溴五氨合钌(III) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$

这些络合物是从 A 节中制得的溶液来制备的, 所用的方法和 B 节中所述的制备氯化一氯五氨合钌(III) 的方法一样, 使用氢碘

酸或氢溴酸作为试剂,用 6M HI 或 HBr 作为洗涤液. 产量为: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$, 2.7 克, 49%; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, 1.25 克, 31%; 以 RuCl_3 作为计算产率的依据. 分析 依 $\text{H}_1\text{I}_3\text{N}_5\text{Ru}$ 计算: H, 2.67; I, 67.19; N, 12.35. 分析结果: H, 2.95; I, 67.60; N, 11.80. 依 $\text{Br}_3\text{H}_1\text{N}_5\text{Ru}$ 计算: Br, 56.33; H, 3.88; N, 16.44. 分析结果: Br, 56.10; H, 3.50; N, 16.92.

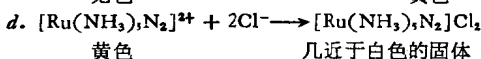
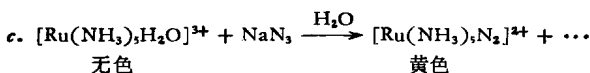
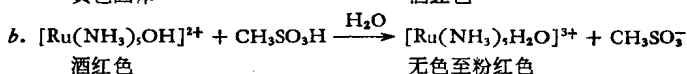
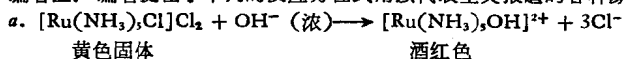
D. 五氨(氮)合钌(II)的盐 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$)



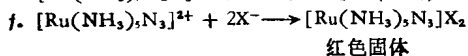
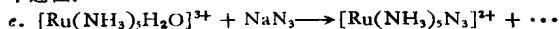
操作手续

将氯化一氯五氨合钌(III)(1.0 克, 3.4 毫克分子)在 25 毫升水中的悬浮液加热至 60°C. 逐滴加入浓氨水, 并将温度保持在 60°C, 直到所有的黄色络合物溶解并生成一种酒红色的溶液. 将这溶液放在冰浴中冷却; 然后在猛烈搅拌下向冰冷的溶液中滴加

1) 编者注: 编者提出了下列的反应方程式用以代表上文报道的各种颜色变化:



■ 警戒 在步骤 c 中如果叠氮基配位了而没有发生氧化还原反应, 则得到的红色叠氮络合物是有危险性的爆炸物. 下面的反应方程式 e 和 f 代表了这个过程:



甲基磺酸直到 pH 为 2。溶液变成无色或浅粉红色¹⁾。

向溶液中加入 5 克叠氮化钠 (77 毫克分子)。

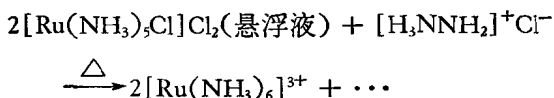
■**注意事项** 叠氮化钠和一水五氨合钌 (III) 盐之间的反应可能沉淀出一种红色固体, 据信其中含有 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$ 。这个红色化合物是一种猛烈的和莫测的爆炸物, 这个反应须在一座良好的通风橱中进行, 在溶液还没有变成黄色以前不要加入沉淀剂。如果发现在反应混合物中有任何红色固体, 不应将它分离出来, 但应令混合物静置直到它发生分解作用变成 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ 为止。

溶液变成橙红色, 并有气体放出。加入甲基磺酸使 pH 保持为 2—3。使溶液静置, 同时加入甲基磺酸使 pH 保持为 2—3, 直到溶液变成黄色。加入固体氯化钠直到 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ 完全沉淀。过滤将粗制产物分离, 用酒精和丙酮洗涤, 并风干。用如下方法重结晶: 将它溶于水中, 溶液过滤, 并加入固体氯化钠使产物再沉淀。用这个方法进行两次重结晶得到了一种几乎是白色 (极浅的黄色) 的产物。其他的盐是这样制备的: 将纯制的氯化物溶于水中, 加入饱和的滤过的碘化钾或溴化钾溶液、四氟硼酸钠溶液或六氟磷酸铵溶液, 直到要制备的盐完全沉淀。过滤, 将产物收集, 用少量水、乙醇和丙酮洗涤, 然后风干。浅黄色的碘化盐的产量为 0.5 克, 产率为 33%。分析 依 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{I}_2$ 计算: NH_3 , 18.19; N_2 , 5.98; I , 54.27。分析结果: NH_3 , 18.04; N_2 , 5.35; I , 54.05。

用常规微量分析法测定五氨(氮)合钌 (II) 盐中的氮百分含量得到可变的結果。可以用 Kjeldahl 方法来测定氨, 而 N_2 则可以在真空下将化合物干热并测定放出的气体的压力^[2]或用过量铈 (IV) 将化合物分解并测量放出的气体的体积^[8]。

-
- 1) 在向酒红色的 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ 溶液中滴加甲基磺酸的时候, 如果产生了一种绒毛状的白色沉淀, 可以加入冰冷的水使它再溶解。如果产生了一种不溶于水的黄色沉淀, 应加入盐酸 (6M), 将混合物回流 10 分钟, 将沉淀的氯化一氯五氨合钌 (III) 回收, 并重新开始操作手续。

E. 六氨合钌(III)的盐, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3 (\text{X}^- = \text{I}^-, \text{BF}_4^-)$



操 作 手 续

将氯化一氯五氨合钌(III)(0.5克, 1.7毫克分子)制成水(5毫升)悬浮液。在其中加入照脚注规定的方法制备的一盐酸胍¹⁾, 并将混合物缓慢地加热。可以观察到有气体猛烈地放出, 溶液变成几乎是无色的了²⁾。将它冷却至室温, 过滤, 放在冰中冷冻, 并向其中加入碘化钾或四氟硼酸钠的饱和滤过的溶液。过滤将得到的沉淀分离(碘化物是巧克力棕色的), 用乙醇和丙酮洗涤, 然后风干³⁾。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ 的产量为0.7克, 产率70%。分析依 $\text{H}_{18}\text{I}_3\text{N}_6\text{Ru}$ 计算: H, 3.11; I, 65.19; N, 14.39。分析结果: H, 3.42; I, 65.01; N, 15.42。

性 质

五氨(氮)合钌(II)的盐在红外光谱的2100—2169厘米⁻¹区间显有强的敏锐的吸收峰, 这个吸收峰归因于 $\nu_{\text{N-N}}$; 其准确位置决定于相结合的阴离子^[2]。氯化物在紫外光谱的221毫微米处有一个吸收峰, $\epsilon = 1.5 \times 10^4$ 。其他物理性质和化学性质见文献[2]。氨合钌(III)络合物的性质也同样提供在文献[3—7]中。

- 1) 一盐酸胍可以用买来的商品。另外可用如下方法制备: 在搅拌下向充分冷冻的水合胍溶液中滴加浓盐酸直到pH为7(万用试纸测得)。将溶液蒸发到开始结晶并冷却。将分离出来的产物过滤收集。所得到的固体含有较多的结晶水, 但对于制备六氨合钌(III)的盐类来说是完全合用的。
- 2) 复核人发现, 在某些情况中溶液并没有完全变成无色; 在这些情况中允许将少量的黄色沉淀物滤出然后继续进行实验。
- 3) 复核人发现产物可从稀氨水中重结晶。