

JACOB KLEINBERG 主编

无机合成

第七卷

科学出版社

无 机 合 成
JY1/96/27

第 七 卷

〔美〕 JACOB KLEINBERG 主编

张 靓 华 等 译

申 泮 文 校

科 学 出 版 社

1 9 7 4

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的《无机合成》第七卷译出的。本书主要是提供每项合成方法的要点,使具有一般经验的化学工作者参考本书进行实验就可以取得效果。本卷按照元素周期系的族次分章,共介绍了 65 项合成实验方法。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍,最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。本书适于化学、化工工作者参考,也可以作为大学化学系、化工系无机化学专业师生的参考书。

Editor-in-Chief Jacob Kleinberg
INORGANIC SYNTHESSES Vol. VII
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, London
1 9 6 3

无 机 合 成

第 七 卷

[美] Jacob Kleinberg 主编

张 靚 华 等 译

申 泮 文 校

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1974 年 5 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1974 年 5 月 第一次印刷 印张: 7

印数: 0001—10,400 字数: 181,000

统一书号: 13031·158

本社书号: 279·13—4

定 价: 0.88 元

译 者 的 话

无机合成是一个广阔的基础理论工作领域,同时它又在科学技术领域内起着重要的作用。在我国社会主义革命和社会主义建设事业中,无机合成工作正在日益得到发展。遵照伟大领袖毛主席关于“**洋为中用**”的教导,我们翻译了《无机合成》这部丛书,希望我们的翻译工作能够对这方面的研究工作起到一定的参考作用。虽然说本书中所包括的各项合成,都是经过复核的,照所列条件进行实验,都可以无误地得到重复,但由于在我们的工作中,往往有我们自己的特定条件,不可能也不必要照搬原文规定的条件,决不能生吞活剥地毫无批判地吸收,而是要掌握合成原理,结合现有条件,发挥集体智慧,进行我们自己的创造性劳动。做到有所发现,有所发明,有所创造,有所前进,那么本书也就起到它应尽的洋为中用的作用了。

本书共介绍了 65 项合成,其中包括 31 项络合物的合成,这反映了络合物化学在近代无机化学中日益增长的发展趋势;另外还包括 5 种标记化合物的合成,这也是无机化学重要工作领域之一,应请读者们都给以一定的注意。

为了在短期内把本书的翻译工作迅速赶上国外原文书的出版进度,我们组织了集体力量,在三个月内完成第七卷的翻译工作,参加工作的有山西大学化学系的张靓华、李士绮、陈惠萱、王恕昌、陈复之、马信忠、刘成俊、叶松培、李跃龙、齐景韶、申泮文等同志。由于时间仓促,译文中可能存在一定缺点和错误,恳切希望读者批评和指正。

1973 年 3 月

目 录

第一章 (I A 族)

1. 氢氧化锂和氧化锂..... 1

第二章 (I B 族)

2. 铜(II)的 1-苯基缩二胍-对磺酸络合物 5
3. 四聚[一碘(三正丁基膦)合铜(I)] 和 [一碘(2,2-联吡啶)(三正丁基膦)合铜(I)] 7

第三章 (II A 族)

4. 一水合碘酸钡..... 11

第四章 (III A 族)

5. 氮化镓(III)..... 13
6. 溴化铟 (I) 15

第五章 (IV A 族)

7. 六氯代二硅醚..... 18
8. 三氯代硅硫醇..... 22
9. 氯化三(乙酰丙酮基)合硅盐酸盐和一些衍生物[氯化三(2,4-戊二酮基)合硅盐酸盐和一些衍生物] 24
10. 锗、锡、砷和锑的氢化物..... 27

第六章 (IV B 族)

11. 氯化钛(III) (三氯化钛) 36
12. 二[三(乙酰丙酮基)合钛(IV)]六氯钛(IV)酸盐{六氯钛(IV)酸二[三(2,4-戊二酮基)合钛(IV)]} 40

13. 碘化锆(IV) (四碘化锆)	41
--------------------------	----

第七章 (V A 族)

14. 硫酸缩二胍(胍基胍的氢硫酸盐)	44
15. 缩二胍(胍基胍, 脒基胍)	46
16. 黑磷	47
17. 一羟基正磷酸五钙(羟基磷灰石)	50
18. 焦磷酸四铵	52
19. 氯化(三苯基)氨基磷	53
20. 二氯化(二甲胺基)磷酰	55
21. 氯化二(二甲胺基)磷酰(氯化四甲基磷酰胺)	57
22. 八甲基焦磷酰胺	58
23. 三聚与四聚的溴化磷氮	61
24. 氯化磷(V)-氯化硼络合物	63
25. 氯化磷(V)-氯化镓(III)络合物	65
26. 甲基溴代肼	66

第八章 (V B 族)

27. 氟化钒(III) (三氟化钒)	70
28. 硫酸钒(III)	74
29. 硫酸钒(II)	76
30. 氢氧化钒(II)	78
31. 环戊二烯基金属羰合物和一些衍生物	80

第九章 (VI A 族)

32. 硫(S ³²)	93
33. 氟化硫(IV) (四氟化硫)	95
34. 二氟化过氧二硫酰	99
35. 硫氢化钠	102

第十章 (VI B 族)

36. 三氯(三吡啶)合铬(III)	106
--------------------------	-----

37. 三(3-溴代乙酰丙酮基)合铬(III) [三(3-溴代-2,4-戊二酮基)合铬(III)]	108
38. 铬、钼和钨的环戊二烯基三羰基氢化物	110
39. 三氯(三吡啶)合钼(III)	113
40. 二水合八氟钨(IV)酸钾	115
41. 一水合氯化铀酰[一水合二氯二氧化铀(VI)]	118

第十一章 (VII A 族)

42. 氟(F^{18})化钠	121
43. 氯(Cl^{36})——标记的氯化氘[氯(Cl^{36})化氘]	125
44. 氯(Cl^{36})——标记的氯化亚硫酸、四氯化硅、三氯化硼、四氯化锗(IV)和三氯化磷(III)	129
45. 无水金属氯化物	131
46. 正一价卤素的络合物	136
47. 氯化(一吡啶)合碘(I)[一氯(一吡啶)合碘(I)]	141
48. 无水碘化氢	145

第十二章 (VII B 族)

49. 乙酰丙酮合锰(III)[三(2,4-戊二酮基)合锰(III)]	147
50. 碘化铯(III)(三碘化铯)	148
51. 六氯合铯(IV)酸钾和六溴合铯(IV)酸钾	152

第十三章 (VIII 族)

52. 十二羰合三铁	155
53. 在醚介质中制备羰基氢化物的钠盐	157
54. 含标记铁原子的环戊二烯基铁络合物	162
55. 三(3-硝基乙酰丙酮基)合钴(III) [三(3-硝基-2,4-戊二酮基)合钴(III)]	165
56. 钴(III)与二乙三胺的内络合物	167
57. 水合氯化铑(III), 氯氨合铑(III)的盐类, 以及关于回收含铑废料的一个短注	173
58. 顺式-和反式-四氯(二吡啶)合铱(IV)	178
59. 顺式-和反式-三氯三(二乙基硫)合铱(III)	181

60. 顺式-和反式-四氯(二吡啶)合铈(III)酸吡啶盐·····	185
61. 从实验室残渣中回收铂·····	188
62. 顺式-和反式-四氯二氨合铂(IV)·····	191
63. 顺式-和反式-二氯二氨合铂(II) ·····	193
64. 顺式-和反式-二氯双(三正丁基膦)合铂(II) ·····	199
65. 顺式-和反式-二氯(二吡啶)合铂(II) ·····	202
物名索引·····	206
化学式索引·····	212

第一章 (I A 族)

1. 氢氧化锂和氧化锂

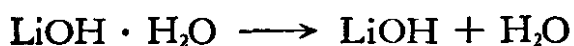
提出人: JUSTO BRAVO¹⁾

复核人: H. DE GROOT²⁾

无水氢氧化锂最先是由 Troost^[1] 通过一水合物在真空下加热脱水数星期而制得的。De Forcrand^[2] 在不超过 140° 的温度下将纯氢气通过于水合晶体之上一小时而制得了无水产物。通过水合物的熔烧, Gmelin^[3] 制得过一种无水产物。

Dittmar^[4] 将氢氧化锂在氢气氛下保持赤热 4 小时而实现了氢氧化锂的热分解。与各温度相对应的分解压发表在国际理化数据表(International Critical Tables)^[5] 中。

A. 无水氢氧化锂



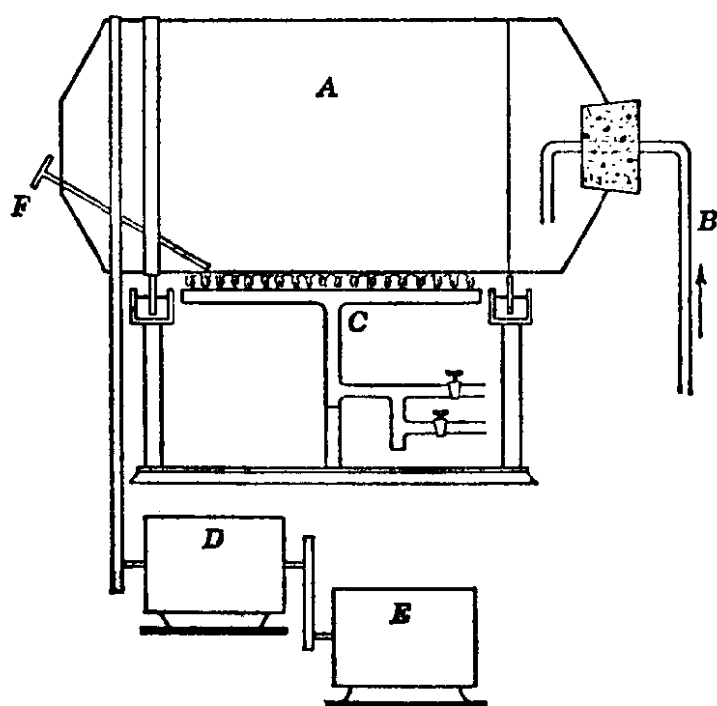
操 作 手 续

在一架实验室转炉(第 1 图)上装一支管子用以向转鼓中通入正压的不含二氧化碳的干燥空气。转鼓是用鼓风的煤气喷灯加热的。在转鼓中装入 876.8 克 (20.9 克分子) 的一水合氢氧化锂 (99.5% $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.50% Li_2CO_3)。将煤气灯点燃并使转鼓旋动。调节煤气和鼓风的气压使温度保持在 130—150°, 温度是靠

1) Foote Minera Company, Berwyn, Pa.

2) Research Associate with the Joint Committee on Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods, American Society for Testing Materials, National Bureau of Standards, Washington, D. C.

一支插入转鼓前端内的金属温度计来测量的。在 1 小时内可以观察到水蒸气消失了，并得到一种粒状的干燥氢氧化锂。停断煤气并使转鼓冷却。当温度达到约 50° 时，将产物铲到一只瓶子中（注：所有物料的转移都要在一座充有不含二氧化碳的干燥空气的干燥箱中进行）。将瓶子密封并取样分析。产率几乎是定量的（500.0 克）。产品分析：99.0% LiOH ，1.0% Li_2CO_3 。



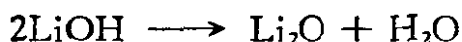
第 1 图 制备无水氢氧化锂的仪器

- A. 不锈钢转鼓，直径 8 吋和长度 14 吋。
- B. 供入不含二氧化碳气的干燥空气的管子。
- C. 鼓风的煤气喷灯。
- D. 缓速电动机。
- E. 110 伏电压表。
- F. 金属温度计。

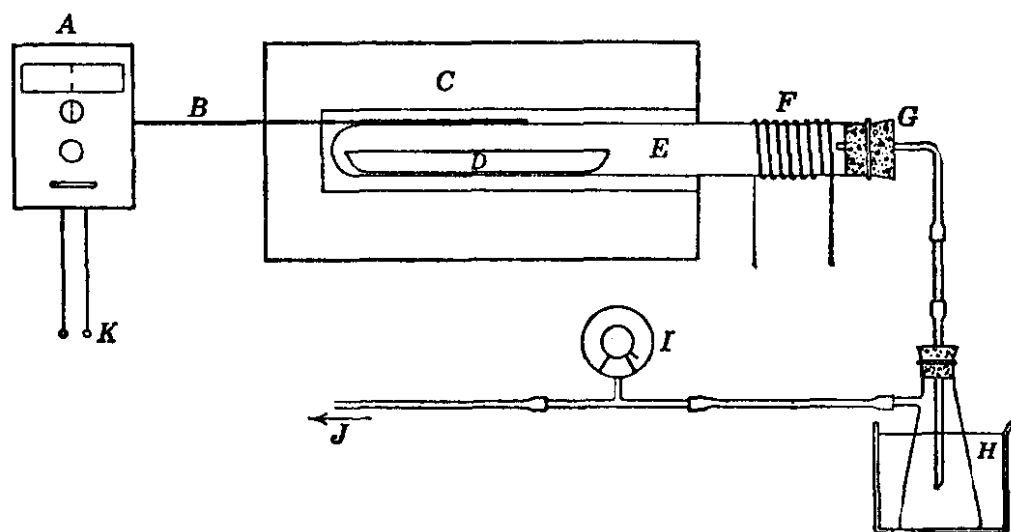
性 质

无水氢氧化锂是一种白色粒状自由流动的固体。它容易从大气中吸收二氧化碳和水分。氢氧化锂和一氧化锂都对皮肤有显著的刺激作用。氢氧化锂的密度为 2.54 克/厘米³。

B. 氧化 锂¹⁾



在一座不含二氧化碳的干燥箱中将 200.0 克(8.35 克分子)的无水氢氧化锂放在一只镍制小槽中,这个镍槽长12吋,直径 $3\frac{1}{2}$ 吋,厚 $\frac{1}{16}$ 吋,内衬以长 16 吋、宽 6 吋、厚度为 0.002 吋的银箔。将这个镍槽放在一架管式炉中(第 2 图)。将管式炉加热到 $675^\circ \pm 10^\circ$,并用一架温度控制器将温度控制在这个范围内。管式炉²⁾开口的一端用一只橡皮塞塞起来,橡皮塞上连着一根玻璃管和橡皮管导向一个干冰-丙酮捕集器,这个捕集器又连向真空泵。系统的气压保持在约 0.5 吋左右。使分解过程在以上所指温度下进行半小时,此后即停断抽气泵和停止加热。将橡皮管夹紧以保持严密的真空。当温度约降到 50° 时,引入不含二氧化碳的干燥空气来



第 2 图 制备氧化锂的仪器

- | | |
|-----------------|-----------------|
| A. 温度控制器。 | B. 热电偶导线。 |
| C. 管式炉。 | D. 衬有银箔的镍制小槽。 |
| E. 直径为 4 吋的石英管。 | F. 冷却盘旋管(流水冷却)。 |
| G. 橡皮塞。 | H. 干冰-丙酮捕集器。 |
| I. 真空规。 | J. 连向真空泵。 |
| K. 220 伏电源。 | |

1) 为制备这种化合物的另一种可选用方法提供于 A. J. Cohen, *Inorganic Syntheses*, **5**, 5 (1957). 中译本,《无机合成》第五卷,科学出版社,1(1963).

2) 应为石英管——译者注。

打破真空。拿开橡皮塞并将镍槽迅速地移到干燥箱中。抽出银箔将氧化锂取出来。将产物研碎、装瓶并密封。产率是定量的 (125 克)。产品分析: 98% Li_2O , 2.0% Li_2CO_3 。

性 质

上述方法制得的氧化锂为白色坚硬的物料。它容易从大气中吸收二氧化碳和水分。在高温下它侵蚀玻璃、二氧化硅和许多金属。它的高温热函和熵曾被计算过^[6]。

参 考 文 献

- [1] L. Troost: *Ann. chim. phys.*, [3], 51, 115 (1857).
- [2] R. De Forcrand: *Compt. rend.*, 146, 802 (1908).
- [3] C. G. Gmelin: *Ann.*, 62, 399 (1899).
- [4] W. Dittmar: *J. Soc. Chem. Ind.*, 7, 730 (1888).
- [5] "International Critical Tables," E. W. Washburn (ed.), McGraw-Hill Book Company, New York, 1926—1930.
- [6] C. H. Shomate and A. J. Cohen: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 285 (1955).

第二章 (IB 族)

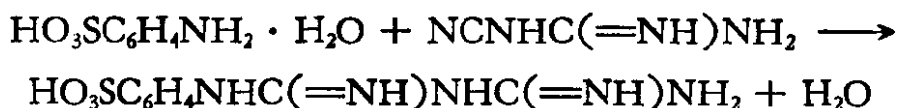
2. 铜(II)的 1-苯基缩二胍-对磺酸络合物

提出人: PRIYADARANJAN RÂY¹⁾

复核人: SAM. N. HOLTER²⁾ 和 W. CONARD FERNELIUS²⁾

已知苯基缩二胍-对磺酸 (*N*-脒、脒基对氨基苯磺酸)的铜衍生物有两种变体 (绿色与红色)^[1,2]。它们都是在有铜离子存在下用氨来中和该酸而生成的。这两种变体具有几乎相同的磁矩, 并且它们溶在强碱中产生相同的红色溶液。虽然已知铜(II)只有很少的顺反异构体, 红外光谱表明这种络合物的两种构型是顺反异构体^[3]。

A. 1-苯基缩二胍-对磺酸



苯基缩二胍-对磺酸是通过合成 *N*-取代缩二胍的一般反应, 即将双氰胺(氰基胍)加入于一种胺中来合成的^[1]。

操 作 手 续

将 2.0 克(0.0104 克分子)对氨基苯磺酸, 1.2 克 (0.0142 克分子)双氰胺和 30 毫升水的混合物在回流下加热约 2 小时, 这时即有一种丝状白色的固体分离出来。混合物冷却后, 将固体滤出并用 50 毫升水加以洗涤。产量 2.0 克 (根据氨基磺酸计算产率为

1) University College of Science, Calcutta, India.

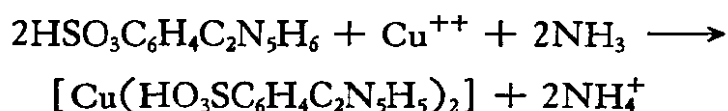
2) The Pennsylvania State University, University Park, Pa.

74%)。为了提纯,将产物从170毫升沸水中重结晶。产量1.8克(67%)。熔点265—268°(分解)。分析 依 $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_6$ 计算: N, 27.20; S, 12.45。分析结果: N, 26.90; S (过氧化钠熔融法) 12.60。

性 质

苯基缩二胍-对磺酸生成为丝状白色晶体,它对石蕊显极微的酸性。这种物质几乎不溶于冷水和有机溶剂如醇、醚和酮中,但既能溶于强酸又能溶于稀碱和氨水中。

B. 1-苯基缩二胍-对磺酸的铜(II)络合物



1. 红紫色变体 将2.05克(0.008克分子)苯基缩二胍-对磺酸和150毫升水的混合物用1.5毫升浓盐酸(35%)酸化,并加热到60°。向这个溶液中加入1克(0.004克分子)五水合硫酸铜(II)溶解在10毫升水中的溶液。然后用稀氨水(12%)一滴一滴地处理所得溶液直到溶液刚刚好呈微碱性并有铜络合物的红紫色晶体分离出来。约需4毫升的氨水。将晶体滤出,先用100毫升水洗涤,最后用15毫升乙醇洗涤,并在空气中干燥。产量2.2克(根据所用铜盐计算产率为93%)。分析 依 $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算: N, 23.59; Cu, 10.71; H_2O , 3.04。分析结果: N, 23.66; Cu, 10.61, 10.64; H_2O (在90°的减失量), 3.0。

2. 绿色变体 将3克(0.0117克分子)苯基缩二胍-对磺酸和150毫升水的混合物用2.5毫升浓盐酸(35%)酸化并加热到60°。向这种溶液中加入1克(0.004克分子)的五水合硫酸铜(II)溶解在10毫升水中的溶液。然后用浓氨水(24%)处理所得混合物直到首先生成的红紫色沉淀又溶解了生成深蓝色溶液。约需200毫升的氨水。将这种蓝色溶液放在水浴上搅拌加热(80°)十分钟,并时时加入氨水以补充煮沸逸失的氨。在加热的后期开始有暗绿色晶

体在容器壁上分离出来。加热约 1 小时后, 将晶体滤出并用水洗涤。可以如下进行提纯, 将晶体溶解在 15 毫升热稀 (5.8%) 盐酸中, 然后用 100 毫升浓氨水使之从热溶液中再沉淀, 并同前在水浴上进行溶煮。产量为 2.2 克(根据所用的铜盐产率为 93%)。分析依 $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{N}_5\text{H}_5)_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 计算: N, 23.23; Cu, 10.54。分析结果: N, 23.56; Cu, 10.68。

性 质

苯基缩二胍-对磺酸铜衍生物的两变体都不溶于水, 但能溶于碱生成红色溶液, 冷的此溶液用酸中和时即分离出红紫色晶体。红色变体与氨溶液共热时即变为绿色变体。它们的磁矩如下: 红色变体, $\mu = 1.85$ Bohr 磁子; 绿色变体, $\mu = 1.84$ Bohr 磁子。

参 考 文 献

- [1] P. Rây and S. K. Siddhanta: *J. Indian Chem. Soc.*, **20**, 250 (1943).
- [2] P. Rây and R. K. Dutt: *ibid.*, **25**, 563 (1948).
- [3] P. Rây: 未发表的实验观察。

3. 四聚[一碘(三正丁基膦)合铜(I)]和[一碘(2,2-联吡啶)(三正丁基膦)合铜(I)]

提出人: GEORGE B. KAUFFMAN¹⁾ 和 LARRY A. TETER¹⁾

复核人: T. C. ICHNIOWSKI²⁾ 和 A. F. CLIFFORD²⁾

三取代的烷基膦或烷基砷同等克分子数量的氯化金(I)、碘化银(I)或碘化铜(I)化合生成不溶于水但极溶于多数有机溶剂的晶状非电解质化合物。这些固体物质的 X-射线衍射以及对溶液的沸点升高法或凝固点降低法测量曾指出碘化铜(I)衍生物是四聚体, 它在溶液中仅有微少的解离^[1]。在这些结构中, 四个铜原子处于一

1) Fresno State College, Fresno, Calif.

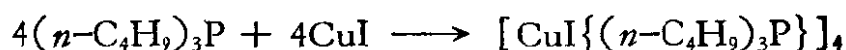
2) Purdue University, Lafayette, Ind.

个正四面体的角顶，碘原子则处在四面体稜面中心的上方，而磷原子或砷原子则处在自四面体中心伸向各铜原子的联线上并在各该铜原子的外边。因此，可以用铜原子之取得了配位数 4 和有效原子序等于最近邻的惰气氮的原子序数来说明这些化合物的稳定性。当将四聚[一碘(三正丁基磷)合铜(I)]的丙酮溶液和 2, 2-联吡啶相混合时，四聚体的结构便被破坏，生成了碘-(2, 2-联吡啶)(三正丁基磷)合铜(I)，在这种化合物中单分子结构因 2, 2-联吡啶的螯合作用使铜获得了配位数 4 而被稳定化了。

随着三取代烷基磷中烷基的增大，碘化铜(I)衍生物的稳定性和熔点迅速地递降，而它们在有机溶剂中的溶解度递增。碘化铜(I)与三乙基磷的四聚物是首先由 Arbusow^[2] 制得的。

操 作 手 续

A. 四聚[一碘(三正丁基磷)合铜(I)]



在搅拌下将 13.15 克(0.069 克分子)的碘化铜(I)¹⁾溶解在 130 克碘化钾在 100 毫升水中的溶液中。如果所得的溶液不是无色的，加入 1 克脱色炭摇荡数分钟并过滤²⁾。然后将这种溶液装在一一只带玻璃塞的锥形烧瓶中同 12.5 毫升(10.15 克=0.050 克分子)³⁾新蒸馏的三正丁基磷⁴⁾(比重 = 0.812 克/毫升)在一起猛烈地摇荡 5 分钟直到起初生成的油脂状固体变成晶状物为止。将白色晶体收集在一一只 6 厘米 Büchner 漏斗上，用多次 10 毫升剂量的饱和碘化钾溶液洗涤以除去任何夹藏的碘化铜(I)。然后照样用蒸馏水和 95% 乙醇洗涤，并用空气干燥。粗制产物的产量为 19.0

1) 无论是商品或照 Kauffman 和 Pinnell 的方法^[3] 制备的碘化铜(I)都是可用的。

2) 这种技术也可以用于纯制经放置而失色的碘化铜(I)。当用水稀释滤过的溶液时，纯白色的碘化铜(I)即沉淀出来。

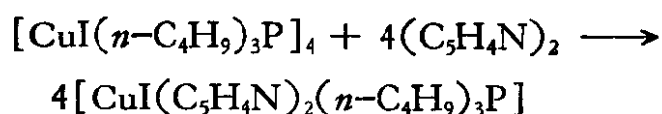
3) 因为过量的三正丁基磷会产生油状产物，故用过量的碘化铜(I)。

4) 无论是商品或照 Kauffman 和 Teter^[4] 的方法制备的三正丁基磷都是可用的。

克(根据三正丁基膦计算为 96.7%)。

产物可以在一种溶剂对如乙醇和异丙醇或乙醇和丙酮中重结晶来提纯。将晶体溶解在 115 毫升乙醇和 75 毫升异丙醇的热混合物中,先使溶液在不受摇荡的情况下缓慢地冷却,然后再放在冰浴中,这样可以不致于得到细粉状物质而是获得了晶体。为获得一种熔点为 75° 的产物,需要进行多次的这种重结晶,每次的回收率约为 85%。例如,经过 4 次重结晶后,经乙醇洗涤和空气干燥的产物的产量为 9.82 克(约 50%)。

B. 一碘 (2, 2 联吡啶)(三正丁基膦)合铜(I)



在搅拌下将 1.00 克(0.0064 克分子) 2,2-联吡啶在 20 毫升冷丙酮中的溶液加入于 2.50 克(0.00158 克分子)四聚[碘(三正丁基膦)合铜(I)](操作手续 A)在 20 毫升冷丙酮中的溶液中。在室温下向所得深红色溶液的表面上吹射一注空气使溶液蒸发直到体积缩减到约 15 毫升。将混合物放在水浴上迅速地加热至沸腾,立即吸滤,并放在冰浴中冷冻¹⁾。将所得的橙红色晶体收集在一只 5 厘米熔结玻璃砂过滤漏斗上并用空气干燥,产量为 2.30 克(66.3%)。这种化合物可以从约 10 毫升的热丙酮中重结晶,但由于这种化合物极溶于丙酮中致使损耗是很大的,除非进行冷冻,这个化合物在几个星期内即行分解。

分 析

将 1 克四聚[一碘(三正丁基膦)合铜(I)]样品同 5 克碳酸钠共热进行分解,在残渣中加 30 毫升硝酸,蒸发至干涸,并溶解在 200 毫升水中,加入 5 毫升硫酸,然后用电解还原法测定铜。根据

1) 延续或过度加热会造成深刻的分解并生成不溶的红色二-μ-碘-二(2,2-联吡啶)合铜(I)。这个过滤手续除去了这种化合物。