

无机化学合成和技术

无机化学 合成和技术

[美] Robert J. Angelici 著 郑汝骊 郑志宁 译

高等教育出版社

高等

061.4
6

社

无机化学合成和技术

[美] Robert J. Angelici 著

郑汝骊 郑志宁 译

高等教育出版社

无机化学合成和技术

【美】Robert J. Angelici 著

郑汝骊 郑志宁 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京第二新华印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 11 字数 250 000

1990 年 7 月第 1 版 1990 年 7 月第 1 次印刷

印数 0001—2 450

ISBN7-04-000848-3/O·325

定价 2.75 元

第二版序言

像第一版一样，本修订版的目的是向学生教授目前用于无机化学方面的现代合成和仪器的技术。第一版中的实验仍全部保留在这一版里，但对其中许多实验作了改进。在某些情况下，这种改进还减少了完成实验所需要的时间。在实验 14 中增加了一种介绍使用高压釜(bomb)的新合成方法。每个实验的末尾增加了一些新的问题，收录了与每个实验有关的新的参考文献。

在每个实验的末尾新增加了“独立研究”一节。编写这一节是想引导学生进行一种更富于探索性的研究。目的是让学生把在实验中学到的技术扩展到其他有关的系统中去。这样做并不是要提出一个长期的研究提纲，而是制订一项简短的但却是独立的设计。

例如，实验 2 涉及到下面的水化反应速率的测定， $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+} + \text{Cl}^-$ (在 60°C) 作为一项独立的研究，学生可以研究不同温度下的反应速率并计算出活化参数，或在不同的离子强度下进行研究，或测定反应的平衡常数，或测定 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 对于反应的催化效应，或研究 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ 的水化速率并将其与 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 的水化速率做比较。在“独立研究”中列举的这些建议是想鼓励学生去对所做的实验进行趣味性的探索。

在选择一项独立研究时，学生必须查阅文献以确定所需要的药品和设备，订出实验计划并独立地评定实验结果。根据我们的经验，要求学生着手进行他自己的设计，这对本课程来说，是非常值得做的补充。像在任何一种研究中一样，许多人成功地达到了他们的目标；而另一些人则未能成功。在课程进行期间所能完成的独立研究的数目将视可利用的时间而定。在我们的一个季度的课程中，一般安排一个或两个独立设计的时间。

这一版中的另一项增补是书后的十个附录。这些附录给出常用数据，例如，普通溶剂的性质、红外和紫外-可见池窗材料的透射性范围、干燥剂，稳定同位素和它们的核自旋，以及加热与冷却槽。

本书第一版的使用者所做的评论对本修订版的编写帮助甚大。我尤其感谢 B. Duane Dombek 博士对这些实验作出的改进和 Keith Purcell 教授对这一版所作的详尽的评论。我的妻子 Libby 和孩子 Scot 和 Karen 的鼓励也是十分宝贵的。

第一版序言

在无机化学方面的兴趣和研究近年来有了扩展。这部分地是由于发现了几类新奇的化合物，如惰性气体，硼氢及金属簇化合物；更重要的可能是由于无机化学被认为是有机化学、物理化学和生物化学等宏大领域的基础。这些进展主要基于新化合物的合成和相当详尽的鉴定。

了解到我们的学生毕业后要在研究院或产业部门用最现代化的设备进行实验工作，我们设计了一门适用于3—4年级水平的无机化学实验课程，使他们能对日后研究工作中将要遇到的问题做好准备。为了具有实际价值，必须将目前用于化学研究的技术包括在内。我们认为重要的技术，大部分都收录在我们的课程内了，因而这门课程中有：

- a. 无机合成技术——例如，需要一个干燥箱或干燥袋、一条真空线、非常高的温度、非水溶剂如 NH_3 和 N_2O_4 ，以及电解氧化的那些技术。
- b. 提纯方法——离子交换层析、薄层层析及柱层析、真空升华、蒸馏、再结晶和萃取。
- c. 鉴定方法——红外、紫外-可见及核磁共振谱、质谱、离子电导、旋光、磁化率、化学反应和反应速率，以及配合物形成的平衡常数。

设计这些实验的目的是，说明这些技术的基本原理。设想如果在将来某一研究中需要对这些技术加以改进或作些微小的修正，通过查阅附在每个实验末尾的有关技术的专门参考资料就可做到。

实验的选择取决于几种实际的考虑。第一，避免本身具有危险性的实验步骤。当然，任何实验都会由于对正确方法不理解或忽视而造成危险，因此必须特别注意说明中指出的安全须知。第二，针对像我们这样每次实验课预定为三小时的学校选用了可使实验工作能按三小时分段进行的实验。需要时间较长的实验在书中都已注明。第三，我们把制备限制在那些需要不太昂贵的药品的制备上。最后，我们感到，对学生来说，制备那些要么是市场上买不到的，要么就是很昂贵的化合物是最为理想的。这又是将学生置于一个研究化学家地位的一种尝试。作为一个研究化学家，他显然愿意从商业来源按合理价格购买所需要的化合物。这就是说，本书中的合成主要是最近刚刚制得的并接近研究领域前沿的化合物。

为实现上述目的，实验必须包括各种类型的化合物的制备和鉴定。因此编写了非金属、过渡金属、有机金属化合物的合成。实验都写得相当详尽，使学生能正确而尽快地学到新的技术。许多实验结果如红外及核磁共振谱、旋光、质谱及磁化率都要求进行解释。这种要求将引导学生去图书馆查阅原始文献和标准参考书。这又会置学生于一个研究者的地位。如果时间允许，把研究扩展到进行学生自己从文献中选择的合成，那当然是最好不过了。

在衣阿华州的四年里，为这一季度的课程配置的实验课是每周两次，每次三小时。课程是在3—4年级水平上开设的，这时所有的学生都已修完了物理化学、分析化学及有机化学实验课程，

同时在接受一门无机化学独立讲授课程。基本上这一课程对一年级研究生也是适用的。在一个季度里完成8个左右的实验是可能的。鉴于设备情况因校而异，且少数学校具备做完本书中全部实验的设备，本书提供范围广泛的实验，以便几乎所有学院或大学都可开设一门很有意义的课程。因为缺乏核磁共振和质谱设备是个非常普遍的问题，所以对于需用这些技术鉴定的化合物，我们把这些波谱附在本书的后面。以后由学生对它们加以解释。如果有可利用的NMR和质谱设备，让学生能够得到他自己制品的波谱，那当然更好。

一般说来，对实验进行的次序没有要求。为了最有效地利用我们的设备，有必要让不同学生在同一给定的实验时间里作不同的实验。因此，即使在实验课程的第一周，贯穿本书的实验都在进行。对实验次序唯一的限制取决于某些测定对先前制备的依赖关系。例如， $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 水化成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}$ 的动力学研究需要先合成 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$ 。在这种情况下，如果愿意，可在市场购买某些必需的化合物。有关实验室的组织 and 某些特殊设备及化学药品的商业货源的提示都写在教师注意事项中了。

根据我们的经验，这个实验课程是特别令人感到兴奋和满足的。此书的编写在很大程度上是学生们的积极性促成的。我非常感谢 J. Graham, R. Bertrand, G. McEwen, J. Espenson 博士，特别是 D. Allison 和 D. White 在实验进行的过程中提出的意见和给予的极大帮助。关于本实验书的打字，我很感谢 L. Gustafson 夫人, P. Feikema 夫人和 L. Dayton 夫人。我还应该向北卡罗林那州立大学的 Forrest Hentz 和肯他斯基大学的 Robert Kiser 致谢，因为他们对最后手稿作过评论并提出意见。最后，我感谢衣阿华州立大学为我提供了进行和组织本书中实验的机会。

目 录

<p>引言..... 1</p> <p> 安全规程..... 1</p> <p> 实验步骤..... 4</p> <p> 研究笔记..... 7</p> <p> 用于无机化学合成和技术标准参考文献..... 8</p> <p> 提纯和鉴定技术检验单..... 9</p> <p>实验 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.....10</p> <p> 水溶液制备</p> <p> 离子配合物的电导率</p> <p> 固态 IR 光谱</p> <p>实验 2 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 的水合作用 19</p> <p> 反应动力学</p> <p> 紫外-可见光谱</p> <p>实验 3 无水 CrCl_3.....24</p> <p> 管形炉制备</p> <p>实验 4 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.....29</p> <p> 液态 NH_3 制备</p> <p> 固态 IR 光谱</p> <p>实验 5 磁化率.....34</p> <p> $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 中的不成对电子</p> <p>实验 6 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$.....41</p> <p> 四氢呋喃配合物</p> <p> Stxhlet 萃取器</p> <p> 惰性气体</p> <p>实验 7 离子配合物的离子交换分离.....46</p> <p> $\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4$ 的紫外-可见光谱</p> <p> $\text{CrCl}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ 和 $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}$</p> <p>实验 8 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 的旋光异构体.....52</p> <p> 水溶液制备</p> <p> 通过结晶离析非对映异构物</p> <p> 旋光</p> <p> 消旋</p>	<p>实验 9 $[\text{PCl}_4][\text{SbCl}_6]$ 和 $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}][\text{SbCl}_6]$.....59</p> <p> 惰性气体(干燥袋)制备</p> <p> 电导率</p> <p> 熔点</p> <p>实验 10 N_2O_4.....66</p> <p> 管形炉制备</p> <p> 气态 IR 光谱</p> <p>实验 11 无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.....72</p> <p> 液体 N_2O_4</p> <p> 升华</p> <p> 惰性气体(干燥袋)</p> <p> 熔点</p> <p>实验 12 用 Job 方法测定配合物离子 组成.....78</p> <p> $\text{Ni}(\text{en})_n^{2+}$ 配合物的紫外-可见光谱</p> <p>实验 13 $\text{Ni}(\text{甘氨酸根})_n^{(2-n)+}$ 的稳定 常数.....83</p> <p> pH 计</p> <p> $\text{p}K_s$ 和连续稳定性常数测定</p> <p>实验 14 $[\text{1,3,5-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3]\text{Mo}(\text{CO})_3$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$.....93</p> <p> 惰性气体</p> <p> IR, NMR 和 Mass 谱</p> <p> 升华</p> <p> 高压釜</p> <p>实验 15 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$.....107</p> <p> 惰性气体的制备</p> <p> Na-汞齐还原</p> <p> 升华</p> <p> 溶液 IR 和 NMR 谱</p> <p> 熔点</p>
--	---

实验16 二茂铁衍生物的色层分离法.....115	实验20 $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 : \text{BH}_3$145
薄层层析和柱层析	NaBH_4 反应
溶液 IR 和 NMR 谱	溶液 IR 光谱
熔点	熔点
实验17 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$124	NMR 和 Mass 谱
有机锡化学	附录155
蒸馏	1. 市场上出售的试剂(等级酸和碱)的大概 浓度.....155
IR 和 Mass 谱	2. 25°C 下某些普通溶剂中 2, 3, 4 和 5 离子 · 电解液($\sim 10^{-3} M$) 预计的摩尔电导(A_M) 范围.....155
熔点	3. 用于红外和紫外-可见光谱的吸收池材 料的透射范围.....156
实验18 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$131	4. 市场上出售的玻璃的特性.....156
电解制备	5. 普通溶剂及其特性.....157
氧化还原化学	6. 干燥(脱水)剂.....158
固态 IR 光谱	7. 稳定同位素的天然丰度和核自旋.....158
实验19 $(\text{CH}_3)_3\text{N} : \text{BF}_3$138	8. 柱层析和薄层色层析的常用吸附剂.....161
真空线	9. 冷却和加热的浴器.....162
挥发性化合物的蒸气压力和分子量测定	10. 国际单位制.....163
升华	教师注意事项165
熔点	
固态 IR 光谱	

引 言

设计本课程的目的是向学生介绍无机化学方面的现代研究技术。所要进行的实验包括用不同实验方法进行各类化合物的合成,并将用现代仪器方法鉴定生成物。进入这些研究的新领域要求十分了解关于反应物化学性质,以及不熟悉的仪器可能造成的危险的安全规程。新的基本技术也会遇到,而且它们必然像在前修课程中的称重和使用移液管一样成为人们习惯了的操作。最后,本课程的研究方向要求研究者细心地做出记录。本章将对下列几方面加以阐述:(1)安全规程;(2)基本实验步骤;(3)做研究笔记的方法。开始做实验以前熟悉这些材料是很重要的。

安全规程

本课程中使用的化学药品和设备如果处理不当将是极危险的,所以在开始做实验之前充分地熟悉实验是非常重要的。这包括了解所用化学药品的毒性和反应性能,以及与仪器有关的危险性。有了这些知识,你才能确定所遇到的情况是否是危险的。在动手做任何危险性操作之前,要知道万一发生事故应怎么办。如遇火灾,你应当熟知灭火器的位置和操作;手头应备有防火毯,用来包裹衣服着火的操作者;应知道安全淋喷器和洗眼器的位置并会使用它们;此外还应备有一只可用的药械齐全的急救箱(参见所推荐的急救箱内存物品的说明书)。

当然,最好是通过了解实验中的危险性操作,并仔细地遵守实验步骤来完全避免事故。尽管如此仍会发生某些意外,所以下一个最好的步骤就是采取根本的保护措施,以防止其造成严重伤害。在任何时候眼睛的保护都是绝对必要的;佩戴护目镜不仅使你在自己的实验中得到保护而且可以使你免遭来自邻近操作者的伤害。实验裙或不可燃外套应随时穿戴,在倾倒腐蚀性液体时,应佩戴橡胶或聚乙烯手套,防止溅溢。在你与可能发生爆炸的反应混合物之间应设置一适当的屏障(本课程已经谨慎地避免了这类发生爆炸的情况,但是杜瓦真空瓶会发生内向爆炸而造成严重后果。如果真空瓶外面用一条结实的布带包裹,由内向爆炸引起的危险即可大大减轻。)压缩气体钢瓶应始终牢牢固定在墙上或坚固的台座上。如果一只大的钢瓶翻倒,阀门突然折断,钢瓶就会变成一个喷气式火箭,其力量足以穿透实验室的砖墙。

化学药品应被假定为有毒的,除非事先就知道它是无毒的。固体药品相对来说是无害的,因为它们只能通过口或手和手臂上的外伤进入人体。只要你不在实验室内吸烟或吃东西,必要时戴上手套,每个实验阶段后洗手,固体药品的毒性便不会造成危害。相比之下,挥发性液体的蒸气和气体的危险性要大得多;而且它们的存在往往难以发现。

表 I 列出了 25°C 和 760mmHg 压力下,有毒气体在空气中的阈值(TLV/ppm)。阈值是几乎所有人都可以连续数月受其影响而无不利结果的气体之浓度。如果时间较短,经受气体

表I 有毒挥发性液体和气体的阈限值(TLV)*

	TLV ₁ /ppm		TLV ₁ /ppm
醋酸	10	乙醇	1000
醋(酸)酐	5	乙胺	10
丙酮	1000	乙二胺	10
乙腈	40	氟	0.1
氨	50	甲醛	C5
苯胺	5	正己烷	500
肟	0.05	胂	1
苯	C25	无水溴化氢	3
三氟化硼	C1	氯化氢	C5
溴	0.1	氰化氢	10
溴乙烯	C200	氟化氢	3
溴代甲烷	C20	过氧化氢, 90%	1
1,3-乙二烯	1000	硒化氢	0.05
(正)丁胺	C5	硫化氢	10
二氧化碳	5000	碘	C0.1
二硫化碳	20	甲硫醇	10
一氧化碳	50	甲醇	200
四氯化碳	10	羰基镍	0.001
氯气	C1	硝酸	2
三氯化氮	C0.1	氧化氮	25
氯苯	75	硝基苯	1
氯乙烷	1000	二氧化氮	C5
三氯甲烷	C50	三氯化氮	10
环己烷	300	硝基甲烷	100
环己烯	300	二氟化氧	0.05
茂	75	臭氧	0.01
癸硼烷	0.05	戊硼烷	0.005
乙硼烷	0.1	氟化过二氟氧	3
对二氯苯	75	苯酚	5
1,2-二氯乙烷	50	碳酸氯	0.1
二氯甲烷	500	磷化氢	0.3
二乙基胺	25	三氯化磷	0.5
(二)乙醚	400	吡啶	5
N,N-二甲替甲酰胺	10	六氟化硒	0.05
硫酸二甲酯	1	二氧化硫	5
对二噁烷	100	六氟化硫	1000
乙二硫醇	C10	硫酰氟	5
醋酸乙酯	400	六氟化碲	0.02
		四氢呋喃	200
		甲苯	200
		三乙胺	25
		对二甲苯	100

* N. V. Steere, ed., *J. Chem. Educ.*, 44, A45(1967).

† 用C标记最高短暂持续暴露极限。

的浓度尚可稍高。某些化学药品会迅速地起作用,即使短暂的暴露也可招致严重的结果,甚至死亡。对这些药品给出了最高值,在表 I 中记作 C。在这些情况下,学生不应置身在比 C 指明的浓度更高(以 ppm 计)的气体中,哪怕是短暂的时间也不行。不幸的是,大多数研究室不具备测量空气中有毒气体浓度的仪器。因此,表 I 中的数值主要是用来指明相对毒性的。例如,剧毒的氰化氢 HCN 的阈限值(TLV)为 10,这使人联想到, TLV 为 10 或小于 10 的其它物质,诸如: AsH_3 , BF_3 , F_2 , HCl , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, NO_2 以及 SO_2 , 也是毒性很大的。而且,这些物质的挥发性很强,容易造成高浓度气体。相反,诸如乙醇之类的化学药品则由于 TLV 大和挥发性小而相对地说危害较小。

表 I 中的数值只能作为大概的指南。的确很难通过实验来确定有意义的安全浓度标准,而且只有很少的已知化学药品的毒性可用数值表示出来。由于化学研究涉及到那些毒性作用完全未知的新化合物的制备,所以最好是假定所有的化学药品,特别是那些容易气化的都是有毒的,以确保实验室的安全。如果有毒的挥发性液体和气体总是在有效的通风橱内小心地使用,那么,它们的毒性就绝不会导致危险的后果。如果不知道一个反应中反应物或生成物的毒性,则应使反应自始至终在通风橱内进行。

汞是无机实验室内常用的液体,本书中好几个实验都用到它。在 25°C 汞的蒸气压力为 $1.7 \times 10^{-3} \text{mmHg}$, 大大高于人所能忍受的水平,如果室内达到这么高的压力,那么是可以感觉得到的。幸而室内通风一般能使其实际水平远远低于这个数值。汞中毒产生诸如口疮痛和肌肉抖动等许多生理作用。长年暴露在较高浓度的汞蒸气下的人尤其明显。这种情况在汞可以自由蒸发的汞矿区和通风不良的实验室内都会发生。因此,应将汞始终盛装在高度密闭的瓶中,绝不应任其溢溅。溢出的汞易于藏匿在角落里和不能移动的物件下,构成令人讨厌的汞蒸气来源。一旦有汞溢出,最好用图 1 所示的真空瓶吸除。这种装置仅包括一支 6mm 粗的玻璃管其开口处拉成 1mm, 将它装到一个与水流抽气管或真空泵相连接的捕集器口。尽管抽起来费时,却可以将尽可能多的汞吸除。对于极细小、眼睛看不到的残留小汞珠,应喷洒硫磺粉末。汞即与硫磺反应生成 HgS 。由于 HgS 只在汞珠表面形成,汞珠流动又会产生新的 Hg 表面,所以用硫磺粉末来处理,充其量不过是减少汞蒸发的一种临时性措施。在实验室内避免汞污染的最好办法当然是不使它溢出来。

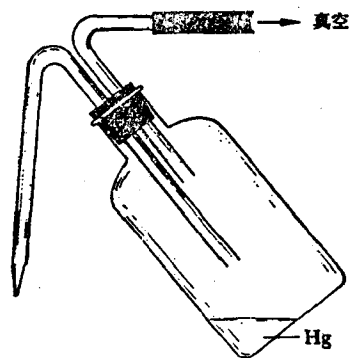


图 1

使用化学药品可能带来的危险不仅是由于它们的毒性,而且所有的有机溶剂都应被视为可燃的,因而要使之远离火焰。某些化学药品与皮肤接触时会造成严重的烧伤,应戴手套操作,并备有解毒药以防不测, (例如,对 Br_2 烧伤使用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。如遇烧伤应用水彻底冲洗并用解毒药处置。某些废弃的化学药品的处理也会出现问题。例如废弃的金属钠,应使其与无水甲醇进行反应生成 NaOCH_3 , 后用水冲洗掉。决不允许把钠置于废物筐里,因为它会与水发生爆炸性的反

应。为了保证你的安全，本书自始至终提到各种安全预防措施。几乎可以肯定每个搞研究的化学家总会遇到危险的实验情况，所以必须对此有所准备。

参 考 文 献

- P. L. Bidstrup, *Toxicity of Mercury and Its Compounds*, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1964.
- H. H. Fawcett, *J. Chem. Educ.*, 42, A815, A897(1965). A compilation of the available literature on chemical safety.
- Guide for Safety in the Chemical Laboratory*, Manufacturing Chemists Association, Van Nostrand Reinhold Company, New York, N. Y., 1972. Covers a broad spectrum of safety aspects, including tables of hazardous chemicals and reactions.
- N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 3rd Ed. Reinhold, New York, 1968.
- S. Soloveichik, *J. Chem. Educ.*, 41, 282(1964). Effects of chemicals on great chemists.
- N. V. Steere, *J. Chem. Educ.*, 42, A529(1965). Mercury vapor hazards and control measures.
- N. V. Steere, ed., *Safety in the Chemical Laboratory*, Vols. I, II, & III, Chemical Education Publishing Company, Easton, Pa., 1967-1974. An excellent source of information and references on chemical safety, including a section on accident case histories.
- N. V. Steere, ed., *CRC Handbook of Laboratory Safety*. 2nd Ed. Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1971.

实 验 步 骤

时 间 利 用

充分利用时间对学生来说是极其可贵的，对研究者尤其如此。应对你的实验做出计划，以便有效地利用时间而使之不致消耗在注视诸如蒸馏、升华或那些不必照看的非危险性的反应方面。本课程在制订实验计划方面允许有某些活动余地，你应当随时寻机充分地利用可利用的时间。

清 洁 要 求

实验中要用的大多数设备其他学生在课程进行中的某个时候也要使用，所以在每个实验告一段落时务必保证所有设备都处于良好状态。任何设备如有损坏，应立即向教师报告，以便及时为下个班级做好更换。

难于用洗涤剂清洗的玻璃器皿可在洗液(用约 20g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加入 80ml 浓 H_2SO_4 和 20ml 水)中整夜浸泡。洗液的清洗作用在室温下进行缓慢，但加热可以加快。某些玻璃器皿用下述方法清洗更为方便：向脏污的烧瓶中注入数毫升浓 H_2SO_4 ，再加入同体积的 30% H_2O_2 ，然后摇晃混合物。这种溶液是非常强的氧化剂，能方便而迅速地将几乎所有玻璃器皿清洗干净。不用说，洗液和 H_2SO_4 - H_2O_2 溶液都会损坏衣服并造成严重的皮肤烧伤，用时应戴橡胶或聚乙烯手套。

压缩气体钢瓶

本书中好几个实验都用到市场上买得到的装在压缩气体钢瓶中的气体。这些钢瓶的规格各不相同,阀门和调节器也有好多种类型。对于一种给定的钢瓶来说,应查阅厂家目录弄到合适的阀门配件。此外,阀门的金属含量由气体的腐蚀性能所限定。例如, N_2O_4 容易与金属铜起反应,这就要求钢瓶和阀门的铜含量应非常少。许多钢瓶上都有一个安全阀或螺母,它们的作用是当瓶内压力超过钢瓶的承受压力阈值时发生断裂。在任何情况下,任何人都不得乱动安全螺母。

钢瓶上的主阀门(图2)是一个简单的开-关阀门,不能控制气体流动。它必须和某一种控制阀门共用。针阀可以控制气体流动(图2),但是如果钢瓶内装有压缩气体,在使用过程中钢瓶压力会减小,气体流动也会减小。因此,对于钢瓶中以多种气体(如 CO , N_2 , Ar , BF_3 和 CH_4)存在的混合物,如不随时调节就不能保持气体流动速率不变。只要还有在压力下凝聚成液体的混合物留在钢瓶中,就会产生其自然蒸气压力。对于这些气体(例如 CO_2 , N_2O_4 , NH_3 , $(CH_3)_3N$ 和 HF),只有用针阀调节才能保证流动速率持续不变。

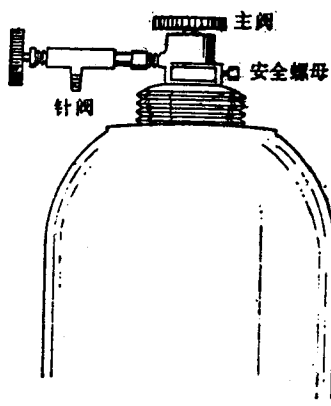


图 2

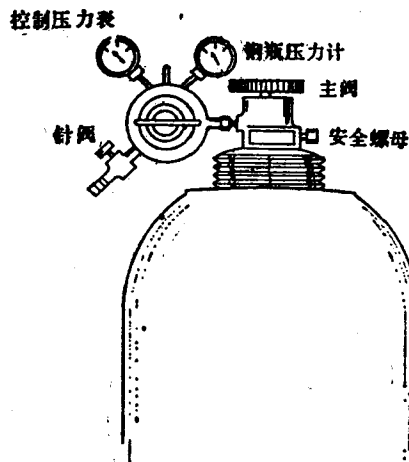


图 3

为了使钢瓶中在压力下不凝聚的气体流动速率保持恒定,需要有一个压力调节器(图3)。首先打开主阀门,右边的压力表显示出钢瓶内气体的压力。然后将杠杆沿顺时针方向拨动,打开调节器阀门。最后打开针阀将气体流速调节到所需的水平。左边的压力表显示出针阀与调节阀间的压力,调节器将保持此压力。在实验过程中,关闭针阀即可停止气体流动,但每天使用完钢瓶时应关闭主阀门,防止万一调节器轻微泄漏时造成气体的损失。钢瓶内的气体不要完全用尽,应保持大约 25lbs/in^2 (约 2atm)的压力,以免钢瓶在退回供应厂家重新填充前与空气或其它气体混杂污染。

在一些实验中将使用 N_2 气来清除反应系统中的空气,如图4所示。在反应开始之前,应将反应烧瓶上的活塞关闭,切断 N_2 气。这样将促使压力增大,结果会使连接仪器与氮气钢瓶的橡

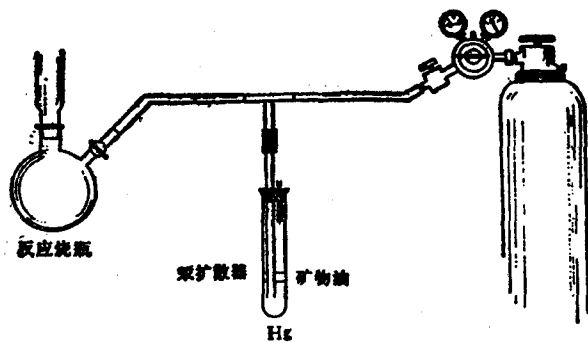


图 4

皮管爆裂。为了防止这种情况，简便的办法是在橡皮管上接一个汞扩散器作为处理过量氮气压力的安全阀(图 4)。扩散器内的汞由一层矿物油覆盖以防有毒的汞蒸发。

通用真空线

进行常规升华、真空蒸馏和生成物真空干燥时，使用简单的真空线十分方便。由这样的真空线还可以分支出实验 19 中用到的那种比较复杂的线路，或是与其本身的真空泵完全独立开来。我们使用过的系统如图 5 所示。有关真空线的构造和用途的说明，在实验 19 中与详细解释真空线技术的参考文献一起给出。使用图 5 中所示系统时，首先关闭所有通向空气的活塞，打开不通空气的活塞而将系统抽空。然后环绕冷阱放置一个装有液态 N_2 的真空瓶。如须进行升华，可将升华器(图11-3)通过橡皮真空管接向真空。打开线路上和升华器上的活塞将升华器抽空。一俟完全抽空，即关闭升华器与线路上的活塞，撤去升华器。升华管的下部受热时，物质将在静态真空条件(不与工作泵相连接)下升华。

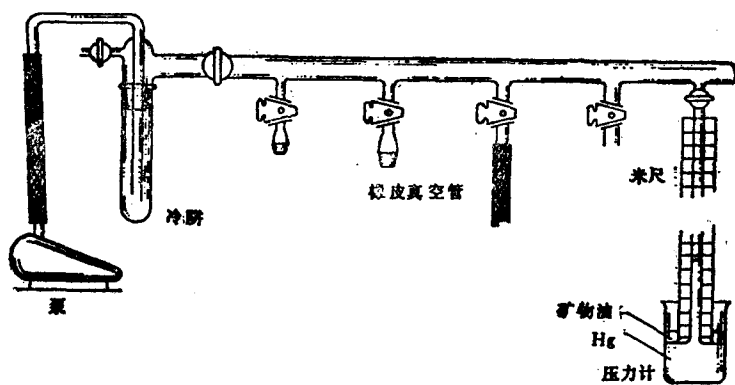


图 5

再结晶物质在从溶剂中取出时仍然是潮湿的，可在真空中将溶剂蒸发掉使其干燥。装有试样的器皿(应是能抗真空，诸如圆底烧杯或试管，如图 4 所示。不要用锥形烧瓶，因为它可能爆炸)，用研磨玻璃接头或橡皮管附接在真空线上。然后使之通向真空，可以在泵工作时的动态真空

条件下干燥。蒸发出的溶剂收集在冷阱中,应在干燥结束后倒掉。参见实验 19 中关于真空线使用后关闭的说明。

只有相当熟练的吹玻璃技术才能胜任真空线的制作,但本书并未包括这项内容。不过,有一些书可以有助于改进你的吹玻璃技术。

参 考 文 献

- R. Barbour, *Glassblowing for Laboratory Technicians*, Pergamon Press, Inc., London, 1968.
- R. E. Dodd and P. L. Robinson, *Experimental Inorganic Chemistry*, Elsevier, New York, 1954, p. 90.
- J. E. Hammesfahr and C. L. Stong, *Creative Glassblowing*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1968.
- J. D. Heldman, *Techniques of Glass Manipulation in Scientific Research*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1946.
- A. J. B. Robertson, *Laboratory Glass-working for Scientists*, Academic Press, New York, 1957.
- R. T. Sanderson, *Vacuum Manipulation of Volatile Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1948, Chapter 3.
- R. H. Wright, *Manual of Laboratory Glass-blowing*, Chemical Publishing Co., New York, 1943.
- E. L. Wheeler, *Scientific Glassblowing*, Interscience Publishers, New York, 1958.

研 究 笔 记

科学论据和实验结果的交流是科学家的一项重要而费时的任务。但如果没有这种交流,科学家们的努力便会收效甚微。交流链条上的第一个环节就是将实验情况精确而详细地记录在一个装订的笔记本内。做这种记录的目的是使你或其他人能从你的实验工作中学到东西并帮助你或他们重复你的成功,避免你的失败。正如你在本课程中很快就会学到的那样,关于合成或测量的详细资料是为那些希望重复你的实验的人所极度珍视的。你的实验笔记本上的记录,应包括比足以使你或者其他入顺利地重复你的实验更为详细的内容。过分地详细也要比忽视观察日后可能有用的东西好得多。

如果实验失败——大多数实验都是如此——应把第一次尝试详细地记下,使你能对实验步骤做出明智的纠正,以增加下次尝试中成功的机会。由于这些原因,你的笔记本中应有实验仪器的附图(或者参照本书中的附图。如果所用仪器与图中所示的不一样,即应注明改动情况)。笔记本中还应记有实验观察情况,诸如颜色改变、反应混合物的温度、所遇到的困难、称重、测量以及对光谱的相互参照(在光谱上标明得到化合物制备的笔记本页码)。所有这些实验细节都应在观察时记录在笔记本上。数据不要先写在零散纸上,这项规定并不是由古怪的教师制定的。记下观察结果然后再抄写在笔记本上纯粹是浪费时间。不用说,如果执行了这个规定,你的研究笔记本将不是一件工整的艺术品,但它应当是可以阅读的。重要的是,水和酸渍将影响到笔记本外观。你的记录应当用永久性墨水书写,错处应用单线划掉并简要注明该项删除的原因。

然后提出你的实验结论。每个实验末尾也应包括特殊要求的资料。笔记本的每一页都应注明年、月、日,以表明实验进行的时间。为了便于查阅实验,笔记本的头两、三页应空出做一个目录。等你完成了一个实验,就把题目和页码记录在这个目录内。

为了与其他科学家交流实验结果,下一个步骤是做出一个正式的有条理的报告,报告的重点放在为达到预想目标所采用的成功技术和从研究中得出的总结论上面。在本课程中,这样一份整洁的,经过精心组织的报告或许只不过呈交教师审看,然而在科学院或工业部门的研究中,这样的记录将被传送到公司或大学内,而且经常是传到全世界范围的其他科学家手中,他们将能够依靠你的贡献做出建树。

用于无机化学合成和技术的标准参考文献

- D. M. Adams and J. B. Raynor, *Advanced Practical Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1965.
- G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vols. I and II* 2nd Ed., Academic Press, New York, 1963. Originally in German.
- K. Burger, *Coordination Chemistry: Experimental Methods*, Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1973.
- Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, England, 1973. A series of 5 volumes covering virtually all areas of inorganic chemistry.
- F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Ed., Interscience Publishers, New York, 1972. Although this text is not always mentioned at the end of each experiment, it is an excellent source of further information and references on the chemistry illustrated in many of the experiments.
- D. B. Denny, ed., *Technique and Methods of Organic and Organometallic Chemistry*, M. Dekker, Inc., New York, 1969.
- R. E. Dodd and P. L. Robinson, *Experimental Inorganic Chemistry*, Elsevier, London, 1957.
- J. J. Eisch and R. B. King, *Organometallic Syntheses, Vol. I*, Academic Press, New York, 1965.
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin. A comprehensive source book of inorganic chemistry.
- Inorganic Syntheses, Vols. I-XV*, McGraw-Hill, New York, 1939-1974. An excellent source of reliable syntheses.
- W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
- W. L. Jolly, *Synthetic Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1960.
- W. L. Jolly, ed., *Preparative Inorganic Reactions, Vols. I-VII*, Interscience Publishers, New York, 1964-1971.
- H. B. Jonassen and A. Weissberger, eds., *Technique of Inorganic Chemistry, Vols. I-VII*, Interscience Publishers, New York, 1963-1968.
- H. Lux, *Anorganisch-Chemische Experimentierkunst*, 2nd Ed., Johann A. Barth. Verlag, Leipzig, 1959.

- W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, 1954.
- G. Pass and H. Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, 2nd Ed, Halsted Press, New York, 1974.
- G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Co., New York, 1962.
- D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- H. F. Walton, *Inorganic Preparations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1948.
- A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience Publishers, New York. Several volumes, which are also valuable to an inorganic chemist.

提纯和鉴定技术检验单

在制备新的化合物时，实际的制备反应往往是合成和鉴定化合物的整个过程中最容易的方面。更多的时间是花费在化合物的提纯和鉴定上。为了有助于使你对提纯和鉴定化合物的研究更有条理，下面给出了一个技术检验单。这个单包括了常用的技术，但肯定不是包罗一切的。为特殊情况已经发明出很多有独创性的方法，我们应随时探索新的技术。

提纯技术

- A. 再结晶(见实验 1, 8, 9, 14 和 20)
- B. 蒸馏(见实验 10, 17 和 19)
- C. 升华(见实验 11, 14, 15 和 19)
- D. 萃取(见实验 6)
- E. 色层分离法:
 - a) 薄层层析分离法(见实验 16 和附录 8)
 - b) 柱层析分离法(见实验 16 和附录 8)
 - c) 离子交换层析法(见实验 7)
 - d) 其他类型的层析分离法。

鉴定技术

- A. 离子的电导(见实验 1 和附录 2)
- B. 熔点
- C. 分子量(冰点下降、渗透压测定法、质谱测定法; 见实验 14 和 19)
- D. 磁化率(见实验 5)
- E. 红外光谱学(见实验 1 和 14)
- F. 紫外-可见光谱学(见实验 2)
- G. 旋光色散和圆二色性(见实验 8)
- H. 核磁共振(见实验 14 和附录 7)
- I. 质谱测定法(见实验 14 和附录 7)
- J. 电子顺磁共振
- K. Mössbauer 谱测定法
- L. 光电子能谱学。