

THERALD MOELLER 主編

无机合成

第五卷

科学出版社



无 机 合 成

第 五 卷

THERALD MOELLER 主編

申 泮 文 譯

科 学 出 版 社

1 9 6 3

Editor-in-Chief Therald Moeller
INORGANIC SYNTHESSES VOL. V
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, London
1957

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五卷譯出的。“无机合成”的主要目的是提供每个合成方法的要点,使具有一般經驗的化学工作者在第一次試驗时便能得到成功。本卷依照門捷列夫周期系的族次一共介紹了 62 个合成实验方法。在每个合成法之前对合成物作了概括的介紹,之后又叙述了合成物的性質及保存的方法等,可以指导使用本合成方法的人。本书适于化学、化工工作者参考,也可作为大学化学系、化工系无机专业的参考书。

无 机 合 成 第 五 卷

Therald Moeller 主編

申 泮 文 譯

*

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

*

1963 年 12 月第 一 版	书号: 2928 字数: 186,000
1963 年 12 月第一次印刷	开本: 850×1168 1/32
(数) 0001—3,800	印张: 7 1/4

定价: 1.20 元

原 序

《无机合成》前面几卷所受到的热烈欢迎和对它们所表示的持续的兴趣鼓舞了编辑委员会把这部丛书继续编下去而完成本卷。由于发表的基础研究工作结果的日益增多、在高等学校教学中的高度重视以及新工业过程的发展，反映出对无机化学方面的注意正在迅速地增长，因而明显地指出制定有采用价值的、精确的与经过核实的无机物质的制备方法是有其必要性的。我们希望在本书中所包括的材料不仅有助于解决专门问题，而且将能促进人们对于无机领域中其他问题的兴趣和研究工作。

我们继续贯彻了使每个合成至少在一个独立的实验室中进行仔细复核的方针。这样就提供一个方法来确定每个操作手续的准确性和正确性，同时也常常把复核人的发现结合起来而增进了每个操作手续的实用性。每个合成在复核后都经过编辑加工，并在出版之前都经过提出人与复核人同意最后定稿。本卷中的许多合成方法有的是来自工业实验室，有的是在工业实验室中被复核的，这就指出本卷中的材料无论在技术方面和在基础理论方面都是有意义的。编辑委员会特别高兴地指出许多合成方法的稿件是从海外投来。

依照前几卷的惯例，第五卷中的章次是按照门捷列夫周期分类而组编的，同时又进一步地划分为A族和B族。在适宜的位置安排了几篇简单综述性的文章，借以扩大所处理的范围。命名法的系统和第二卷至第四卷中的命名系统是一致的。本卷中广泛地交错引用了以前诸卷中的文献，物名索引和化学式索引是全部五卷的综合索引。

本丛书的第六卷已开始接受投稿。全部稿件请寄给哈佛大学的 Eugene G. Rochow 教授，他是第六卷的主编。所有这些稿件都

应复写三份，并应尽可能地遵照以前諸卷中的格式。每篇稿件都应依順序地包括一段簡短的引言，綜述已报导过的合成方法，一段用現在时被动态編写的詳細操作手續，一段关于重要物理性質和化学性質的簡述，和精确地收列适当的参考文献并列出文献著者的姓名。如果分析方法特殊，則应单独地作为一节列在操作手續之后。在所有的可能情况下，产率和分析結果的数据都是重要的。

編輯委员会十分愉快地宣布 Linde 空气产品公司的 Eugene O. Brimm 博士、Argonne 国家实验室的 Joseph J. Katz 博士和伦敦皇家学院的 Geoffrey Wilkinson 教授已被选为編輯委员会的成員。

編者愿再度地提請注意，即《无机合成》是一种期刊性的出版物，引用本丛书任何一卷中的文献时，应该包括該篇文章原著者的姓名，而不要引列主編的姓名。

主編对于在編輯委员会和顧問委员会中的合作者在准备第五卷中所提供的协助和建議表示十分感謝。Janet D. Scott 女士在处理全部的命名法和索引中的問題是特別有帮助的。主編也对 Marie C. Hall 夫人在准备稿件方面所給予的协助和 Valentine D. Galasyn 先生在編輯稿件和复核工作所給予的宝贵协助 都表示感謝。

如果本卷或其他諸卷《无机合成》的讀者和使用人指出任何錯誤和遺漏之处，編者将表示十分感謝。

Therald Moeller

目 录

原序	iii
----	-----

第 一 章 (IA 族)

1. 一水合氫过氧化鋰、过氧化鋰和氧化鋰	1
2. 鈉分散液	6
3. 氫化鈉	9

第 二 章 (IB 族)

4. 二氯(二-2-吡啶胺)合二价銅和氯化双(二-2-吡啶胺)合二价銅	13
5. 二碘合亚銅酸双(乙二胺)合銅	15
6. 氟化二銀(“次氟”化銀)	17

第 三 章 (IIA 族)

7. 氯化鉍	20
--------	----

第 四 章 (IIIA 族)

8. 三卤化硼-胺的配位化合物	24
A. 三氟化硼-三甲基胺	24
B. 三氯化硼-三甲基胺	25
9. 正硼酸乙酯	27

第 五 章 (IIIB 族)

10. 用鈉汞齐分离含鈺、鎢和鐳的材料	30
A. 一般的操作手續	31
B. 鈺和鎢的分离	32
11. 錒系元素的无水硝酸盐	34

第 六 章 (IVA 族)

12. 氰	39
13. 脲基甲酰肼(1-氨基二脒脲)	43
A. 脲甲酸烷基酯	43
B. 脲基甲酰肼	44
14. 脲唑(三氮茂间二酮)	46
A. 自脲甲酸甲酯制备脲唑	47
B. 自脲甲酸乙酯制备脲唑	47
15. 二氧化硅凝胶(更正)	49
16. 有机硅亚胺化合物	49
A. 六甲基二硅亚胺	50
B. N-甲基六甲基二硅亚胺	52
C. 三甲基(苯胺基)代硅烷	53
D. 六甲基环三硅亚胺与八甲基环四硅亚胺	54
17. 锍有机化合物	57
18. 四苯基锍烷	62
19. 六苯基二锍烷	63
20. 二苯基锍烷	65
21. 三苯基一溴代锍烷与三苯基锍烷	67

第 七 章 (IVB 族)

22. 从钛铁矿提取二氧化钛	69
A. 矿物的分解	69
B. 铁的分 离	70
C. 二氧化钛的回收	71
23. 二硫化钛	72

第 八 章 (VA 族)

24. 四氧化二氮	76
25. 1,1,1-三取代的盐酸联氨	80
A. 氯胺的发生器	80
B. 1,1,1-三甲基盐酸联氨	82
C. 1,1,1-三乙基盐酸联氨	82

26. 三氟化磷	83
27. 一水合四磷酸六胍	85
A. 四偏磷酸鈉的提純	86
B. 四偏磷酸鈉水解為四磷酸鈉	86
C. 四磷酸六胍的沉淀	87
28. 一硫代磷酸鈉	89

第 九 章 (VB 族)

29. 1,3-二酮金屬衍生物的制备	92
30. 氧基(乙酰丙酮)合四价鈳[双(2,4-戊二酮)氧基四价鈳]	99
A. 將五氧化二鈳預先還原成 VO^{+2} 離子的制备法	100
B. 從五氧化二鈳直接制备	101

第 十 章 (VIA 族)

31. N-亞硝基脲氨-N-磺酸的鹽(二亞硝基亞硫酸鹽)	103
A. N-亞硝基脲氨-N-磺酸鉀	104
B. N-亞硝基脲氨-N-磺酸鈉	105
C. 借復分解反應合成 N-亞硝基脲氨-N-磺酸鹽	106
32. 脲氨-O-磺酸	108
33. 四氯化碲	110

第 十 一 章 (VIB 族)

34. 三碘化鉻	113
35. 乙酰丙酮合三价鉻[三(2,4-戊二酮)合三价鉻]	115
36. 一水五氨合三价鉻鹽與一酸基五氨合三价鉻鹽	116
A. 硝酸銨一水五氨合三价鉻	117
B. 硝酸一硝基五氨合三价鉻	118
C. 硝酸一硝基五氨合三价鉻	118
D. 溴化一溴五氨合三价鉻	119
37. 六羧合鎢	120
38. 九氯合二鎢(三价)酸鉀[九氯二鎢(III)酸鉀]	123
39. 四氯化鈷	126
40. 三氯化鈷	128
41. 氯化鈷酰(二氯二氧化鈷)	131

42. 四水合正磷酸氫鈷酰(四水合二氧基正磷酸氫鈷)	132
----------------------------------	-----

第十二章 (VIIA 族)

43. 无水的金属氯化物	135
44. 一价氯的化合物	138
A. 氧化一价氯(一氧化二氯)	138
B. 一氧化二氯在四氯化碳中的溶液	139
C. 次氯酸	141
D. 次氯酸钙	142
45. 不含“载体”的碘-131 活度的提纯	146
46. 多卤素络盐	147
47. 典型的多卤素络盐	155
A. 二氯一碘化四甲基铵(二氯合一价碘酸四甲基铵)	155
B. 四氯一碘化四丁基铵(四氯合三价碘酸四丁基铵)	155
C. 二溴合一价溴酸四丁基铵(三溴化四丁基铵)	156

第十三章 (VIII 族)

48. 二水合氯化亚铁	157
49. 十八水合硫酸高钴	159
50. 二氯(二-2-吡啶胺)合二价钴	161
51. 氯化一亚硝基五氨合二价钴, 黑色化合物与氯化一亚硝基五 氨合三价钴, 粉红色化合物(更正)	162
52. 四水合(乙二胺四乙酸)合三价钴酸铵	163
53. 乙酰丙酮合三价钴[三(2,4-戊二酮)合三价钴]	165
54. 八羧基合二钴	167
55. 四羧基氢化钴(羧基钴)	169
A. 从六吡啶合二价钴的盐制备四羧基氢化钴	169
B. 从吡啶盐制备四羧基氢化钴	170
56. 镍粉	172
57. 六氰合二(一价)镍酸钾	174
58. 仲高碘酸(四价)镍钠和仲高碘酸(四价)镍钾	177
A. 一水合仲高碘酸(四价)镍钠	177
B. 半水合仲高碘酸(四价)镍钾	178
59. 六溴合四价钴酸铵	179

60. 六氯合四价鉨酸鉨	181
61. 氯化亚鉨	183
62. 四氯(二乙烯)合二亚鉨[二氯(乙烯)合亚鉨二聚物]	185
物名索引	190
化学式索引	212

第一章 (IA 族)

另請參閱：用鈉汞齊分離含鈹、鎢和鎳的物質，合成 10

一硫代磷酸鈉，合成 28

九氟合二(三價)鎢酸三鈉，合成 38

無水的金屬氯化物，合成 43

多鹵素絡鹽，合成 46

鎳粉，合成 56

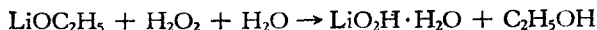
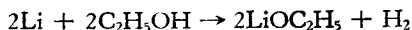
六氟合二(一價)鎳酸鉀，合成 57

仲高碘酸鎳(IV)鉀和仲高碘酸鎳(IV)鈉，合成 58

1. 一水合氫过氧化鋰、过氧化鋰和氧化鋰

水合的氫过氧化鋰是 de Forcrand^[1] 首先制得的，他用过氧化氫處理氫氧化鋰的乙醇溶液而制得了這個化合物。這個化合物的化學式被確定為 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。曾有人報導將此方法改進後制得了產物 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 0.79\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2.31\text{H}_2\text{O}$ ，將它放置在裝五氧化二磷的真空干燥器中即失去过氧化氫而產生一個新相 $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[2]。在同樣條件下除去水而產生氫过氧化鋰也曾被人報導過^[3]，不過，近來發現原始的化合物實際上是一水合氫过氧化鋰。而在裝有五氧化二磷的干燥器中的分解產物是过氧化鋰^[4]。在原始的反应混合物中加入一種高級醇或胺也可以同樣地達到分解為过氧化鋰，借蒸餾除去水，就可以從剩余的有機溶液中分離出產物^[5]。這個过氧化物的熱分解得到氧化鋰。下述的操作手續包括了在乙醇溶液中中和在水溶液中製備氫过氧化鋰的二個方法，隨後將它轉化為过氧化鋰和氧化鋰。

A. 一水合氫过氧化鋰



提出人: ALVIN J. COHEN¹⁾

复核人: C. G. SCHULTZ²⁾ 和 JOHN F. SUTTLE²⁾

操作手續

注意事項: 乙醇和浓过氧化氫的混合物具有潛在的爆炸性。應該避免使用浓度超过 35% 的过氧化氫,所有的滤液应保持冷冻并立即用水稀释。

所有的下列操作都是在室温下在一个干燥箱中进行的,最好干燥箱中含有氫或其他惰性气体以排除二氧化碳。将 2 克純鋰(約 0.3 克分子),最好是带状鋰,加入到装在一隻 600 毫升烧杯中的 250 毫升无水乙醇中³⁾。将所得的乙醇鋰悬浮液猛烈地攪拌,并用 25 毫升 30% 过氧化氫处理,使此物系靜置 1 小时并不时地加以攪拌,然后通过一隻熔結玻璃砂板过滤坩堝进行吸滤。每次 25 毫升,用冷的无水乙醇洗滌产物两次,借空吸作用加以干燥,并儲存在一隻塞紧的瓶子中。應該不时地检查瓶中因分解而产生的压力。产量为 9.4 克(根据所用鋰計算为 56%)。

分 析

鋰(报告为氧化鋰)是如下測定的:在样品中加入水和痕量的鉑黑,煮沸直到过氧化物完全分解,并用标准酸进行滴定。用高錳酸鉀标准溶液直接滴定来測定过氧型的氧。分析 根据 $\text{LiO}_2\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 計算: Li_2O , 25.8; 过氧 O, 27.6。分析結果: Li_2O , 25.4; 过氧 O,

1) U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.

2) University of New Mexico, Albuquerque, N. Mex.

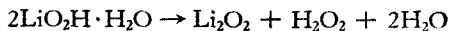
3) 反应时如溶液是冷却了的,可用 95% 的乙醇。

性 质

一水合氫过氧化鋰是一种白色的晶状化合物，属于正斜方晶系($a = 7.92 \text{ \AA}$, $b = 9.52 \text{ \AA}$, $c = 3.20 \text{ \AA}$)^[4]。依单元晶胞中含有四个分子而計算得的密度为 1.60^[4]。測得的密度是 1.69。它会机械地夹带一些額外的水分而得到略高于一水合物的組成^[4]。这个化合物自发地与大气中的二氧化碳作用生成碳酸鋰并釋出氧。在室温下将它放置在密闭系統中时，它会逐渐地分解为一水合氫氧化鋰。

B. 过氧化鋰

操作手續 A



提出人: ALVIN J. COHEN²⁾

复核人: C. G. SCHULTZ³⁾ 和 JOHN F. SUTTLE³⁾

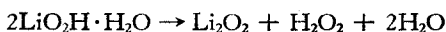
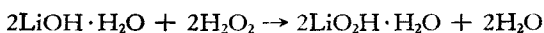
将一水合氫过氧化鋰(A 节)放在一只装有五氧化二磷的真空干燥器中，将压力抽減至 20 毫米。在这些条件下以室温放置 18 日后，这个材料即定量地轉化成 96% (或高些)的过氧化鋰。这个无水的过氧化物可以在冷冻下无限期地保存在一只深色的瓶子中。分析 根据 Li_2O_2 計算: Li_2O , 65.0; 过氧 O, 34.9。分析結果: Li_2O , 64.5; 过氧 O, 34.0

1) 据复核人报告，經長時間地空吸进行干燥时会发生部分分解生成过氧化鋰。

2) U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.

3) University of New Mexico, Albuquerque, N. Mex.

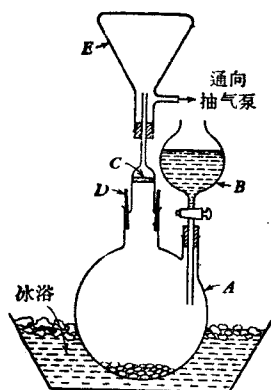
操作手續 B



提出人: STEPHEN E. STEPHANOU¹⁾ 和 JACOB KLEINBERG¹⁾

复核人: E. S. SHANLEY²⁾ 及 JOHN F. SUTTLE³⁾ 和 F. H. KRUSE³⁾

仪器是由一只 500 毫升圓底烧瓶 A (第 1 图) 作成的, 瓶上有一根支管, 其上装了一只 250 毫升分液漏斗 B, 瓶口上装了一只倒置的熔結玻璃砂过滤漏斗 C. 这个过滤



第 1 图 制备过氧化鋰的仪器

漏斗是用生橡膠的 Gooch (古氏) 坩堝承受器 D 固定在瓶口上的, 它的頸則插入于一只倒置的 500 毫升过滤瓶 E 中. 将烧瓶 A 放在冰盐浴中冷却, 并加入 60 克一水合氫氧化鋰 (1.43 克分子). 将此系統关闭, 并开动抽气泵建立略低的真空⁴⁾. 猛烈地搖动此仪器⁵⁾, 同时保持 A 在冰盐浴中, 从滴液漏斗中一滴一滴地加入 250 克 30% 过氧化氢. 加完后, 将分液漏斗的活塞几乎关闭, 在分液漏斗

上装一支装苏打石灰的干燥管, 将全部仪器倒置起来并夹持在铁环台上, 并通过熔結玻璃砂漏斗用吸滤法将固体产物从母液中分离出来. 借空吸将产物尽可能地弄干, 然后迅速地移入于一只装五氧化二磷的真空干燥器中. 使这个干燥器在室温下放置, 每天用真空泵抽空一次持续 1 至 2 个月. 产量约为 26 克 (根据所用一水合氫氧化鋰計算约为 80%) 的 96% 过氧化鋰⁶⁾.

1) University of Kansas, Lawrence, Kans.

2) Buffalo Electro-Chemical Company, Inc. Buffalo, N. Y.

3) University of New Mexico, Albuquerque, N. Mex.

4) 在全部反应过程中保持略低的真空以防止因有氧释出而产生压力.

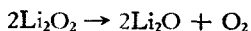
5) 猛烈地搖荡可以防止反应物在瓶中結块和后来处理产品时发生的困难.

6) 主要的杂质为約 2.0% 的碳酸鋰和約 1.8% 的过氧化氢.

性 质

无水过氧化锂是一种极轻的白色粉末，它是由细小的晶体组成的，有人报导它既属于正方晶系 ($a = 5.44 \text{ \AA}$, $c = 7.74 \text{ \AA}$, $c/a = 1.42$)^[3,4,6]又属于六方晶系 ($a = 6.305 \text{ \AA}$, $c = 7.710 \text{ \AA}$)^[7]。在一个单元晶胞中含有 8 个分子^[4,7]。计算的密度为 2.66^[4]，而测得的密度是 2.26^[4]。这个化合物在放置中会吸收二氧化碳，当加热时即分解为氧化锂。

C. 氧 化 锂



提出人: ALVIN J. COHEN¹⁾

复核人: C. G. SCHULTZ²⁾ 和 JOHN F. SUTTLE²⁾

操 作 手 续

将无水过氧化锂(B节)放在一只钢玉燃烧舟中，然后放入燃烧管中，在氮气氛下，在一只管式燃烧炉中以 450° 加热 6 小时，使产物在氮中冷却，移入于一座不含二氧化碳的干燥箱中并装瓶，产率是定量的。

性 质

氧化锂是一种白色微细分散的粉末。它很容易从大气中吸收水分和二氧化碳。在高温下它侵蚀玻璃、石英和许多金属。它在高温下的热焓和熵曾被推算过^[8]。

参 考 文 献

[1] M. de Forcrand: *Compt. rend.*, **130**, 1465 (1900).

[2] P. Pierron: *Bull. soc. chim. France*, [5] **6**, 235 (1939).

1) U. S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif.

2) University of New Mexico, Albuquerque, N. Mex.

- [3] A. Aguzzi: *Gazz. chim. ital.*, **68**, 816 (1938).
 [4] A. J. Cohen: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3762 (1952).
 [5] P. F. Winternitz: U. S. patent 2,488,485 (Nov. 15, 1949); *cf. C. A.*, **44**, 1660 (1950).
 [6] F. Fehér: *Angew. Chem.*, **51**, 497 (1938).
 [7] F. Fehér, I. von Wilucki, and G. Dost: *Chem. Ber.*, **86**, 1429 (1953).
 [8] C. H. Shomate and A. J. Cohen: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 285 (1955).

2. 鈉分散液

提出人: T. P. WHALEY¹⁾

复核人: C. C. CHAPPELOW, JR.²⁾

在温度超过 97.5° 时, 金属鈉与一种饱和烴的混合物构成了一种互不混溶液体的二元体系, 它可以象油和水那样的被乳化。如果这个鈉在油中的乳液被冷却至低于这个温度时, 鈉即凝固成微小球体而悬浮在烴中。在冷却之前加入某些表面活性剂^[1]有如油酸, 有助于使鈉保留在悬浮液中。这样一种体系称之为鈉分散液。

操作手續

注意事項: 所有使用鈉和鈉分散液的工作應該周密地計劃和仔細地进行。應該帶上面防护罩、橡胶围裙和橡胶手套以免分散液濺洒而伤及衣服和皮肤。必須避免与水相接触。

所用的反应容器是一只冇凹折的沒有底部凹縮的 Morton^[2-4] 型烧瓶 A (第 2 图)³⁾, 它是用一只帶 24/40 标准接口的 1 升硬質玻璃* 三頸瓶做成的。在这个烧瓶上連接着支非水冷却的冷凝管 B, 有如 Vigreux 分餾柱或以压缩空气为冷却剂的直型冷凝管等⁴⁾, 一支机械指針式的或充油式的溫度計 C⁴⁾, 一支通入氮气的进气

1) Ethyl Corporation, Baton Rouge, La.

2) Midwest Research Institute, Kansas City, Mo.

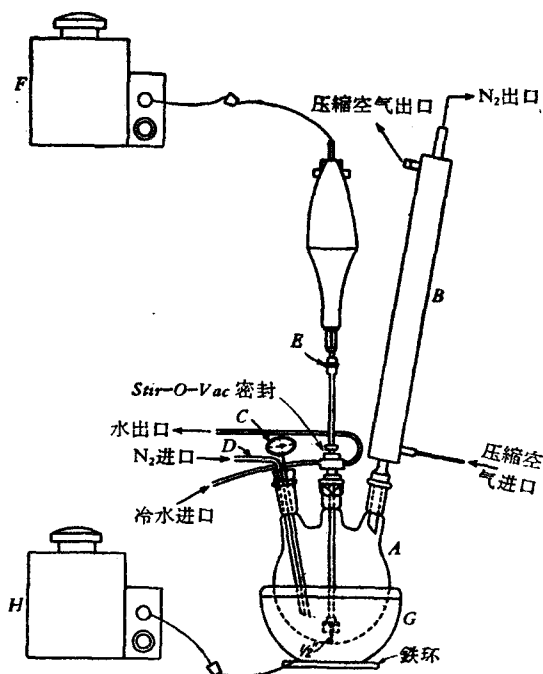
3) 在烧瓶中需要有阻障以避免产生渦旋和保証最高限攪拌。

4) 不使用水和汞可以避免在发生破裂事件时的潜在危險。

* 本书中在这里和以后所提到的硬質玻璃均系指 Pyrax (派列克斯) 玻璃——譯者注。

管,和一个高速马达带动的搅拌器 E (在空气中至少每分钟 10,000 转,具有足够的功率使能在有负载的情况下保持至少每分钟 7,500 转)¹⁾。马达的转速是靠调压变压器 F 来调节的。烧瓶放在一具 Glas-col 电热包上,它的温度是用调压变压器 H 来控制的。

将 0.25 克油酸(约 0.001 克分子)在 100 克白色重矿油(沸点高于 300°)中的溶液放在干净的与干燥的凹折烧瓶中,调节搅拌装置使搅拌头和瓶底相距约 1/2 吋。试一下调压变压器能开动搅拌器所需的电压来检查一下搅拌器的轴和密封装置是否顺直(约在 10 至 25 伏特之间如果部件都连接得顺直的话)。使一注缓慢



第 2 图 制备钠分散液的仪器

- 1) 这样一种搅拌装置,包括一个涡轮形或十字型的搅拌头,装在一支 3/16 吋不锈
钢杆柱上,并支架在一具水套管型的真空密封装置中,在 Labline, Inc., Chicago,
Ill. 作为一单元组合出售,其商品名称为 Stir-O-Vac.