

无机化合物 合成手册 第二卷

日本化学会 编

化学工业出版社

无机化合物

合成手册 第二卷

中国科学院化学研究所 编

化学工业出版社

0611.6-62

R

37

12.01

无机化合物合成手册

第 二 卷

日本化学会 编

安家驹 陈之川 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书系日本化学会编《新実験化学講座 8 無機化合物の合成Ⅱ》的中译本，全书共三卷，将陆续出版。

手册三卷共收入各种常见及重要无机化合物2151种，分别介绍其化学名称、英文名称、分子式、分子量、物理化学性质、合成及提纯方法、注意事项等。是实验室工作中制备无机化合物必备的工具书。

第二卷包括金属化合物Ⅱ、Ⅲ(见目录)、矾、塔顿式盐型的复盐及有机酸的金属盐等共835种金属盐的合成方法。

原书化合物命名系采用国际命名法，中译本第二卷采用我国习惯命名，如不便译出时仍用国际命名法。在翻译过程中河北工学院马维副教授给译者以有益的帮助。包文源进行了审校。

本手册可供化工、轻工、冶金、石油、地质、医药、环保等部门从事教学、科研、生产及分析化验人员使用。

日本化学会 編

新実験化学講座 8

無機化合物の合成Ⅱ

丸善株式会社(東京・1977)

无机化合物合成手册

第 二 卷

安家驹 陈之川 译

责任编辑：孙绥中

封面设计：任 辉

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

人民交通出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168¹/₃₂ 印张21字数560千字印数1—6,170

1986年3月北京第1版 1986年3月北京第1次印刷

统一书号15063·3726定价5.10元

第二卷 目 录

6.金属化合物 II	1
6.1 锂盐	1
参考文献	7
6.2 钠盐	8
参考文献	59
6.3 钾盐	65
参考文献	99
6.4 铵及其盐	101
参考文献	125
6.5 铷盐	126
6.6 铯盐	127
参考文献	131
6.7 铍盐	131
参考文献	136
6.8 镁盐	137
参考文献	152
6.9 钙盐	153
参考文献	174
6.10 锶盐	177
参考文献	185
6.11 钡盐	185
参考文献	197
6.12 铝盐	198
参考文献	206
6.13 镓盐	207
参考文献	214
6.14 铟盐	215

参考文献	220
6.15 铊盐	221
参考文献	224
6.16 锡盐	225
参考文献	231
6.17 铅盐	232
参考文献	237
6.18 铋盐	238
参考文献	243
6.19 铊盐	244
参考文献	250
7.金属化合物 III	251
7.1 稀土元素盐	251
参考文献	269
7.2 锕系化合物	271
参考文献	353
7.3 钛盐	362
参考文献	376
7.4 锆盐	377
参考文献	381
7.5 铪盐	382
参考文献	383
7.6 钒盐	383
参考文献	395
7.7 铌盐	396
参考文献	402
7.8 钽盐	402
参考文献	406
7.9 铬盐	406
参考文献	428
7.10 钨盐	429
参考文献	440
7.11 钨盐	441

参考文献	448
7.12 锰盐	449
参考文献	459
7.13 锡盐	460
7.14 铈盐	461
参考文献	465
7.15 铁盐	465
参考文献	479
7.16 钴盐	480
参考文献	485
7.17 镍盐	486
参考文献	494
7.18 钨盐	495
参考文献	499
7.19 铈盐	500
参考文献	502
7.20 钼盐	503
参考文献	504
7.21 钽盐	504
参考文献	506
7.22 铷盐	506
参考文献	507
7.23 铂盐	507
参考文献	510
7.24 铜盐	511
参考文献	522
7.25 银盐	523
参考文献	532
7.26 金盐	533
参考文献	535
7.27 锌盐	535
参考文献	541
7.28 镉盐	541

参考文献	545
7.29 汞盐	545
参考文献	554
8.金属化合物IV	555
8.1 矾	555
参考文献	568
8.2 塔顿氏盐型的复盐	568
参考文献	571
9.金属化合物V	572
9.1 乙酸盐	572
参考文献	595
9.2 苯(甲)酸盐	597
参考文献	599
9.3 水杨酸盐	600
9.4 草酸盐	600
参考文献	605
9.5 酒石酸盐	605
参考文献	609
9.6 柠檬酸盐	609
参考文献	611
9.7 乙基(换)硫酸盐	611
参考文献	612
第二卷 化合物一览表	613
索引说明	628
一、中文索引	629
二、分子式索引	648

6. 金属化合物Ⅱ

6.1 锂 盐

【473】 氟化锂 (lithium fluoride) $\text{LiF} = 25.94$

市售品有一级试剂。

制法^[1, 2] 在铂皿中将纯碳酸锂溶于40%的氢氟酸中，加热使溶液蒸发。然后强热，趁热用铂棒磨碎可制得氟化锂。制造单晶体等用的高纯度氟化锂，可按下述方法制取。

将硫化铵加入硝酸锂或氯化锂与氟化铵的水溶液中，使铁和重金属离子成硫化物除去，再加入草酸铵以除去钙离子。加酸使溶液呈酸性，然后经再结晶除去其它杂质。将这样精制过的锂盐1kg溶于3l蒸馏水中，再加20%的氨水数毫升，使pH值为7~7.5，再加200ml的40%氟化铵溶液。放置2~3小时后，过滤。接着将精制的氟化铵400g溶于1.5l的蒸馏水中，加入100ml 25%氨水后，再加200ml硝酸锂溶液，混合后经2~3小时过滤。将此阶段制得的两种溶液混合，使氟化铵稍稍过量，1小时后进行过滤，用水洗涤沉淀，直到检测不出硝酸根离子为止。如果在120℃~150℃干燥5~6小时，即可制得160g高纯度的氟化锂。由于在空气中575℃以上时分解，生成氧化锂，故应在导入氟化氢的同时，将得到的非晶质氟化锂熔融，如果冷却，即可得到中性氟化锂晶体。此外，可用区域熔融法^[3]和蒸馏法^[4]制取氟化锂。

性质 氟化锂为白色粉末（晶体结构为NaCl型）。比重2.64，熔点842℃，沸点1676℃。于1100℃~1200℃挥发。难溶于水，18℃时在100g水中的溶解度为0.27g(18℃)。不溶于乙醇，可溶于酸类。在氢氟酸中溶解生成 LiHF_2 ，遇氢氧化锂水

溶液即生成 $\text{LiOH} \cdot \text{LiF}$ 。

【474】 氯化锂 (lithium Chloride) $\text{LiCl} = 42.39$

市售的特级试剂是含无水氯化锂99.0%以上的粉末，除含有少量水分外，还含有微量的碱金属和碱土金属的盐。此外，还有用于氨基酸自动分析仪的特级试剂出售。氯化锂有显著的吸湿性，保存时要注意。

将碳酸锂溶于盐酸中，蒸干，可得白色粉末状氯化锂。为了制得特别纯的无水氯化锂，必需将市售品进行精制。

精制法 (1)经碳酸盐进行精制；(2)使氯化锂沉淀后转化成氯化锂；(3)用离子交换树脂进行精制。常用(1)、(3)的方法。(1)法是将市售氯化锂加热融解，在通入空气的同时，加热30分钟，再制成40% (重量) 水溶液，加热熟化，放置一周后过滤。滤液用盐酸中和，再加入氨水使呈弱碱性，加热使之沸腾，在搅拌下，徐徐加入相当于氯化锂3~4% (重量) 的草酸铵，及碳酸铵的等当量混合液，放置一周后过滤。将碳酸锂沉淀滤出后，加入盐酸，使氯化锂再生。加入相当于氯化锂25% (重量) 的氯化铵，于蒸发皿中在搅拌下加热至干，粉碎后，在铂皿中熔融，在通入用高氯酸镁干燥过的氯化氢气的同时倒入氧化铝坩埚中，于干燥器中放冷，再放入从干燥箱中取出的瓶子中保存。由于用(3)的方法简单，迅速，适于处理大量试样。除去阳离子时，可用容量为100ml的IR-120氢型离子交换树脂^①，除去阴离子时，可用容量为100ml的IRA-400氯离子型交换树脂。将氯化锂溶于25% (摩尔) 甲醇-水混合溶液中制成氯离子浓度在1M以下的原液，也可用25% (体积) 甲醇的0.5M盐酸作为洗提液，可在室温下操作，此种方法能够除去难以除去的钙离子和70%硫酸根离子。

性质 氯化锂为潮解性白色粉末(晶型构造属氯化钠型)。比重2.07，熔点614℃，沸点1357℃。在100g水中的溶解度为：67g

① Amberlite——离子交换树脂商品名，为美国Rohm and Haas公司制——译注。

(0℃), 127.5g(100℃)。可溶于乙醇、丙酮、吡啶等有机溶剂中。已知有一水合物、二水合物、三水合物、五水合物。在常温只能制得一水合物和二水合物, 在空气中于高温下可水解。用石蕊试纸检验水溶液呈中性或微碱性反应。

氯化锂-氯化钾共晶的制造 氯化锂-氯化钾共晶混合物是熔盐中最常使用的助熔剂。熔盐浴的调制可使用 Laitinen〔7〕等的方法, 也可使用下面的方法〔5〕: 准确称取用(1)法精制的固体氯化锂45g, 放入铂皿中, 加入化学计量的氯化钙与25% (重量) 氯化铵混合粉末, 加热熔融, 进一步向浴中导入干燥的氯化氢, 同时在赤热下加热40分钟。将熔盐在550℃时移入其他容器, 短时间抽真空后, 往熔盐中导入氯化氢30分钟, 使达到所规定的温度。用氩气置换氯化氢气体, 抽真空约20分钟, 为了进一步除去残余的氯化氢。再用氩气吹净30分钟。

【475】 溴化锂 (lithium bromide) $\text{LiBr} = 86.85$

市售品有无水溴化锂一级试剂。

制法〔8、9〕 将纯碳酸锂溶解在氢溴酸中, 蒸干即制得溴化锂。如需要特别纯净的溴化锂时, 可进行再结晶, 重复操作7~8次, 能除去大部分杂质。将氢溴酸加入此溶液中, 使溴化锂沉淀。在烧瓶中加热可除去过剩的酸, 为防止分解可同时通入氮气。然后, 在氮气氛中, 用蒸馏水反复进行再结晶4~5次, 最后在铂容器内于氮气氛中在160℃以上保持七天, 或者抽真空使温度慢慢升高, 于350℃保持四天以上。将这样精制的溴化锂封入玻璃管中。用作熔盐浴的场合, 可用边导入溴化氢气体边使其熔融的方法。关于用离子交换树脂的精制方法可参见〔474〕精制氯化锂的方法。

性质 溴化锂为有潮解性的白色粉末 (立方晶系)。比重3.464, 熔点547℃^①, 沸点1265℃。可溶于乙醚、乙醇、戊醇等。在100g水中的溶解度为: 142.7g(0℃), 243.6g(82℃)。有一水合物、二水合物、三水合物, 在常温时为二水合物, 160℃

① 溶液性质用pH计测不出来, 又混入钾等不溶物质。

以上时变为无水物。水溶液用石蕊试纸检验呈中性或微碱性反应。

【476】 碘化锂 (lithium iodide) $\text{LiI} = 133.85$

市售品工业用(催化剂等) LiI 为 $\text{LiI}(3-\alpha)\text{H}_2\text{O}$, 大致相当于三水合物, 用滚筒将其辗成片者为白色板状结晶。原料锂难于提纯, 纯度大致是99%, 但通常使用也足够了。如果需要高纯度的产品, 可用从其水溶液中析出三水合物的方法, 但是浓缩时浓度不能高于68%, 母液可用离心分离器分离。

制法 普通的碘化锂是将碳酸锂及水(按三水合物计算过量10~15%的水)投入烧瓶中, 慢慢通入碘化氢气体来制取的。烧瓶在冷却槽中充分冷却。由于产生大量二氧化碳, 故宜用稍大些的烧瓶。用玻璃棒沾取溶液通过 pH 试纸检验溶液的 pH 值^①, 来判断反应进行的程度。如碳酸锂为纯品时, 全部溶解即为终点。由于反应达到终点时, 即变成酸性, 故反应后可重新加入少量碳酸锂进行中和。过滤后用装有冷凝器的蒸馏烧瓶进行浓缩, 蒸馏出一定水量后, 浓缩液放入蒸发皿中(事先涂硅酮油, 然后用布充分擦干净)放在干燥器中冷却。可制得白色结晶, 较稳定。可以在惰性气体中浓缩成无水物。

性质 无水碘化锂是无色结晶粉末, 吸湿性强, 吸潮而分解。溶于水、乙醇, 在水溶液中可生成三水合物 $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 但三水合物在 70.5°C 时溶于结晶水, 在 $75^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ 时溶解度急剧变化, 可析出二水物 $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 80°C 以上直到 120°C , 失去两个结晶水变成一水合物, 在 300°C 成为无水物。无水物为立方晶系, 比重4.061 (25°C), 熔点 446°C , 沸点 1190°C 。

【477】 次氯酸锂 (lithium hypochlorite) $\text{LiClO} = 58.39$

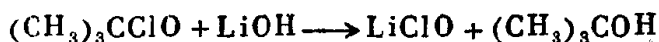
已知有一水合物和无水合物, 无市售品。

将氯气通入氢氧化锂水溶液中使之结晶, 或用次氯酸钙与硫酸锂进行复分解也可制得, 但一般可用下面的方法制取。

制法^[10] 一水合物的制法



① 溶液性质用 pH 计测不出来, 又混入钾等不溶物质。



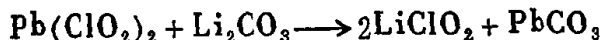
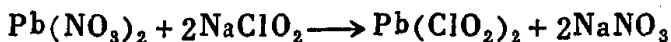
将特-丁醇 50g 溶于 1.8l 次氯酸钠水溶液中，在室温下边搅拌，边将 12M 盐酸 110ml 在 20 分钟左右滴入。把浮在上面的黄色、油状次氯酸酯用分液漏斗分离。由于这种次氯酸酯是挥发性的，具有强烈刺激臭味，故操作要在通风橱中进行。将一水合氢氧化锂 17.6g 和 100ml 水加入到 43.4g 的次氯酸酯中，搅拌后静置。将上层特-丁醇分离回收，使水溶液在 40℃ 下真空蒸发，可制得次氯酸锂。

性质 一水合次氯酸锂 $\text{LiClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为有吸湿性的白色结晶。远比钠盐稳定。

将一水合物在室温下真空干燥可得无水物。注意保存在密闭、黑暗而凉爽的场所。美国的马奇逊公司的产品约含次氯酸锂 30%。

【478】亚氯酸锂 (lithium chlorite) $\text{LiClO}_2 = 74.39$

制法 1^[1, 2] 将市售的 1M 亚氯酸钠水溶液 1l 在搅拌下徐徐加入 0.5M 1.2l 硝酸铅水溶液中，使难溶的亚氯酸铅沉淀。亚氯酸铅是黄色或绿色的结晶，因为均有爆炸性，所以不能处理 1~2g 以上的制品。用纯水倾析数次之后进行过滤。另外，准备 0.18M 碳酸锂 2l，在搅拌下徐徐加入亚氯酸铅进行复分解反应时，则沉淀出难溶的碳酸铅，制得亚氯酸锂的稀溶液。



如果将此溶液在 50℃ 下真空蒸发，就可制得一水合物。将一水合物进行再结晶则可制得纯度高的亚氯酸钾结晶。

制法 2^[13] 将双氧水（化学计量的两倍）与二氧化氯水溶液在 2℃ 下加入到碳酸氢锂、碳酸锂、氢氧化锂等的溶液中，将溶液在避光下于 2℃ 静置 5 小时。随着碱性的增加，有大量的亚氯

晶，稳定。

【479】 硫酸锂 (lithium sulfate) $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 109.94$

市售试剂均为一水合物，特级品纯度为99.0%，含有微量钠、钙的氯化物。

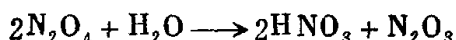
制法^[14] 由碳酸锂和硫酸制取。从碳酸锂和硫酸水溶液中蒸出水分，使用所得的硫酸锂在水中再结晶。根据高温显微镜观察（真空状态），从75℃开始脱水，到110℃脱水结束。如根据差热分析观察，在100℃就（开始脱水。

性质 碳酸盐。无色单斜系结晶。比重2.06（20℃），在100g水中的溶解度34.6g（20℃），29.5g（100℃）

【480】 硝酸锂 (lithium nitrate) $\text{LiNO}_3 = 68.95$

市售特级试剂纯度为99.0%，含有微量钠和钙的氯化物及硫酸盐。

制法^[15] 由液体四氧化二氮与干燥过的碳酸锂制取时，反应极慢，但如加少量水时反应速度就会加快。而在0~20℃时即使添加近20%的水（按碳酸锂计），为使反应完毕也需要96小时。



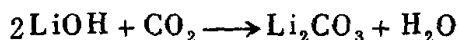
精制法^[16] 用高纯度的碳酸铵可一次将硝酸锂转化为碳酸锂，得到的碳酸锂用蒸馏水洗涤两次，用蒸馏过的硝酸再转化成硝酸锂。从如此制得的硝酸锂溶液中可分离出极美丽的结晶。结晶抽吸干燥后，在表面皿中延展成薄层，放入干燥器中。从干燥器取出用搅拌器搅拌，再送回干燥器中的表面皿上循环操作数次，将如此精制的硝酸锂在150℃下放置数小时干燥后，放入干燥器中保存，或者在使用前于140℃下于氮气流中干燥两小时。

性质 硝酸锂为无色三方晶系结晶，比重2.37，熔点261℃。600℃分解。在100g水中的溶解度为53.4g（0℃），194g（70℃）。从水溶液中可制得三水合物 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

【481】 碳酸锂 (lithium carbonate) $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 73.89$

市售特级试剂纯度为99%，含有微量的氯化钠和氯化钙及碱土金属的盐类。

制法^[17] 使氢氧化锂与二氧化碳反应，就可制得高纯度的碳酸锂。



也可以由硫酸锂与碳酸钠反应制取，但由于碳酸锂同时较易溶于其它盐的溶液中，故收率为75%。这样制取的碳酸锂中还含有少量的硫酸锂。

精制法^[18] 碳酸锂的精制法是利用碳酸锂在水中的溶解度在高温下反而低于其它杂质的特点。在室温下将碳酸锂 25g 溶于 2l 水中，此操作在搅拌器搅拌下进行，约需30分钟。滤掉不溶物质，将滤液徐徐加热到接近沸点，要经常激烈搅拌使碳酸锂不致于粘附在烧杯壁上。沉淀完毕后，再次把加热的混合物用玻璃过滤器过滤，再用沸水洗碳酸锂 2~3 次，于 110℃ 下干燥。收率约40%。将第二次的滤液冷却后，再用碳酸锂饱和，重复上面同样的操作，可制得与第一次几乎相同纯度的碳酸锂。这样使收率增加很多。

性质 碳酸锂为无色粉末或单斜晶系结晶。比重 2.11¹ (17.5℃)，熔点 618℃。在高温时分解。在水中的溶解度为 1.54g (0℃)，1.33g (20℃)，0.72g (100℃)。

参 考 文 献

- [1] Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S.185.
- [2] I. Angelov, V.S. Nechaeva, Tr. Vses. Nauchno-Issled. Inst. Khim. Reakl., №23, 14~18(1959).
- [3] A.J. Singh, R.G.Ross, R.E. Thoma, U.S.A.E.C., ORNL-3658 (1965).
- [4] R.G.Ross, R. E.Thoma, J.Appl. Phys., 36, 1367(1965).
- [5] 西朋太，一瀬光之尉，電気化学，32, 155(1964).
- [6] 遠山一郎，中村富三，上田孝，藏本弥作，辻谷常次，工化，65, 347(1962).

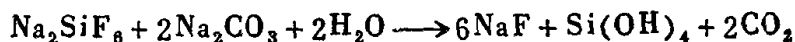
- [7] H.A.Laitinen, W.S. Ferguson, R. A. Osteryoung, J Electrochem. Soc., 104, 516(1957).
- [8] J.L.Livingston, R.Morgan, O.M. Lammert, J,Am. Chem. Soc., 46, 1118(1924).
- [9] I.S. Yaffe, E.R. Van Artsdalen, J.Phys.Chem.,60,1125(1956).
- [10] H.L.Robson, U.S.Pat., 2.443, 168, 8-6-1948.
- [11] 浜野有弘, 松石康正, 中森一誠, 九大工学集報, 39,87(1966).
- [12] J.W.Mellor, "The Comprehensive Treatise on Inorganic Theoretical Chemistry", Vol.II. Supplement I,p.573 Longmans, Green and Co., London(1965).
- [13] C.B.Riolo, Ann, Chem.(Rome), 44, 190(1954).
- [14] E.Kordes, G.ziegler, H.Proeger, Z.Elektrochem., 58, 168(1954).
- [15] J.D. Archambault, H.H.Sisler,G.E.Ryschkewitsch,J.Inorg. Nucl. Chem., 17, 130(1961).
- [16] E.O. Holmes, Jr., E.O'Connell, F. Hankard, J. Am. Chem. Soc., 73, 2885(1951).
- [17] J.W. Mellor, ed., "Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. II, Supplement II, P.250, Longmans, Green and Co., London (1961).
- [18] "Inorg.Synth.", Vol I, P.1.

6.2 钠 盐

【482】 氟化钠 (sodium fluoride) $\text{NaF} = 41.99$

一般市售的试剂纯度在98.0%以上。纯度极高的氟化钠,可做氟的标准试剂使用。工业用氟化钠由氟硅酸钠做原料制取,而高纯度氟化钠则是用碳酸氢钠中和氟氢酸来制取。

制法^[1] 将水50g和氟硅酸钠 45g 放入烧杯中,加热到80℃,在搅拌下慢慢加入碳酸钠50.7g。接着加入49% NaOH 水溶液39g,加热到95℃以上。生成的沉淀经脱水过滤,用水充分洗涤后干燥。按此法制得氟化钠纯度为99.0%。收量58g。也可用碳酸氢钠代替碳酸钠。

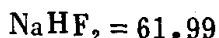


制法2 为制取高纯度氟化钠，取50g46%的氢氟酸放入聚乙烯烧杯中，用42g水稀释，使浓度为25%，往其中加入约96g碳酸氢钠进行中和。生成的沉淀经脱水，再用水充分洗涤后干燥。也可用碳酸钠、氢氧化钠代替碳酸氢钠进行中和收量45g。

为制备极纯品，可用高纯度的氢氟酸及碳酸氢钠进行中和，至弱酸性即达终点，在550℃~650℃下干燥即可。

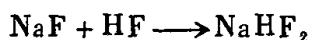
性质 氟化钠为无色结晶，熔点993℃，沸点1704℃，在100ml水中的溶解度为4.0g(15℃)，5.0g(100℃)。不溶于乙醇。因水溶液部分水解，故呈碱性。饱和溶液pH值为7.4。

【483】 氟化氢钠 (sodium hydrogenfluoride)



市售品俗称酸性氟化碱，用于金属表面处理和和在实验室中做为制取氟化氢的原料。一般市售的氟化氢钠，多是在热法生产磷肥时从其废气 HF 中做为回收副产品而制取的。市售品的品位在90%以上，但对热的稳定性不如用氢氟酸中和法制取的氟氢化钠。而且杂质中多含氟硅酸钠和氟化钠。

制法1 由氟化氢或氢氟酸与氟化钠作用制取



制法2 将特级试剂氢氟酸 (HF46%) 380g 放入聚乙烯烧杯中，加纯水120g稀释，外部用水冷却，在搅拌下慢慢加入特级碳酸钠210g (反应结束时，加入比最初计算量稍过量的氢氟酸即可)。冷却到室温，用聚乙烯漏斗过滤，制得的结晶放入铂皿中或氟树脂烧杯中，在低于70℃下进行干燥。收量265g (纯度99.1%)。制取高纯度的氟化氢钠时需要注意：(1)当反应结束时反应系统内应存在比化学计量过量的氢氟酸；(2)不能在高于70℃的温度下进行干燥 (尽量以低温为宜)。

性质 氟化氢钠为无色的粉末结晶。在100ml水中的溶解度为3.25g(20℃)，7.50g(90℃)。在160~180℃左右时几乎完全分解为氢氟酸和氟化钠。

注意 如果吸入氟化氢钠会强烈地刺激鼻粘膜，粘在皮肤上