

WUJI HUAHEWU
ZHIBEI SHOUCHE



无机化合物 制备手册

◎ 朱文祥 主编

无机化合物制备手册

朱文祥 主编



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化合物制备手册/朱文祥主编. —北京: 化学工业出版社, 2006.4
ISBN 7-5025-8537-0

I. 无… II. 朱… III. 无机化合物-制备-技术手册
IV. TQ12-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 036765 号

无机化合物制备手册

朱文祥 主编

责任编辑: 孙绥中 靳星瑞

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 黄金支点

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 52 字数 1348 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8537-0

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编撰人员名单

主 编 朱文祥

编写人员 (以姓氏笔画为序)

王杏乔	王明文	孔繁荣	叶匀分
朱文祥	刘国湘	许妙琼	延 奎
杜宝山	李文军	吴福丽	沈 平
张改莲	张智勇	陈子康	苟宝迪
周天泽	周花蕾	赵 莹	袁大强
徐秀娟	郭建权	郭炳南	靳 兰
魏益海			

前 言

无机化合物数量庞大，内容丰富，涉及面广泛。它包括周期表中元素以及它们所形成的各类化合物（除了传统的有机化合物外）。无机化合物的制备意义重大，无机化工、冶金矿业、玻璃陶瓷、无机材料等都离不开无机化合物的制备方法。它们不仅具有重要的实用价值，而且在化学研究中，尤其是新型无机化合物、有机金属化合物以及配合物的制备中具有指导意义。本手册汇总了2000多种无机化合物的制备方法，几乎覆盖了到目前为止已见文献报道的所有重要无机化合物的制备方法。相信本书不仅对化工行业的人员有重要帮助，而且对无机化学相关领域的科研人员，也是一份宝贵的资料。

配位化合物以及有机金属化合物数量巨大，由于篇幅所限，本手册仅包括某些经典的配合物。对于新型的配合物及有机金属化合物，宜单独编撰成册。本书编者力图最全面、最准确、最及时地汇集国内外各个时期的无机化学家们的工作成果。这些资料的来源包括国内外出版发行的无机合成手册、化学字典、无机合成丛书、专著、期刊、专利等（在正文中都有标注）。其数量不胜列举，作者只能在此一并致以衷心感谢。

参加本手册撰写工作的有北京师范大学、北京大学、复旦大学、武汉大学、吉林大学、北京理工大学、北京化工大学、首都师范大学、北京科技大学、首都经贸大学等高校和中科院化学研究所、中科院高能物理研究所专家、教授、学者，他们同心协力、认真负责地收集材料，精心细致地撰写文稿，核对数据，为此付出了辛勤的劳动。全书由朱文祥统一规划设计，并负责对全书的审阅和修改工作。责任编辑从策划、组织到编辑加工也作了大量的工作。

由于工作量巨大，时间紧迫，撰写中存在某些问题，已在作者的预料之中。作者诚心希望读者将你们发现的问题或意见、建议坦诚告知我们，以便在将来再版时修正。

朱文祥

2006年9月

手册中条目查询方法说明

元素周期表是化学家们最熟悉的化学工具。本手册对化合物的编码排序就是采用了周期表的结构。全书分成十八章，分别对应于周期表中 18 列元素。在同一列内由上到下按周期排列。每一个单质或化合物都有一个编号，每个编号由两个数据构成：前面的罗马数字表示所在的章数，也即元素在周期表中的列号；后面的阿拉伯数字表示该物质在该章中的编号，如 VII-72 为第七章中的第 72 条目。在每章内部的条目编号，对于单质按周期序列由上到下排列，如 F, Cl, Br, I; O, S, Se, Te 等。对于二元化合物，则按电正性元素所在的列排定章号，由电负性元素按周期由上到下排定编号，如 CaO、Na₂S 分属于第二章和第一章，而不属于第十六章。对于多元化合物，则按中心元素所在的列排定章号，再按中心元素的氧化态由低到高以及第三种元素在周期表中的位置排序。如按下列顺序排定亚硝酸盐与硝酸盐的次序：LiNO₂, NaNO₂, KNO₂, Mg(NO₂)₂, Ca(NO₂)₂, Sr(NO₂)₂, Ba(NO₂)₂, Co(NO₂)₂, Cu(NO₂)₂; LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, RbNO₃, CsNO₃, Be(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Sc(NO₃)₃, Y(NO₃)₃, La(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Pr(NO₃)₃, Nd(NO₃)₃, Sm(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃……无水化合物和它的水合物分属不同条目，水合物中含有不同数目结晶水者则属同一条目。

目 录

第一章 碱金属元素	1
参考文献	35
第二章 碱土金属	40
参考文献	69
第三章 钪族元素	72
参考文献	173
第四章 钛族元素	181
参考文献	198
第五章 钒族元素	200
参考文献	227
第六章 铬族元素	231
参考文献	280
第七章 锰族元素	284
参考文献	314
第八章 铁族元素	316
参考文献	335
第九章 钴族元素	337
参考文献	350
第十章 镍族元素	352
参考文献	359
第十一章 铜族元素	361
参考文献	375
第十二章 锌族元素	377
参考文献	390
第十三章 硼族元素	393
参考文献	469
第十四章 碳族元素	472
参考文献	586
第十五章 氮族元素	597
参考文献	665
第十六章 氧族元素	672

参考文献	753
第十七章 卤族元素	759
参考文献	809
第十八章 稀有气体	814
参考文献	822

第一章 碱金属元素

【I-1】 锂 (lithium) $\text{Li}=6.941$ CAS RN: 7439-93-2

市售锂通常为固体,可制成锂片、锂丝,存放于石蜡或煤油中。

制法^[1,2] 用电解法制备金属锂。

将氯化锂 LiCl 在不超过其熔点 (602°C) 的温度下灼烧干燥 1h。

使用经过氢氧化钾脱水干燥的、新蒸馏的吡啶溶解上述氯化锂,制成 11.81% 的氯化锂的吡啶溶液作为电解液。用石墨板作阳极,光洁的铂片或铁片作阴极,无隔膜。电解时采用的电压为 1.4V,电流密度为 $0.2\sim 0.3\text{A}/100\text{cm}^2$ 。

提纯方法^[3,4] 用真空蒸馏法提纯金属锂。

提纯装置如图 I-1 所示。在石英管 r 中放入低碳钢制备的坩埚,中间以小瓷片 p 垫起,将石英管与坩埚隔开。坩埚中插入钢镍或铜制的冷却管 f,冷却管外面有一层玻璃管,连带磨口盖,将石英管密封,并与真空泵相连,磨口部分以蛇形管 w 冷却。

向坩埚中加入待提纯的金属锂,为了避免氧化物、氮化物对产品的污染,可在金属锂上铺一薄层已经过脱脂的钢纤维。维持低温长时间蒸馏,在冷却管 f 上即有锂析出。但所得的锂中挥发性杂质较多。待装置冷却后通入高纯氩气,打开磨口盖,取出冷却管,连同磨口盖外套玻璃一并换上一付新的冷却管,升高温度进行减压蒸馏 (真空度 $\leq 0.133\text{Pa}$)。为了保证锂的纯度,坩埚中的锂不能全部蒸干净,才能达到分离不易挥发性杂质的目的。待装置冷却后,在氩气氛围中打开磨口盖,在通有氩气的干燥箱中,用刮刀将冷却管上的纯净金属锂刮下。将上述操作反复进行即可得到高纯度的金属锂。

性质 锂为银白色金属,质地较软。相对密度 0.534 (20°C)。熔点 180.54°C ,沸点 1336°C 。室温时在干燥空气中不易被氧化,浮在水上而不下沉,与水反应缓慢,与氮气反应形成氮化锂。干燥的石墨粉可作锂灭火剂。处理金属锂时,其注意事项与金属钠相同。参阅 [I-21]。

【I-2】 碳化锂 (lithium carbide) $\text{Li}_2\text{C}_2=37.904$ CAS RN: 1070-75-3

制法^[5,6] 将金属锂切成小块,以金属锂与炭黑的质量比为 7:12 相混。将混合物放入钢制的燃烧舟中,将燃烧舟放置于钢制的燃烧管里,燃烧管放在一个可以抽真空的瓷管内,在减压 (抽真空) 的情况下,加热至 $600\sim 700^\circ\text{C}$,并保温 30min,即可制得碳化锂。

性质 碳化锂为白色结晶,相对密度 1.65。遇水分解。

【I-3】 氮化锂 (lithium nitride) $\text{Li}_3\text{N}=34.38$ CAS RN: 26134-62-3

氮化锂有市售品。

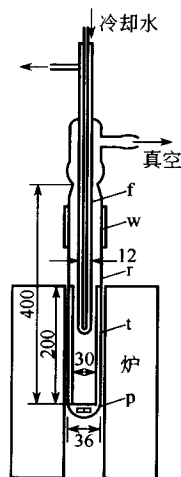


图 I-1 锂的蒸馏装置
(图中单位为毫米)

制法 1^[7] 本方法是在高温下用金属锂和纯净的氮气直接反应，制得的产品纯度可达 95%~99%。

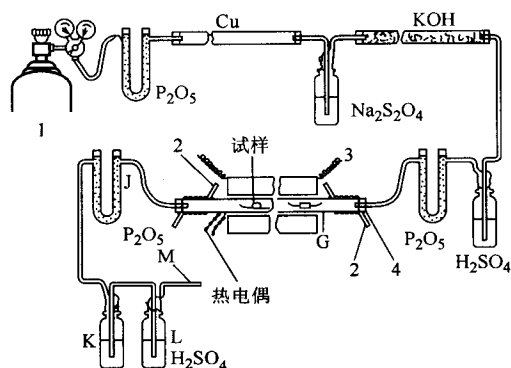


图 I-2 氮化锂的制备装置

- 1—氮气瓶；2—冷却管；3—电炉；4—橡胶塞；
G—反应管；J—U形管；K—倒流瓶；
L—洗气瓶；M—玻璃旋塞

后，缓慢打开旋塞，逐渐降低氮气的压力。待反应管冷却至室温，取出氮化锂产物。

制法 2^[8,9] 本方法是用氧化锆坩埚作容器，在 800℃ 高温下进行反应，可得到氮化锂结晶。

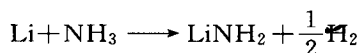
反应仪器如图 I-3 所示：a 为表面涂了一层熔融氟化锂（熔点 840℃）的氧化锆坩埚，将 a 放在铁制保护坩埚 b 中，然后将两者一并放入耐高温的瓷管 c 中。用玻璃盖将瓷管盖好，并密封。玻璃盖联接三通活塞，可抽真空或通入气体。玻璃盖与瓷管密封处的外围有蛇形管可通冷却水。

在通氮气的操作箱内将锂的表面刮净，切成小块，在氩气的保护下，装进坩埚 a。将瓷管密封后，抽真空，通氮气，反复操作多次。如欲制得较大的氮化锂晶体可在 400℃ 时开始氮化，并以 20%（体积分数）的高纯氮气稀释纯净并干燥的氮气，然后逐渐升温至 800℃，可得氮化锂。

性质 氮化锂为红宝石色的半透明晶体，为六方晶系。相对密度 1.28。熔点 (843±2)℃。遇湿气分解放出氨气，故应在氮气中保存。

【I-4】 氨基化锂 (lithium amide) $\text{LiNH}_2 = 22.964$ CAS RN: 7782-89-0

制法 1^[10] 金属锂在氨气中加热，可制得较大的氨基化锂。



将金属锂装在镍制的细长槽中，镍槽放在玻璃管中，将管斜放在电炉中，将炉加热至 380~400℃，从管的一端通入氨气，熔融的氨基化锂从另端流出，在反应管的冷却部分固化。这样金属锂可以不断地露出新鲜表面，保证反应连续进行。

反应仪器装置如图 I-2 所示：将氮气通过装有五氧化二磷的 U 形管和赤热铜屑的石英管，以充分脱氧。然后使氮气通过氢氧化钾干燥管和浓硫酸的洗气瓶，进一步除去水分。反应管是长 90cm、内径为 5cm 的铁管，管内装有一个小铁盘和一个大铁盘。管外有电阻丝加热并有热电偶测量温度。

首先，将氮气通入反应管（注意：准备反应、进行反应和反应结束始终是在氮气中）。逐步升温至 200℃，目的是驱赶反应管内的空气和水分。待反应管冷却，在小盘中加入一粒新切的 0.5cm 大小的锂粒，用来脱氧脱水。在大盘中加入 10~12 粒同样大小的锂粒作为反应物。通气 1h 后缓慢升温至 450℃。反应结束后，

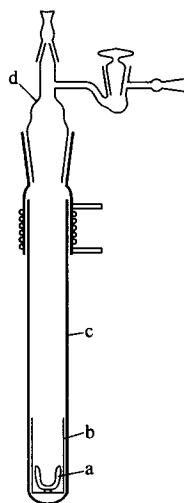


图 I-3 制备氮化锂

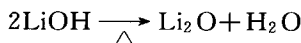
- a—氧化锆坩埚；
b—铁制坩埚；
c—瓷管；
d—反应仪器

制法 2^[11] 将两个镍坩埚上下叠放，装入直立的玻璃管中。在上面的镍坩埚底部钻三个 1.5mm 的小孔，当在氨气流中加热至 400℃ 时，熔融的氨基化锂即可不断地滴入下面的坩埚中，并在氨气流中冷却固化。

性质 氨基化锂是一种无色透明有光泽的结晶体。相对密度 1.178 (17.5℃)。熔点 380~400℃。在真空中加热至 450℃ 时可分解放出氨气，并生成亚氨基锂。Li₂NH 在 750~800℃ 分解为 Li 和 NH₃。

【I-5】 氧化锂 (lithium oxide) Li₂O=29.88 CAS RN: 12057-24-8

制法 1^[12] 无水氢氧化锂热分解法。



反应仪器装置如图 I-4 所示。

将无水氢氧化锂 200g 用银箔包好，放在长约 30cm、宽约 8.9cm 的镍盘中，将镍盘放入不含二氧化碳的管式炉内，密封，减压并加热，将温度控制在 (675 ± 10)℃ 范围内，30min 以后停止减压。待温度降至 50℃ 时破空，破空过程中通入不含二氧化碳的干燥空气。将镍盘迅速转移至干燥箱中，可得到 125g 含量为 98% 的氧化锂。

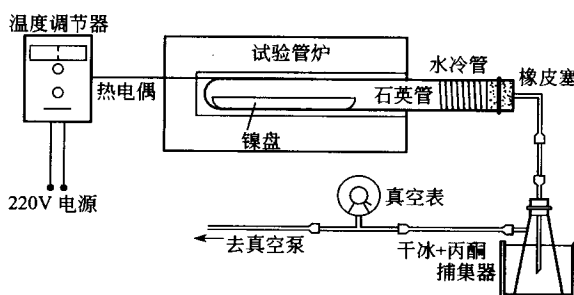
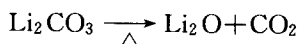


图 I-4 氧化锂的制备装置

制法 2^[13] 无水碳酸锂热分解法。



将纯净的碳酸锂放在瓷管内的铂盘中，减压，同时加热至 700℃ 使其分解，保温 50h，直至检查不再有气体产生为止。此时铂盘中的白色残留物质即为氧化锂。由过氧化锂加热分解，也可制得氧化锂。

性质 氧化锂为氟化钙型的白色结晶。相对密度 2.013 (25℃)。熔点 1570~1727℃，沸点 2600℃。1000℃ 以下开始升华。溶解度 6.67g/100g 水 (0℃)，10.02g/100g 水 (100℃)。高温下可以侵蚀玻璃、二氧化硅和许多金属，与水反应较其他碱金属氧化物缓和。氧化锂极易吸收二氧化碳和水分，因此必须在密闭容器里储存。

【I-6】 过氧化锂 (lithium peroxide) Li₂O₂=45.88 CAS RN: 12031-80-0

制法 1^[14] 用氢氧化锂和计算量的过氧化氢反应。10g 氢氧化锂可得 5~6g 过氧化锂。



将氢氧化锂溶于 95% 的乙醇中，制成饱和溶液，煮沸，同时加入计算量的过氧化氢，即有沉淀产生。倾析沉淀上面的清液，用 95% 乙醇将沉淀煮沸二次，每次煮 30min。将洗涤液分离出去，将沉淀放置在装有五氧化二磷的真空干燥器中，抽真空放置过夜，可得 99.4% 的过氧化锂。

制法 2^[15] 用一水合氢氧化锂与过氧化氢反应，经较长时间的干燥可得 96% 纯度的过氧化锂，产率为 80%。主要杂质为 2% 的碳酸锂和约 1.8% 的过氧化氢。





先生成氢过氧化锂，再使其分解。其反应时间较长。

反应仪器装置如图 I-5 所示。

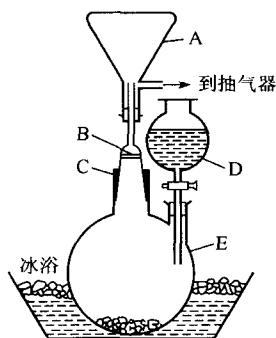


图 I-5 过氧化锂制备装置

- A—500mm 吸滤瓶；
B—玻璃砂芯/漏斗；
C—古代坩埚支架；
D—分液漏斗；
E—500mL 两颈圆底烧瓶

将两颈圆底烧瓶置于冰盐浴中冷却，加入 60g (14.30mol) 一水合氢氧化锂，系统密闭之后，开启真空泵，建立较低的真空。通过分液漏斗滴加 30% H_2O_2 250g，同时剧烈振荡装置。注意烧瓶不能离开冰盐浴。滴加完毕，将分液漏斗活塞基本关闭，在分液漏斗上加一支碱石灰干燥管，将整个仪器倒置并固定在铁环台上。溶液通过玻璃砂芯漏斗被抽吸到吸滤瓶中，留在玻璃砂芯漏斗中的固体产物被尽量吸干，迅即移至装有五氧化二磷的真空干燥器里。每天抽真空一次，持续 1~2 个月，可得过氧化锂 26g。

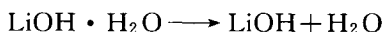
性质 过氧化锂为白色细小晶体。据报道属于四方与六方两种晶系。相对密度 2.26。容易制成氧化锂。将 Li_2O_2 置于派勒克斯 (pyrax) 玻璃管中，在真空中加热 300°C ，即生成粉末状完全白色的纯氧化锂，可得理论收率。

【I-7】 氢氧化锂 (lithium hydroxide) $\text{LiOH}=23.95$ CAS RN: 1310-65-2

市售氢氧化锂一般为—水合物，有分析纯和化学纯试剂。

制法^[16,17] 用—水合氢氧化锂为原料，在装有五氧化二磷的干燥器中干燥数日，可得到无水氢氧化锂。

也可在氢气流中缓慢加热—水合氢氧化锂至 140°C 脱水而制得。



仪器装置如图 I-6 所示。

A 是一个不锈钢的转鼓 A，在转鼓中加入—水合氢氧化锂 876.8g (20.9mol)，同时通入不含 CO_2 的干燥空气，调节气体喷灯的煤气和空气流量，使鼓内温度保持在 $130\sim 150^\circ\text{C}$ ，加热 1h，当观察到鼓内水蒸气消失，即生成了干燥的粒状无水氢氧化锂，停止加热，直到炉温降至 50°C ，在不含 CO_2 的干燥空气的干燥箱中转移至瓶中，密封保存。

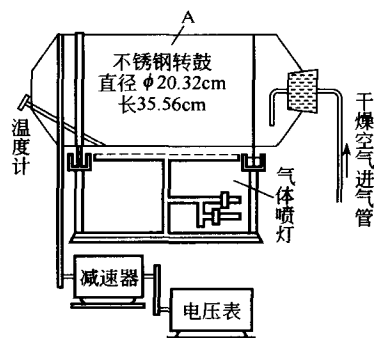


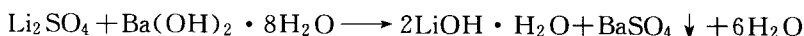
图 I-6 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水装置

性质 无水氢氧化锂为白色半透明粒状固体，属正方晶系。相对密度 1.83。熔点 445°C ，沸点约 925°C 。在 100g 水中的溶解度为 12.7g (10°C)，17.5g (100°C)。很容易在空气中吸收二氧化碳和水分，但较 NaOH 稍差。对皮肤有刺激性。

【I-8】 —水合氢氧化锂 (lithium hydroxide monohydrate) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}=41.96$ CAS RN: 1310-66-3

市场上出售的多为—水合氢氧化锂。

制法^[18] 将等摩尔的硫酸锂和八水合氢氧化钡的水溶液进行反应。



除去沉淀，将滤液置铂皿中，真空蒸发，浓缩至过饱和溶液，放置三星期以后形成—水合氢

氧化锂的针状大结晶。

性质 白色晶体，相对密度 1.51。在 25℃ 的饱和水溶液中含 Li_2O 7.15%。易失水而成无水氢氧化锂。

【I-9】 硫化锂 (lithium sulfide) Li_2S =45.94 CAS RN: 12136-58-2

性质活泼，不稳定，在空气中易吸湿，易被氧化，因此通常无市售纯品。

制法^[19] 由单质直接化合，即将化学计量的锂和硫混合，在镍坩锅中于惰性气氛（氩或氮气）下加热到熔融，待形成均一熔体即可。

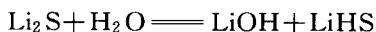
也可以用炭粉将硫酸锂还原：



取 100g 硫酸锂和 436g 炭粉的混合物，在电炉中加热到形成均一熔体。

性质 氢气在高温下不影响此硫化物。氧气或空气中的氧可氧化此硫化物，300℃ 即可使之释出二氧化硫。200℃ 时，可与碘反应，生成碘化锂。与碳在电弧炉中加热，生成碳化锂。与磷在 1000℃ 时，尚不反应。和硫化氢结合成硫化氢化锂。

本品极易溶于水，水溶液中形成氢氧化锂和硫化氢化锂，呈强碱性：



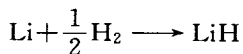
盐酸与硫化锂，在冷时即迅速反应，生成硫化氢及氯化锂：



【I-10】 氢化锂 (lithium hydride) LiH =7.95 CAS RN: 7580-67-8

市售品有分析纯和化学纯试剂。可用作有机化合物的还原剂。

制法^[20,21] 由纯净的金属锂和纯净的氢气可以制得纯度为 99.8% 的氢化锂。



氢化锂的制备装置如图 I-7 所示：

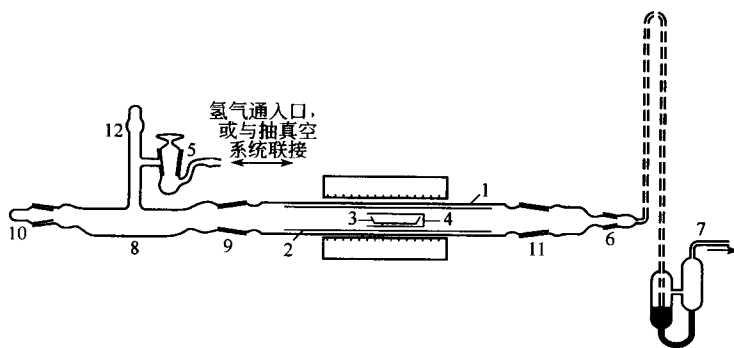


图 I-7 制备碱金属氢化物的装置

在充满氩气的干燥箱中，将表面已被刮得很光洁的锂装在一个用电解铁制成的反应舟中，为了避免锂在熔融时会扩散透过铁，将反应舟装入一个电解铁制成的保护管中，再把保护管装进无缝钢管 2 中。通入氢气并升温至 700℃，约 15h，使反应进行完全。所得氢化锂在此温度为液态（熔点 680℃），冷却后 LiH 为无色透明的粗粒结晶。俟其完全冷却之后，在 CO_2 保护气氛中取出 LiH ，装入氮封的瓶里，保存于

暗处。

性质 氢化锂为玻璃状无色透明固体，结晶为 NaCl 型。相对密度 0.82。熔点 680℃。遇光迅速变成灰色。常温下在干燥空气中不分解，与水可发生下列反应而分解。



在常温下和氯、氧、氯化氢不发生作用。可用作还原剂，氢气发生剂。

【I-11】 氘化锂 (lithium deuteride) LiD=8.95 CAS RN: 13587-46-1

可用单质锂和氘气直接化合按氢化锂的方法制备，两种锂的化合物性质相似。

制法^[22~24] 首先应将锂和氘气提纯，可以制得纯度为 99.8% 的制品。

将含 3% 杂质的金属锂在 700℃ 真空蒸馏后，在 1100℃ 真空再蒸馏纯化。氘气系从 99.8% 的高纯重水和金属钠反应制得。

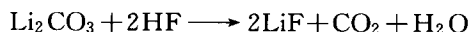
在氩气氛中将表面光洁的锂装在制备氘化锂装置的舟中。因为熔融的锂会扩散透过铁，故应将另一根电解铁制的保护管套进无缝钢管中。把锂装入后，将反应器抽空，并充以氩气，加热。温度逐渐升到 750℃，用装置中的压力变化来检测和确认氘化锂的生成。俟完全冷却后，在惰性气氛保护下，将氘化锂取出，以防止在装置较冷部分沉积的升华产物自动着火燃烧。

性质 本品为白色固体，可能由于含微量锂而局部带蓝色。熔点 680℃。在红热时与氧气反应，生成氧化锂与重水；遇湿气分解。

【I-12】 氟化锂 (lithium fluoride) LiF=25.94 CAS RN: 7789-24-4

市售品有分析纯和化学纯试剂。

制法^[25] 用碳酸锂与氢氟酸反应。



在铂皿中加入 40% 的氢氟酸，再将纯净的碳酸锂慢慢加入，时有二氧化碳放出，加热将溶液蒸干并强烈灼烧，赶尽 CO₂ 和水分，趁热用铂杵将干涸的氟化锂粉碎，装入塑料瓶中保存。

性质 氟化锂为白色粉末或细小颗粒，为 NaCl 型的立方晶系结晶。相对密度 2.64。熔点 842℃，沸点 1676℃，于 1100~1200℃ 时挥发。难溶于水，18℃ 时在 100g 水中的溶解度为 0.27g (18℃)。不溶于乙醇，可溶于酸中。与氢氟酸生成 LiHF₂ 结晶，与氢氧化锂水溶液即生成 LiOH·LiF。

氟化锂可用来制备光学光电研究用的单晶体，也可用作坩埚衬里以熔融金属锂。

【I-13】 氟化氢锂 (lithium hydrogen fluoride) LiHF₂=45.95

本品系氟化锂与氟化氢形成的酸式盐。

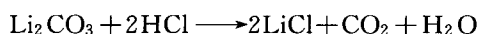
制法^[26,27] 将氟化锂的水溶液与过量氢氟酸，在塑料皿或铂皿中于水浴上加热。不断蒸发，析出小晶粒即得。

性质 红热下分解转变为中性盐氟化锂。

【I-14】 氯化锂 (lithium chloride) LiCl=42.39 CAS RN: 7447-41-8

市售有含 99.0% 以上的无水氯化锂的特级试剂，也有分析纯和化学纯的试剂。

制备与精制^[28] 将碳酸锂溶于盐酸中，蒸干，即可制得氯化锂的白色粉末。



为了制得特别纯的无水氯化锂，必须精制提纯。精制方法有三：（1）经碳酸盐进行精制；（2）使氟化锂沉淀后转变成氯化锂；（3）采用离子交换树脂进行精制。现将（3）法择要介绍如下：

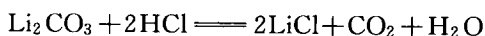
阳离子交换树脂采用 Amberlite IR-120 氢型树脂，容量 100mL；阴离子交换树脂采用 Amberlite IRA400 氯型树脂，容量 100mL。将氯化锂溶于 25%（摩尔分数）甲醇—水混合溶剂中制成氯离子浓度在 1mol/L 以下的原液，也可用 25%（体积分数）甲醇的 0.5mol/L 盐酸作为洗提液，可在室温下操作。此方法可除去难以除去的钙离子和 70% 硫酸根离子，得到纯氯化锂。此法简单、迅速。

性质 氯化锂与潮解性白色粉末，属 NaCl 型结晶，相对密度 2.07。熔点 614℃，沸点 1357℃。易潮解，在 100g 水中的溶解度为 67g（0℃）、127.5g（100℃）。可溶于乙醇、丙酮、吡啶等有机溶剂。注意密封保存。

【I-15】 一水氯化锂 (lithium chloride monohydrate) $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} = 60.394$ CAS RN: 16720-20-2

可由氯化锂的水溶液蒸发结晶制得，也可由碳酸锂与盐酸中和后生成，关键在于析晶温度。

制法^[29,30] 在瓷皿中将纯碳酸锂溶于适量 20%~25% 的盐酸，反应为：



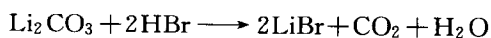
宜小心防止溅失。将溶液加热，并滤除杂质，微酸性的滤液承接于另一瓷皿，于不高于 90℃ 温度下蒸浓溶液；在不低于 25℃ 下冷却，析出一水氯化锂晶体。过滤，将此晶体在 2 张滤纸间压干，保存于磨口玻璃瓶中。

性质 本品可在 40℃ 干燥，于四氯化碳下长期保存而不分解；其乙醇水溶液在 25% 盐酸中，于 15℃ 下得二水合物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【I-16】 溴化锂 (lithium bromide) $\text{LiBr} = 86.85$ CAS RN: 7550-35-8

市售品有化学纯试剂。

制法^[31,32] 将纯净的碳酸锂溶解于氢溴酸溶液中，蒸发至干，除净 CO_2 和水分，即得溴化锂。



如果要制得特别纯净的溴化锂，则可进行再结晶数次，除去大部分杂质。具体操作如下：将氢溴酸加入 LiBr 溶液中使溴化锂沉淀。通入氮气同时加热上述溶液和沉淀以除去过量的酸。在氮气氛围下将沉淀滤出。利用溴化锂在不同温度下，在水中溶解度的较大差别进行再结晶，重复再结晶 4~5 次。最后在铂容器里，氮气氛围中 160℃ 保持 7 天以上，将这样的精制溴化锂封入玻璃管中保存。

性质 溴化锂为白色粉末或粒状晶体，属立方晶系。相对密度 3.464。熔点 442~547℃，沸点 1265℃。易潮解，在 100g 水中的溶解度为 142.7g（0℃），243.6g（82℃）。可溶于乙醚、乙醇、戊醇等溶剂中。有一水合物、二水合物、三水合物，常温时多为二水合物，160℃ 以上转变为无水物。

【I-17】 一水溴化锂 (lithium bromide monohydrate) $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O} = 104.841$ CAS RN: 13453-70-8

本品由溴化锂溶液或碳酸锂与氢溴酸中和反应所得的盐溶液蒸发结晶制得，关键在于控制析晶温度。

制法^[33] 将溴化锂溶液加热到 200℃，蒸发浓缩，于 190℃ 下冷却得颗粒状一水物沉淀。如在 159℃ 凝固，几乎全部形成一水物。也可在 44℃ 以上于过饱和溶液中析晶。

性质 为白色粒状晶体。其化学性质与溴化锂相同。

【I-18】 三水合碘化锂 (lithium iodide trihydrate) $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = 151.87 CAS RN: 7790-22-9

市售品大致相当于三水合物，纯度约 99%。

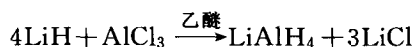
制法^[34] 将碳酸锂投入烧瓶中，加水，水量按生成的三水合物过量 10%~15% 计算，烧瓶放在冰浴中冷却，同时通入碘化氢气体，当碳酸锂全部溶解时，即到达反应终点。此时溶液为酸性，可加入少量碳酸锂中和，用 pH 试纸试之为中性。过滤，收集滤液在蒸馏瓶中，装好冷凝器，蒸馏出一定量的水分，将浓缩液倾入事先涂复硅酮油、用布充分擦干净的蒸发皿中，放在干燥器中冷却，即有三水合碘化锂的白色结晶析出。较稳定。

如欲制取无水碘化锂，可在惰性气体中加热到 300℃，三水合物失水而得。

性质 无水碘化锂为无色结晶粉末，立方晶系，易吸潮而分解。相对密度 4.063 (25℃)。熔点 446℃，沸点 1190℃。溶于水而成三水合物。溶于乙醇。三水合物在 70.5℃ 时溶于结晶水，75~80℃ 转变成二水合物，80℃ 以上到 120℃ 失去二个结晶水而成一水合物，300℃ 以上成为无水物。

【I-19】 氢化铝锂 (lithium aluminium hydride) LiAlH_4 = 37.954 CAS RN: 16853-85-3

制法^[35] 用氢化锂为原料与三氯化铝或三溴化铝在乙醚溶液中作用，可制得氢化铝锂。



预先粉碎氢化锂；在 N_2 气氛中将块状的氢化锂粉碎成细小颗粒，并过筛。颗粒大小决定反应的难易。

乙醚的干燥：所用的乙醚须绝对干燥并且不含过氧乙醚。用 CaCl_2 和金属钠来干燥还显不够，应用 NaOH 或 CaH_2 脱水，然后进行蒸馏以除去水分和过氧乙醚。

氢化铝锂的制备：取三口烧瓶、滴液漏斗、回流冷凝器、搅拌棒等进行干燥后备用。并注意切莫使 AlCl_3 吸潮。

在三口烧瓶中加入 23.5g (2.96mol) 的 LiH 和 200mL 乙醚制成悬浊液，在强烈的搅拌下滴加入 71.2g (0.534mol) 的三氯化铝乙醚溶液 300mL。乙醚呈现沸腾状说明反应开始。调节滴加速度控制反应平稳的进行。 AlCl_3 滴加完毕后，继续搅拌直至反应终止，静置片刻。用 N_2 气将烧瓶中的反应物压出，使经过一个玻璃砂芯漏斗过滤，将澄清的滤液蒸发至黏稠状，残余的乙醚在减压下 70℃ 除去，剩余物即为氢化铝锂。收率约 85%。

如果滴加 AlCl_3 时未发生反应，或者反应以后又停下来，表明 LiH 粉碎得细度不够。遇以上情况可在烧瓶中加入 30mL LiAlH_4 (3g) 的乙醚溶液作为引发剂，以避免反应因延缓可能导致的突发式的爆炸反应。

若以 AlBr_3 代替 AlCl_3 ， LiH 的颗粒可不必太细，可以似黄豆大小，不致影响反应的进

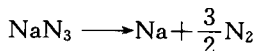
行。操作步骤类似于使用 AlCl_3 。加完 AlBr_3 可加热至乙醚沸腾的温度，冷却后过滤即得 LiAlH_4 的乙醚溶液。

性质 无色固体，容易吸潮分解，室温时在干燥空气中稳定。其乙醚溶液可作还原剂或氢化剂。

【I-20】 钠 (sodium) $\text{Na}=22.989$ CAS RN: 7440-23-5

市售有特级和一级试剂，保存在石蜡或煤油中。

制法 1^[40] 用碱金属的叠氮化合物在高真空下加热分解，可以制得很纯的不含气体的碱金属。



分解叠氮化合物的仪器装置如图 I-8 所示：

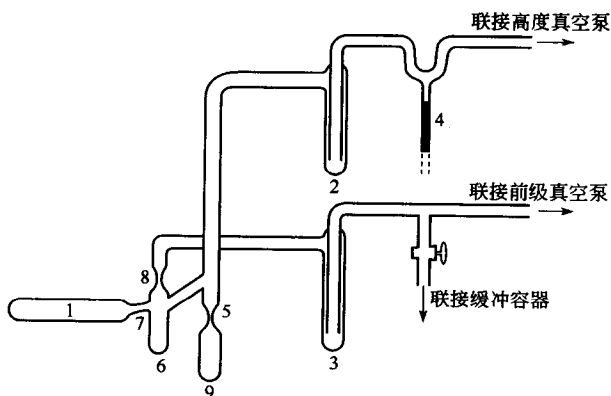


图 I-8 由叠氮化物制取碱金属的装置

1—分解反应管；2，3—冷阱；4—汞封活门；5，6—接受器；
7，8—烧封处；9—盛装制得的金属用的安瓿

仪器是由在高温下能够耐碱腐蚀的硬质玻璃制成。为防止由于叠氮化合物的分解而引起装置内的压力突然升高，所有导管的直径都应大于 $12\sim 16\text{mm}$ 。

将叠氮化合物在玛瑙研钵中研细，装入分解反应管中，约占反应体积的 $1/4$ ，使其均匀分布，然后将反应管与整个装置熔接在一起，反应管放在电热套中，将盖斯勒 (Geisler) 放电管真空规与装置妥善连接，两个冷阱均浸入液化空气中。

开启前级真空泵将装置抽真空，并加热至 200°C ，保温 12h，若放电管中无放电现象，说明装置中达到并维持良好的真空状。调高电炉的温度使之逐渐升至 275°C (叠氮化钠的分解温度)，关闭汞封活门 4，不致使叠氮化物分解时放出的 N_2 将叠氮化物挟带至接受器 5 中，与金属钠混杂在一起。一旦分解反应开始，装置内的压力会突然增高，为了减低压力，要调低温度，同时打开联接缓冲容器的阀门 (缓冲容器是一个用前级真空泵已抽成真空的 8L 的圆底烧瓶)。另外还要注意避免叠氮化合物因过热而引起的爆炸性分解，而将装置炸碎。

当盖斯勒放电管中放电现象消失时，标志分解反应完成。金属钠由反应管被蒸馏到接受器 6 中，在联接管 7 处将反应管 1 熔封拉下，同时将导管 8 熔封，隔断前级真空，开启高真空泵，并打开汞封活门 4，加热接受器 6，使更纯的金属钠进入 5。将 5 中的金属钠熔融，