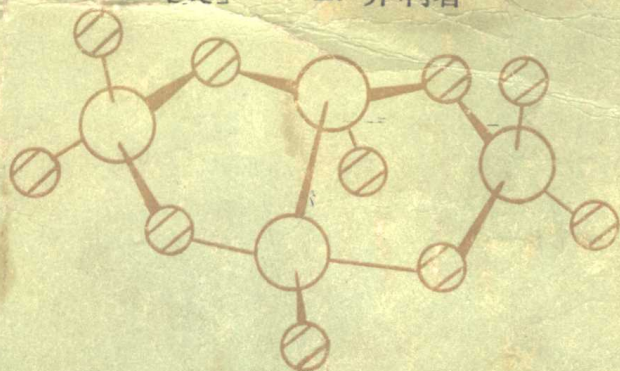
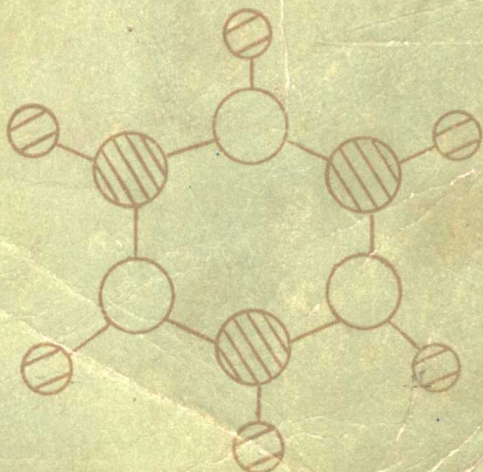
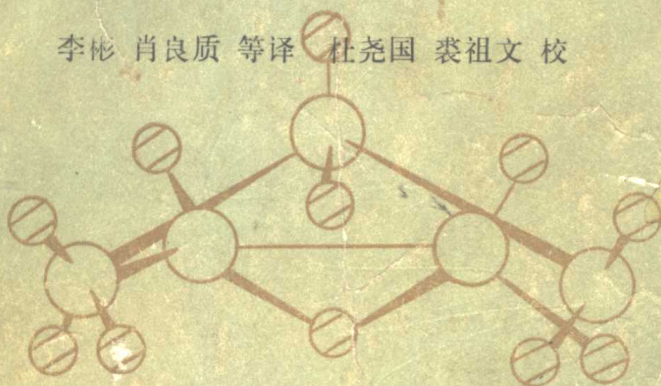


[美] W. L. 乔利著



# 无机化合物的合成与鉴定

李彬 肖良质 等译 杜尧国 裘祖文 校



高等教育出版社

# 无机化合物的 合成与鉴定

[美] W. L. 乔利 著

李彬 肖良质 等译

杜尧国 裘祖文 校

高等教育出版社

## 无机化合物的合成与鉴定

[美]W. L. 乔利著

李彬 肖良质 等译

杜尧国 裘祖文 校

\*

化学工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 20.25 字数 480,000

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数 00,001—4,950

书号 13010·01098

定价 4.60 元

## 译者的话

W. L. 乔利所著《无机化合物的合成与鉴定》一书是近年来在合成无机化学方面一本较好的参考书。全书分为四个部分：1. 合成原理——系统地叙述了热力学和动力学的原理在无机合成中的应用；2. 合成技术——概述了合成和分离中所用到的各种近代实验技术；3. 化合物的鉴定——介绍了光谱、波谱等一系列现代物理测量技术以及它们在鉴定合成物方面的应用；4. 合成——列举了 39 个合成实验以供选用。

本书取材丰富，深入浅出，可供我国从事于无机化学的教学、科研人员参考。

参加本书翻译工作的有：肖良质(序言，一一三章)、杨开海(四一八章，附录11)、马淑杰(九一十八章)、俞国楨(十九—二十一章，三十一—三十二章)、李连生(二十二—二十七章)、李彬(二十八—二十九章，附录 1—10; 12—15)。全书索引由杜尧国编译。

参加本书校阅工作的有：杜尧国(序言，一一二十章，三十一—三十二章，附录1—10; 13—15)、裘祖文(二十一—二十九章，附录 11—12)。最后由杜尧国通读并修改定稿。

限于译校者的水平，译文定有不少错误和不当之处，望读者批评指正。

译者

1980年8月

## 序 言

在无机化学的内容中包含着种类繁多的化学结构和化学反应问题,所以无机合成是一个既困难又复杂的领域,而在这个领域中工作的化学家必须特别多才多艺。无机合成几乎涉及到化学的所有方面——化学反应按热力学和动力学分类的体系,结构的测定和推断,物理性质间的相互关系和预测,化学键理论,化学分析以及实验仪器的设计与操作等。合成化学家除了在这些领域内要具有工作能力以外,还必须富有想像力,并且会运用类推法来解决问题。

本书的目的是讨论适用于合成无机化学方面的重要原理和技术。但在上述的所有专题方面,我不能都写得很有权威性,因此本书中的某些章节必然是简短和入门性的。尽管如此,我还是相信在同一本书中由一个作者来阐述完这些专题为好,其理由如下:(1)使全书的论述水平前后一致,(2)便于阐明各专题之间的相互联系,(3)使本书能紧密结合化学合成这一中心议题。我希望这本书可作为所有实验化学工作者的有用的参考书和指导书。我相信它可以用作多种物理化学和无机化学课程的教材。

我要感谢曾审查了部分手稿并提出建设性意见的同事们: Leo Brewer, Robert E. Connick, Rollie J. Myers, Richard E. Powell 和 Kenneth N. Raymond.

William L. 乔利

伯克利,加利福尼亚

# 目 录

第一章 引言	1
第一部分 合成原理	11
第二章 热力学在合成问题上的应用	13
第三章 合成的动力学方面	68
第二部分 合成技术	99
第四章 基本技术	101
第五章 溶剂	111
第六章 低温的保持和测量可改变温度的简易冷浴	140
第七章 惰性气氛中的操作	148
第八章 真空管路	155
第九章 气相色谱法	196
第十章 电解合成	204
第十一章 高温过程	217
第十二章 静电放电合成	229
第十三章 离子交换	235
第十四章 高压设备	245
第十五章 光化学合成	252
第十六章 从水溶液中生长晶体	260
第十七章 液-液萃取	263
第十八章 液体流动相色层法	268
第三部分 化合物的鉴定	273
第十九章 从化学数据推断结构	275
第二十章 化学分析和基本物理方法	296

第二十一章	红外光谱法	303
第二十二章	电子光谱	330
第二十三章	旋光性	354
第二十四章	核磁共振	367
第二十五章	磁化率	387
第二十六章	电子自旋共振	405
第二十七章	质谱法	414
第二十八章	X-射线 衍射	433
第二十九章	其它测定结构的技术	445
<b>第四部分</b>	<b>合成</b>	<b>453</b>
第三十章	无机合成方面的文献	455
第三十一章	课程大纲	460
第三十二章	合成作业	466
第三十三章	附录	579
1	玻璃的吹制	579
2	测湿计	584
3	干燥剂	585
4	压缩气体钢瓶	586
5	干燥气体源	588
6	理论塔板和二项式展开	589
7	缓冲溶液	590
8	酸碱指示剂	591
9	安全防护措施	592
10	急救	593
11	群论	594
12	分子轨道	609
13	在液氨中通过与金属钠的反应来测定未知酸的当量	619
14	综合题	621
15	仪器柜	626
<b>索引</b>		<b>629</b>

# 第一章 引言

## 新化合物的制备

化学家为什么要制备新的化合物? 在一本其主要宗旨是介绍化学家如何制备新化合物的书中, 提出这个问题似乎并不恰当。事实上, 热衷于纯粹研究工作的人可能认为这个问题是不恰当的和无价值的。然而, 必须记住, 本书的读者有许多是还未从事过研究工作的学生, 他们还未曾体验过由新发现所带来的激动。这样的学生自然要探求开展无机合成这类科学活动的某种正当理由。

### 由好奇心得到的发现

好奇心曾导致 Alfred Stock 发现了一类全新的化合物: 硼氢化物及其衍生物。Stock 说过<sup>2</sup>, 1912 年时, 他选择了硼氢化物的研究是因为他感到可以指望作为周期系中紧邻碳的硼定能形成大量有趣的化合物, 而当时硼酸及硼酸盐几乎是唯一已知的硼的化合物。Stock 大概从未梦想到, 在以后的二十年间, 他和他的同事们竟会制备出在他的专著“硼及硅的氢化物”<sup>2</sup>中所描述过的那么多和那么吸引人的一系列化合物。这一类的某些化合物展示于图 1.1 中。Stock 在回顾时说: “虽然硼的化学已被证明其成果出乎意料地丰富, 并且在性质上又是多种多样, 然而, 如同硅一样,

1 本章中某些材料首先出现于 *J. Chem. Educ.*, **36**, 513(1959)。

2 A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1933.



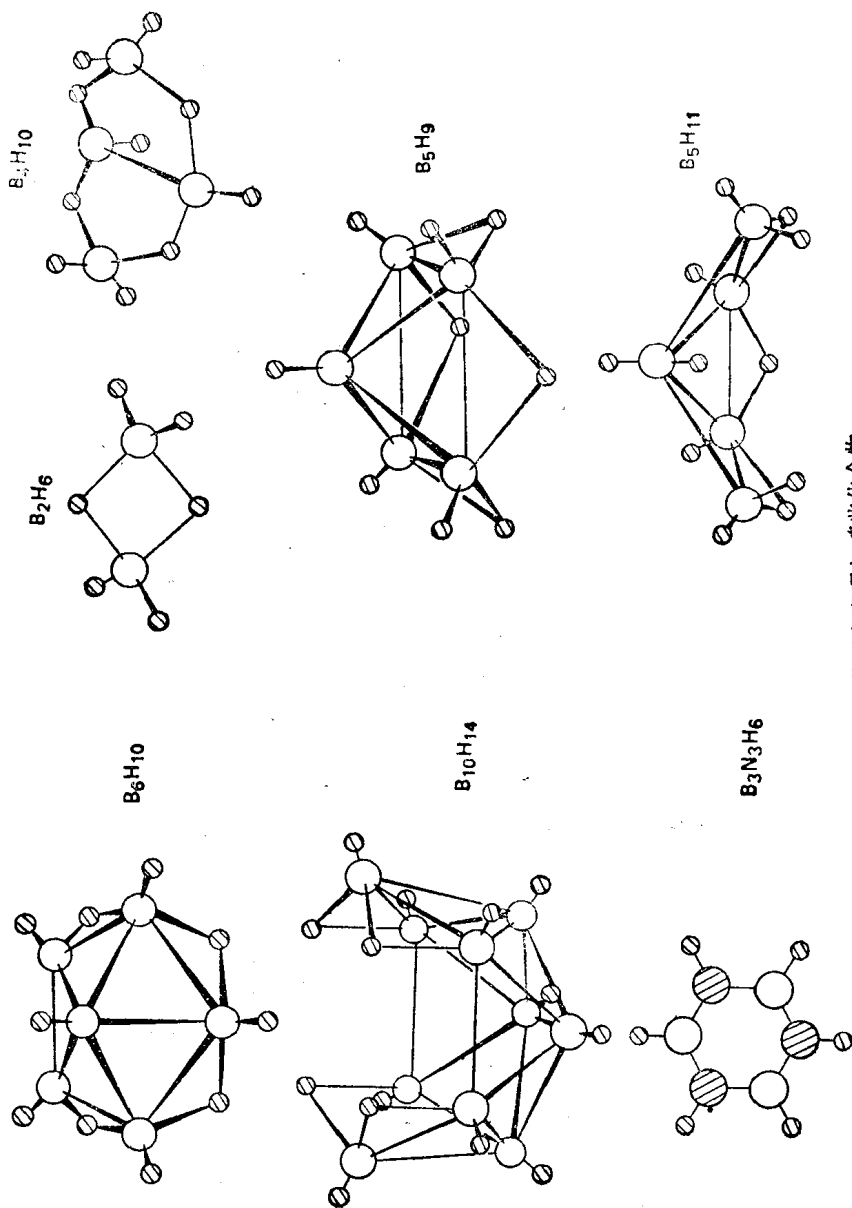


图 1.1 Stock 及其同事发现的某些化合物

硼化学的活跃场所也只局限在实验室里。在自然界中,因硼对氧的亲合力远远超过了它对其它元素的亲合力,使它只能形成硼酸和硼酸盐这类简单的物质,并且根本不能同它在周期表中的紧邻碳相比”。<sup>2</sup>这些话他写于1932年。如果Stock能够知道在六十年代里硼化学的飞速发展,无疑他将非常惊讶。甚至近代的化学家也对如图1.2<sup>3</sup>中所示的多面体硼烷的合成与鉴定惊叹不已。

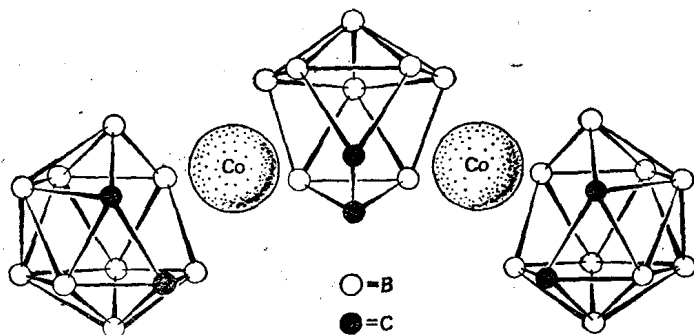


图1.2 红色的阴离子  $B_{20}C_6H_{12}Co_3^{3-}$  的结构。所有的碳原子和硼原子均与氢原子(未示出)连结

### “偶然的”发现

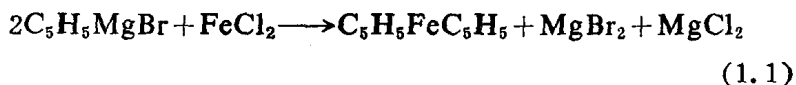
单纯的机会与敏锐的观察相结合常常导致许多新化合物的发现。有时,在被认为是简单的合成或研究的过程中,某些完全未曾预料到的事情发生了,或许是生成沉淀,放出气体,反应混合物的颜色变得异常,或者预期的产品产量非常之低。可惜的是,平庸的化学家经常忽视这些现象而继续进行他所能理解的工作。但是,好奇的化学家却要寻找到底什么地方“出岔”了。从而在这种过程中常常获得有意义的——有时甚至是惊人的——发现。

让我们考察一下Kealy及Pauson<sup>4</sup>的没有成功但却很著名的

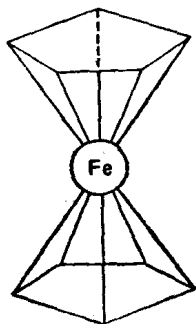
3 J. N. Francis and M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 663(1968).

4 T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 168, 1039(1951).

将环戊二烯基偶联起来以制备二氢富瓦烯的尝试。这些研究者企图用三氯化铁氧化环戊二烯基溴化镁的方法来进行合成(以三氯化铁处理格氏试剂的技术是众所周知的制备碳氢化合物的方法——例如由苯基溴化镁制备联苯)。然而,他们并没有获得二氢富瓦烯,却分离出了非常稳定的有机-铁化合物。经他们鉴定,该物为双环戊二烯铁(II)。在他们的反应中,先假定氯化铁被格氏试剂还原为氯化亚铁,然后再发生下列反应:



稍后的研究表明双(环戊二烯)铁(II)(二茂铁)具有所描绘过的“夹心”式结构。



紧接着这一发现之后,发展了制备二茂铁的更好的方法,而且制备出了其它过渡金属的类似化合物<sup>5</sup>。

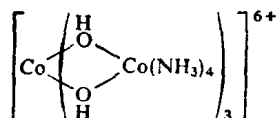
### 用合成来验证理论

有许多这样的化合物,在第一次制备它们时,只是为了检验某种理论的有效性。1893年,Alfred Werner提出了现在著名的配位理论来解释无机“络合物”的性质<sup>6</sup>。在提出这个理论的年代里,

5 G. E. Coates, *Organo-Metallic Compounds*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960, pp. 233—359.

6 A. Werner, *Z. anorg. Chem.*, **8**, 267 (1893).

它是一种革命性的学说，而且在很多年内都遭到过抨击。虽然某些批评并非很有根据，但有一些批评却是完全合理的，这对 Werner 的发明才能和实验技巧的挑战达到了顶点。例如，这个理论曾预言某些六配位络合物应有旋光异构体存在，而 Werner 也的确曾成功地将顺式- $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Br}^{2+}$  离子分离为(+)型和(-)型<sup>7</sup>。但他的顽固的批评者争辩说旋光性源于乙二胺分子中的碳原子(尽管乙二胺本身是非旋光性的)。Werner<sup>8</sup>完成了不含碳的络合物  $\mu$ -六羟基十二氨基合四钴(III)离子的离析：从而



最终证实了这类化合物的旋光性源于金属离子周围的几何构型。

### 为满足某种需要的发现

新的化合物常因急需而被制备出来。第二次世界大战时，原子弹计划中曾出现过一个问题，即需要处理非常活泼的熔融金属铀和钚。要寻找某种新的耐高温材料——它应该容易成型并烧结成坩埚，此外还应该是稳定的和耐高温的，在研究中，人们感到某些硫化物可能有用。事前的热力学计算和估计指出最稳定的硫化物应该属于周期表中钷及稀土周围的那些元素。因此，研究了最丰富的稀土元素——铈的硫化物<sup>9</sup>。直到那时还是未知的 CeS 被发现是一种特殊良好的耐高温材料，并且无论什么时候，它都可用于

7 A. Werner, *Ber.* **44**, 1887 (1911). 见 23 章对旋光活性的讨论。

8 A. Werner, *Ber.*, **47**, 3087 (1914).

9 E. D. Eastman, L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, and N. L. Lofgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2248 (1950).

避免氧对电正性很强的金属的污染。

同样有趣的是,1941年左右开始的硼氢化物化学复兴的主要推动力是由于国防上需要某种重要的材料。从1941年至1945年作出了大量努力,试图找到一种挥发性的铀化合物——通过气体扩散、离心分离、热扩散或蒸馏等方法而可用于分离天然的铀同位素。(当时六氟化铀是一个已知的化合物,而且实际上已在应用,但担心它可能会太难于大规模制备和处理。)锂及铍的硼氢化物已被证明是这些元素的化合物中挥发性最强的,这一事实引起了制备铀的硼氢化物的尝试。 $U(IV)$ 的硼氢化物, $U(BN_4)_4$ ,及其甲基衍生物 $U(BH_4)_3(BH_3CH_3)$ 及 $U(BH_3CH_3)_4$ 就这样被制备出来了,并证明了除六氟化铀外<sup>10,11</sup>,它们都是挥发性最强的铀化合物。但是比制备出这些化合物本身更具有意义的是,为了改进制备原料和中间体的方法所作努力而取得的成果。观察到了多种新型的反应,发现了许多那时未知的化合物,从而使硼氢化物化学得以大大发展<sup>12</sup>。

紧接着二次大战之后,开始了将硼烷发展为空气喷气发动机燃料的计划<sup>13</sup>。这种努力引起人们去深入研究许多新奇的烷基化硼烷,并且发现了被称为碳硼烷的一类非常稳定的化合物。甚至在六十年代初期美国政府对这个计划的支持被取消之后,工厂及大学的实验室中仍在继续进行着有关的工作,并有许多惊人的发现<sup>14</sup>(见图 1.2)。

10 H. I. Schlesinger and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 219 (1953).

11 H. I. Schlesinger, H. C. Brown, L. Horvitz, A. C. Bond, L. D. Tuck, and A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 222 (1953).

12 H. I. Schlesinger and H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 186 (1953).

13 R. T. Holzmann, ed., *Production of the Boranes and Related Research*, Academic Press Inc., New York, 1967.

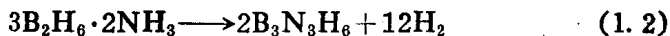
14 E. L. Muettterties and W. H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968. M. F. Hawthorne, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 281 (1968).

## 制备原有化合物的新方法

合成化学家不仅只与制备新化合物打交道，他还要为已经知道了许多年的化合物寻找新的和更好的制备方法。用来制备某个化合物的第一种方法常常是不太有效和不方便的。因此，寻找一个更好的合成方法的动机(与制备新化合物的动机相比)是显而易见的。要是为许多无机化合物找到了实用的合成方法，就可能把它们从“实验室的珍品”变为商业上重要的化学制品。例如化合物  $B_2Cl_4$  和  $S_4N_4$  就在向化学家的发明才能挑战。本节中我们将从合成的观点出发，简要地考察一下两种化合物(硼吡嗪和二氨基磷酸)从发现时起到现在的历史。

### 硼吡嗪

1926年, Stock 及 Pohland<sup>15</sup> 发现当二氨合乙硼烷( $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ )加热到  $200^\circ C$  左右时, 形成一种挥发性的液体, 其成分是  $B_3N_3H_6$ , 产率约为 30%:



他们正确地把  $B_3N_3H_6$  分子设想为一种 BH 基与 NH 基交替连成的环(见图 1.1)。这个现在被称为硼吡嗪的化合物是特别吸引人的, 因为它的结构类似于苯。但是在那个时候它确实只是实验室的珍品, 因为它的合成需要制备出乙硼烷  $B_2H_6$  来作为中间体, 而乙硼烷本身就是实验室的珍品, 因为它只能由丁硼烷  $B_4H_{10}$  经小心地热分解来制得。

1930年, Stock, Wiberg 和 Martini<sup>16</sup> 报导了一种较好的合成

15 A. Stock and, E. Pohland, *Ber.*, 59B, 2215(1926).

16 A. Stock, E. Wiberg, and H. Martini, *Ber.*, 63, 2927(1930).

方法,因为它不需制备乙硼烷,而产率又可达40%。这个方法是将四氨合丁硼烷加热到180°C;



尔后的二十年间,制得并描述了碱金属的硼氢化物的特性。这些化合物提供了合成硼吡啶的新途径。1951年, Schaeffer、Schaeffer 和 Schlesinger<sup>17</sup> 报导了将硼氢化锂和氯化铵的混合物加热到230—300°C,可以得到产率为30—35%的硼吡啶;



近年来,硼吡啶已由B-三氯硼吡啶的还原来制备。B-三氯硼吡啶的制备以及随后还原的方法已经得到不断的改进。

1949年, Laubengayer 及 Brown<sup>18</sup> 报导了B-三氯硼吡啶可以35%的产率由三氯化硼与氯化铵在130—175°C间的反应而制得:



1959年, Emeléus 及 Videla<sup>19</sup> 报导了如果氯化铵与以浮石为载体的钴催化剂密切混合,则后一反应的产率可以提高到60%而且反应温度是在100°C左右。同年, Leifield 及 Hohnstedt<sup>20</sup> 介绍了100°C时,使等体积的三氯化硼及氨的混合物反应而合成三氯化硼吡啶的方法;



虽然固态产品中含有约35%(重量比)的氯化铵,但全部消耗掉的三氯化硼事实上都已转化成B-三氯硼吡啶了。也许最简单的是

---

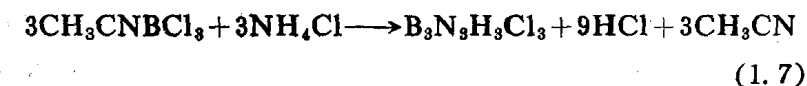
17 G. W. Schaeffer, R. Schaeffer, and H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1612(1951).

18 A. W. Laubengayer and C. A. Brown, Paper given at the American Chemical Society meeting, September 19, 1949 [See *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3699(1955)].

19 H. J. Emeléus and G. J. Videla, *J. Chem. Soc.*, 1306(1959).

20 R. F. Leifield and L. F. Hohnstedt, Paper given at the American Chemical Society meeting, April 9, 1959.

RothgerY 及 Hohnstedt<sup>21</sup> 的方法。他们在 1967 年报导过将三氯化硼的乙腈加合物与氯化铵在氯苯悬浮液中回流，能得到产率为 57% 的 B-三氯硼吡啶；



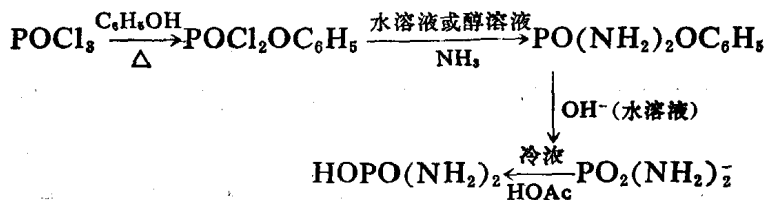
Schlesinger 及其合作者<sup>22</sup> 证明用硼氢化锂的乙醚溶液处理 B-三氯硼吡啶，可使后者氨解：



这种还原方法有一个缺点：似乎由于生成某种恒沸点混合物或醚合物，因而使硼吡啶非常难于从乙醚中分离出来。但这个困难已被 Hohnstedt 及 Haworth<sup>23</sup> 所克服。他们用硼氢化钠作为还原剂，以三甘醇的二甲醚作为溶剂进行反应，得到的硼吡啶产率超过 90%。

## 二氨基磷酸

Stokes<sup>24</sup> 首先按下面的流程制备了二氨基磷酸：



这种流程包括磷酸氯中一个氯的酚解，随后剩下的氯再氨解。最后

21 E. F. RothgerY and L. F. Hohnstedt, *Inorg. Chem.*, **6**, 1065 (1967).

22 R. Schaeffer, M. Steindler, L. Hohnstedt, H. S. Smith, Jr., B. Eddy, and H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3303 (1954).

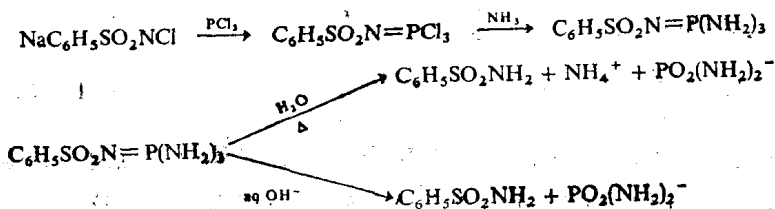
23 L. F. Hohnstedt and D. T. Haworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 89 (1960).

24 H. N. Stokes, *Am. Chem. J.*, **15**, 198 (1893).

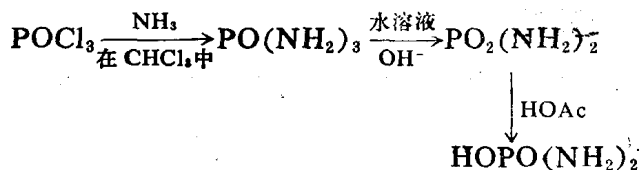


使苯基二氨基磷酸盐皂化,并用冷的醋酸来沉淀出游离酸。Audrieth 及 Toy<sup>25</sup> 让氨解在液氨中进行,这样就避免了氯的水解。二氨基磷酸盐仅微溶于液氨,而氯化铵在液氨中则是易溶的。

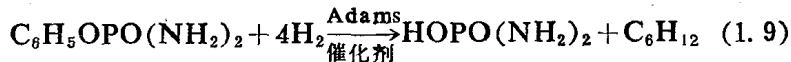
Kirsanov 及 Abrazhanova<sup>26</sup> 报导过一种有趣但并不实用的制备二氨基磷酸盐的方法。他们发现化合物  $C_6H_5SO_2N=P(NH_2)_3$  能进行水解并产生苯磺酰胺和二氨基磷酸盐。



水解可能是以磷酰三胺作为中间产物的,他们建议后者可以作为合成二氨基磷酸的出发点。Klement 和 Koch<sup>27</sup> 使磷酰氯在冷的氯仿溶液中氨解,然后再把它水解成二氨基磷酸离子,他们用这个方法制备了二氨基磷酸:



在上述步骤中将二氨基磷酸盐的碱性溶液酸化时,只能得到不太纯的酸。Becke-Goehring 和 Sambeth<sup>28</sup> 用苯基二氨基磷酸酯直接加氢变为自由酸及环己烷的方法来避免碱性溶液的步骤。



25 L. F. Audrieth and A. D. F. Toy, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2117 (1941).

26 A. V. Kirsanov, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, **2**, 1046 (1953); A. V. Kirsanov and E. A. Abrazhanova, *Sbornik Statei Obshchei Khim.*, **2**, 1059 (1953); 参见 *Chem. Abstr.*, **49**, 3051, 5406 (1955).

27 R. Klement and O. Koch, *Ber.*, **87**, 333 (1954).

28 M. Becke-Goehring and J. Sambeth, *Ber.*, **90**, 2075 (1957).