

无机化合物 合成手册 第一卷

日本化学会 编

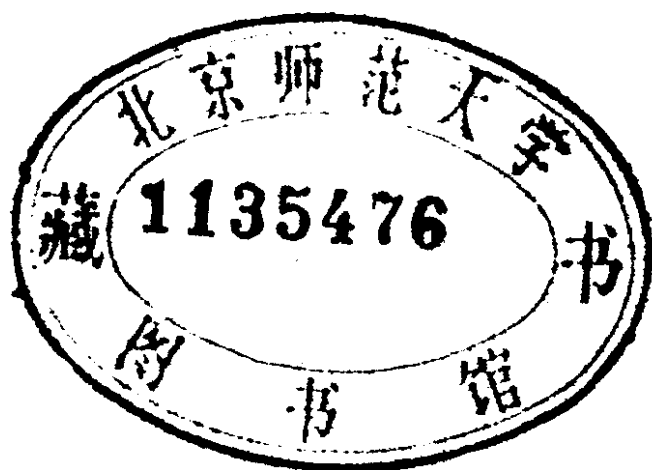
化学工业出版社

无机化合物合成手册

第一卷

〔日〕日本化学会 编

曹惠民 包文滌 安家驹 译



化学工业出版社

本手册系日本化学会编《新实验化学讲座 8 无机化合物の合成 I》的中译本，全书将分三卷陆续出版。

手册共收入各种常见及重要无机化合物2151种，分别介绍其化学名称、英文名称、分子式、分子量、物理化学性质、合成及提纯方法、注意事项等。是实验室工作中制备无机化合物必备的工具书。

第一卷包括单质、非金属化合物、氧化物、酸和碱、金属化合物 I，共472种单质及化合物。

第一卷由曹惠民、包文滌、安家驹翻译，曹惠民对本卷做了文字校整。

本手册可供化工、轻工、冶金、石油、地质、医药、环保等部门从事教学、科研、生产及分析化验人员使用。

日本化学会 编
新实验化学讲座 8
无机化合物の合成 I
丸善株式会社（东京・1976）
无机化合物合成手册
第一卷
曹惠民 包文滌 安家驹 译

化学工业出版社出版
（北京和平里七区十六号楼）
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂印张16³/₈字数466千字印数1-13,610
1983年10月北京第1版1983年10月北京第1次印刷
统一书号15063·3515定价2.00元

凡 例

1. 本书对于各种化合物的排列, 为方便起见, 将元素按下列方法进行分。以下表方框中的元素为金属元素, 方框外的元素为非金属元素。而且将金属元素分为金属 I (IA、IIA、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB) 和金属 II (IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、VIII、IB、IIB)。关于 NH_4 也按一个元素来处理, 并将其放置在钾和铷之间。

IA	IIA	IIIA IVA VA VIA VIIA										VIII	IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIB 0						He
H																			
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac**																	

La* = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Ac**=Ac,Th,Pa,U,Np,Pu,Am,Cm,Bk,Cf,Es,Fm,Md,No,Lr

2. 所有分类及各项内容的论述的总原则是按非金属、金属Ⅰ、金属Ⅱ的顺序排列。各类中每一种元素的排列顺序为：非金属按上表从右至左，即0、ⅥB、ⅤB、ⅣB、ⅢB、ⅡB、ⅠA；金属Ⅰ及金属Ⅱ则是从左至右，即金属Ⅰ的顺序为ⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB、ⅤB、ⅥB、ⅦB，金属Ⅱ为ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA、ⅦA、Ⅷ、ⅠB、ⅡB。又，上表中各族元素的排列顺序为从上至下。

3. 金属盐类的分类依据下列原则:

(a) 阴离子或其中中心原子为非金属元素时, 按阳离子分类。

(b) 阴离子的中心原子为金属元素时, 按阴离子分类。

此时，阴离子中心原子按 2 的原则排列。

例如：

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ 钠盐

$\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$ 铬盐

4. 络合物是根据中心金属来分类。但是螯形化合物则根据配位基来分类。

5. 一种元素的氧化值有两个以上时，原则上先低后高。

6. 第十四章的螯形化合物除 en [ethylenediamine, 乙二胺]、 CO_3^{2-} (碳酸盐)、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (草酸盐) 以外，其余都根据螯形配位基归纳为螯形化合物。

7. 本书未论及羰基化合物、烷氧基金属以及其它有机金属化合物。再者，各种同位素化合物也未论及。

8. 为避免烦琐，对本书经常引用的文献用下述略语。

(a) “Inorganic Syntheses”, Vol. I (Editor-in-Chief, H. S. Booth) — Vol. XVI (Editor-in-Chief, F. Basolo), McGraw-Hill Book Co., New York (1936-1976).

$\rightarrow$ “Inorg. Synth. ”, Vol. I $\rightarrow$ Vol. XVI

(b) G. Brauer, “Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie”, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1. Auflage (1954); 2. Auflage (1960); 3. Auflage (1975).

$\rightarrow$ Brauer, “Präp. Anorg. Chem. ”, 1. Aufl.; 2. Aufl.; 3. Aufl.

(c) G. Brauer (translation editor, R. F. Riley), “Handbook of Preparative Inorganic Chemistry”, Academic Press Inc., New York-London (1963).

$\rightarrow$ Brauer, “Prep. Inorg. Chem. ”

(d) 井上敏, “无机化学制造实验”, 裳华房 (1946)

$\rightarrow$ 井上敏, “无化制造”。

(e) 日本化学会编, “实验化学讲座9卷无机化合物の合成と精制”, 丸善 (1958)。

$\rightarrow$ “实化”, 9卷。

第一卷 目 录

凡 例

1. 单质	1
1.1 非金属	1
1.2 金属 I	41
1.3 金属 II	63
参考文献	110
2. 非金属化合物	118
2.1 氢的化合物	118
2.2 卤族化合物	149
2.3 硫化物	206
2.4 硼的化合物	218
2.5 稀有气体化合物	221
参考文献	225
3. 氧化物	234
3.1 非金属氧化物	234
3.2 金属氧化物 I	258
3.3 金属氧化物 II	282
3.4 金属氧化物 III	328
参考文献	338
4. 酸和碱	348
4.1 含氢酸	348
4.2 含氧酸	353
4.3 碱	387
参考文献	394
5. 金属化合物 I	398
5.1 氢化物	398
5.2 硫化物	407

5.3 氮化物	437
5.4 磷化物	448
5.5 砷化物和锑化物	464
5.6 碳化物	468
参考文献	480
第一卷 化合物一览表	489
索引说明	497
中文索引	498
分子式索引	508

1. 单 质

1.1 非 金 属

【1】 稀有气体 He = 4.00260, Ne = 20.179, Ar = 39.948,
Kr = 83.80, Xe = 131.30

稀有气体除氦外都是装在高压气体钢瓶中出售的，所以在需要时使用市售品非常方便^①。空气含氮约为4ppm，虽可利用空气液化浓缩分离得到氮，但在美国及加拿大的天然气中含氮约为0.2~0.3%，所以可以进口从这种天然气中分离出来的氮，在市场上大量出售。除氮以外的稀有气体是从空气（分离）中得到的。由于市售品的纯度相当高，所以在一般情况下可以直接拿来使用，很方便。所含杂质为：微量氧（0.001%）。一氧化碳及二氧化碳（两者之和为0.01%）、氮（0.2%）、水蒸汽（0.03毫克/升）等。工业用氩气的规格为JIS^② K 1103-52及JIS K 1104-52，焊接用的规格为JIS K 1105-58。

制法 1 从稀有气体混合物中分离

从空气分离出来的稀有气体混合物可用物理方法分离提纯。需用量少时，用吸附剂反复进行吸附、解吸操作就可达到提纯目的。吸附

表 1-1 稀有气体解吸条件

解吸气体	残留气体	温度范围, °C	适宜温度, °C
氮	氦（+氩+氖+氙）	-210~-230	-220
（氮+）氦	氩（+氖+氙）	-130~-210	-185
（氮+氦+）氩	氖（+氙）	-92~-130	-93
（氮+氦+氩+）氖	氙	-72~-92	-78
氙	氦	-50~-72	-60

① 高压气体钢瓶均刷成深灰色。

② JIS为日本工业标准（Japanese Industrial Standard）的缩写。——译注

剂可用活性炭、硅胶等。预先，边排气边加热把吸附剂所吸附的气体完全逐出，而后，再将此吸附剂用液体空气加以冷却；此种吸附剂可用来吸附预先除去化学杂质的稀有气体，同时适当提高温度可用以提取各种气体。以活性炭为吸附剂时，其解吸条件如表1-1所示。

制法 2 从装入高压钢瓶的气体中制取

市售品所含的其它气体杂质如氮、氧、二氧化碳、水等可以用通常分离杂质的方法除去。提纯时所需的装置如下：首先通过装有氧化铜的管子以吸收氢及烃类，接着通过充填了氢氧化钾的塔以除去二氧化碳及大部分的水。再进一步用五氧化二磷将水完全除去，最后用还原铜除氧。像这样提纯得到的气体，只要除去氮即可成为纯品。可采用下述方法除氮。

(1) 将要提纯的气体通过直径为 2.5 厘米，高约为 40 厘米的 U 形管，管的局部装有 Na-K (Na25%，K75%)。从稀有气体，特别是从氩中除去少量氮时需要特殊考虑，最好(在 U 形管中)使用金属钙、镁、钛、锆等。用钙除氮时 (生成 Ca_3N_2)，使其在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 反应，为了使钙转动，必须使用钢①管，最好用 70 厘米左右的不锈钢管，所用装置如图 1-1 所示^[1]。钙可用少量的 Ca_3N_2 预先活化，用镁也可以，

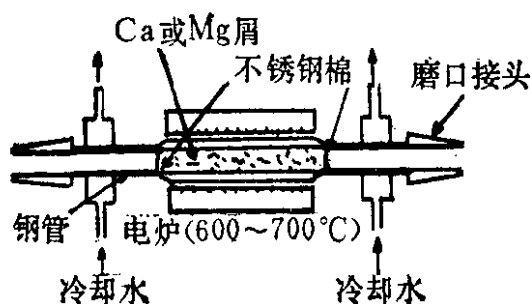


图 1-1 除氮装置

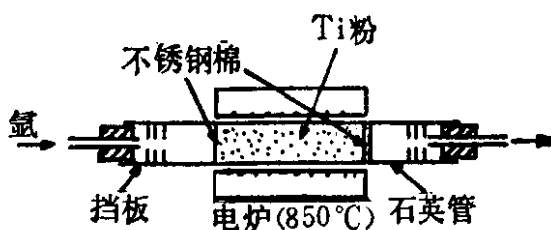


图 1-2 利用钛吸收氮的装置

此时，如果预先放几片钠于镁中，加热时钠就自动分布于镁内而将镁活化，在 600°C 左右时可迅速将氮吸收。

(2) 用钛或锆等粉末时，可用图 1-2 所示的装置除去氮^[2]。用一根直径约为 2.5 厘米、长约为 70 厘米的石英管。预先通入用 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

① 原文为铁，有误。——译注

干燥过的氩气。钛粉置于两端装填有不锈钢棉的石英管的中间，将约150克钛粉散布成25厘米左右的床层。钛粉的粒度不宜太小。使用后最好打散存放。全部操作过程约8小时完成后，将所装填的半熔融物进行再生，把管内所有装填物进行处理。因为成为半熔融状态，如果用粗碎块的钛则可加热到 850°C 以上。由于通常市售的钛吸附有高浓度的氢，所以在使用前必须在真空中加热。在一次实验中如每1克钛吸收30~40毫升氮时，就使填充物的吸收能力大为下降，所以必须再生。这种管最好准备两根交替使用。

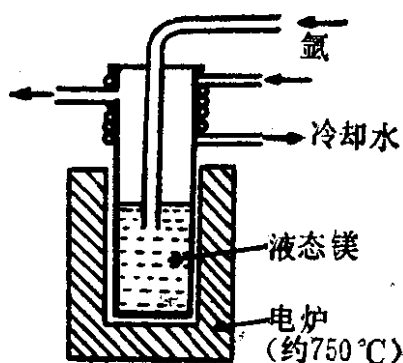


图 1-3 用液态镁提纯稀有气体的装置

(3) 在 750°C 时通过液态镁进行提纯^[3]。可采用如图1-3所示的钢制装置。

性质 氮：无色、无味、无臭的气体。熔点 -272.2°C (26大气压)，沸点 -268.9°C 。临界温度 -267.9°C ，临界压力2.26大气压。比重0.147(-270.8°C)，密度0.1785克/升 (0°C)。溶解度每100毫升水为0.94毫升 (0°C)，1.05毫升 (50°C)。

氟 无色，无味，无臭的气体。熔点 -248.67°C ，沸点 -246.0°C 。临界温度 -228.7°C ，临界压力26.9大气压。比重1.204(-245.9°C)，密度0.9002克/升 (0°C)。溶解度每100毫升水1.23毫升 (0°C)，1.08毫升 (50°C)。

氩 无色，无味，无臭的气体。熔点 -189.2°C ，沸点 -185.7°C 。临界温度 -122.4°C ，临界压力48.0大气压。比重1.402(-185.7°C)，1.65(-233°C)，密度1.7834克/升 (0°C)。溶解度每100毫升水3.79毫升 (20°C)；每100毫升乙醇24毫升 (20°C) (100毫升左右)。

氙 无色，无味，无臭的气体。熔点 -156.6°C ，沸点 -152.3°C 。临界温度 -63.8°C ，临界压力54.3大气压。比重2.155(-153°C)，密度3.74克/升 (0°C)。溶解度每100毫升水11.0毫升 (0°C)，3.57毫升

(60℃)。

氙 无色,无味,无臭的气体。熔点 -111.9°C , 沸点 -107.1°C 。临界温度 16.6°C , 临界压力 58.0 大气压。比重 $3.52(-109^{\circ}\text{C})$, $2.7(-140^{\circ}\text{C})$ 密度 $5.85\text{克/升}(0^{\circ}\text{C})$ 。溶解度每 100 毫升水 24.2 毫升(0°C), 7.3 毫升(50°C)。

上述所有气体的化学性质均不活泼。只合成了几种化合物^①。

【2】 氟 (fluorine) $\text{F}_2=38.00$ ($\text{F}=18.998403$)

氟可以从电解氟化氢而得到。根据电解溶液的组成^[4]可分为低温法〔加入 KF 作为导电率促进剂,在室温下操作使无水 HF 达 60% (重量)以上〕,中温法($\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 系,在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下操作),高温法($\text{KF}\cdot \text{HF}$ 系,在约 250°C 下操作)。从电解槽的材质, HF 的蒸气压,操作条件等考虑,以中温法最为常用^[5]。在 CsF 和 HF 混合系中, HF 的蒸气压低,熔点也低,可以在室温下操作,但是 CsF 价格高昂是其缺点。电解 $\text{NOF}-3\text{HF}$ 系的方法与上述一样,也不需要加热炉(在室温下),因而可使用氟树脂电解槽,在用氟量很少的实验室规模的情况下是很方便的^[4]。

制法 中温法如下:

$\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 的制备 将市售的 KF 或 $\text{KF}\cdot \text{HF}$ 装入聚乙烯容器(图1-4)中,用聚四氟乙烯树脂(PTFE , tetrafluoroethylene 聚合物)将无水 HF 导入聚乙烯容器内,边称量 HF 边吸收,使 $\text{KF}:\text{HF}$ 的摩尔比为 $1:2.1\sim 2.2$ 。由于此时发热量大,所以有必要以冰水来冷却聚乙烯容器(以 KF 吸收 HF 时,由于发热量特别大,所以要注意)。已装入聚乙烯容器的原封保存,在使用的时候,将容器浸入接近 100°C 的热水中,使 $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 熔化($\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ 的熔点为 71.7°C ,并移至电解槽。另外,宜添加 $2\sim 3\%$ (重量)的 LiF ,以避免发生阳极效应^②。

电解槽 (图1-5) 容器及盖可以用铁制备,与 HF 蒸气接触的

① 参阅2.5。

② 阳极效应是指以炭或石墨作阳极,电解熔融的卤化物时,如果在某一电流密度(临界电流密度)以上电解,则电压急剧上升,而产生火花放电则发生无法电解的现象^{[6][7]}。

部分要用聚四氟乙烯树脂填料及活塞。用非结晶性的无定形炭作为阳极（这点极为重要），用电解槽容器内壁作为阴极。在这种情况下，为了防止从电解槽的底部产生氢气，要用聚四氟乙烯树脂板将槽底盖好。将电源的正端与炭电极相接，电源的负端与铁制容器相接。如果阳极、阴极所发生的氟及氢相遇，就有爆炸危险，所以用电解槽的隔板以避免混合。

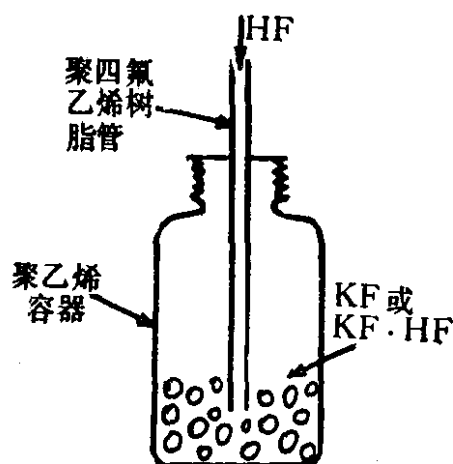


图 1-4 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 的制备

由于在所产生的氟及氢中含有 HF 蒸气，所以使之通过保持在 100°C 左右装有 NaF 的管，HF 以 $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ 的形式被吸收。为使空气中的水分不返入电解槽，使氢气在硫酸辅助瓶中鼓泡放掉。电解槽的温度可利用油浴或砂浴保持在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

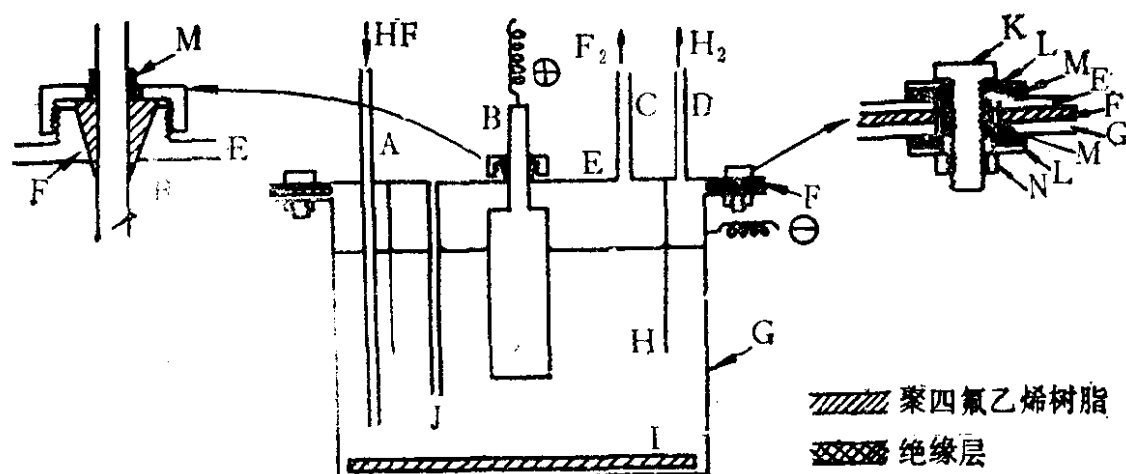


图 1-5 电解槽

A—HF 导入管；B—炭电极；C— F_2 出口；D— H_2 出口；E—电解槽盖；F—聚四氟乙烯树脂填料；G—电解槽容器；H—电解槽外缘（隔板）；I—聚四氟乙烯树脂板；J—插温度计用管；K—螺栓；L—垫片；M—绝缘层；N—螺母

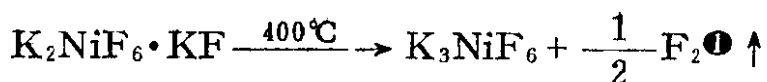
操作 首先将电源端电压保持在 $3.0 \sim 3.5$ 伏，将电解液中的水预先电解（含水只有百分之几时用镍辅助电极），当电流减至正常值时，仍然连续电解，直到电流不流时才脱完水。然后将端电压徐徐升高，保持在 $7 \sim 10$ 伏（如果升压过急，就会形成暂时性大电流）。电解时保

持恒定电压比恒定电流好。原因是：因为不同炭质材料其阳极效应所产生的电流密度（临界电流密度）不同。保持恒定电流电解时，电解电流密度有超过临界电流密度的危险，所以保持恒定电压电解的方法比较稳妥。在没有恒定电压装置的场合，可用蓄电池作电源，与电解槽串联的可变电阻连接起来调节至规定的电解电压。用7~10伏的电压时，可以获得约10安培/分米²①的阳极电流密度。长时间连续电解时，由于浴中HF量减少，浴的凝固点上升，所以要向电解槽通入无水HF。电解氟时，如果产生了阳极效应时，用砂纸打磨炭电极表面，可重新用作电极。或者，采用简单办法，瞬时变换两极的极性，如此反复数次，大多数情况下，仍可达到正常的电流。

处理氟时的注意事项 因为氟的反应活性非常强，在空气中立即与水分反应生成HF及OF₂，所以不仅是氟而且对氟化物的处理也应注意。处理使用后的尾气时，除了氟浓度低的情况外，通过水溶液有爆炸的危险，所以应通过装有碱石灰或活性氧化铝的管。通过碱石灰的场合可将氟浓度降至10~30ppm。在高温、高压下，装置的材质可用镍和蒙乃尔合金（详细情况可参看〔1098〕）。在常温，1大气压以下的场合，可以使用钢、铜、18-8系列不锈钢、青铜、黄铜、铝、聚四氟乙烯树脂。在常温低压时，可用石英、派热克斯玻璃、Kel-F（聚三氟氯乙烯）、氟化橡胶（氟橡胶）、氯丁橡胶。但是，在夹杂水分、HF的场合，对钢、铜的腐蚀很明显；再者，石英及派热克斯玻璃只限于在不含HF及完全干燥的场合使用。还有，装置被油污染时，容易着火而有使装置燃烧的危险，因此，需要注意。如果使用美国制30大气压的钢瓶时，需使用蒙乃尔合金减压阀。为了除去钢瓶中氟所含的微量HF，使之通过加热至100℃的NaF管。为了处理时的安全起见，必须使用防护面具及手套。

高纯氟 需要高纯氟时，将氟以碱金属的氟镍（IV）酸盐的形式吸收而与杂质分离，然后将此按下式进行热分解：

① 原文如此。——译注



(固体)

(固体)

在制造氟所用的电解槽中，当不用氟时，可使低电流密度的电流徐徐连续流过，一旦需要，即可得到高纯氟。

性质 氟为淡黄色、有特殊臭味的气体。熔点 -219.62°C ，沸点 -188°C 。密度 1.696 克/升 (0°C)，比重 1.54 (-196°C)。与水激烈反应生成 $\text{HF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}_3$ ，几乎能和所有能被氧化的化合物在常温下反应。电负性最大。

注意 毒性极强。

【3】 氯 (Chlorine) $\text{Cl}_2 = 70.91$ ($\text{Cl} = 35.453$)

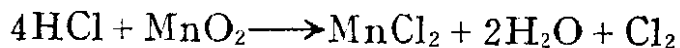
在实验室需用少量氯时，以制法 1 及制法 2 为宜。需要量大时或经常长时间需要时，则用市售高压气体钢瓶装的氯气较合适。市售钢瓶装氯气的纯度通常为 99.9% 或更高一些。杂质为氧、氮、氯化氢、水蒸汽等。日本规格为 JIS K1102-59。

制法 1 用高锰酸钾及盐酸的方法



往烧瓶中放入 10 克纯高锰酸钾，减压抽出空气，从滴液漏斗滴加 60~65 毫升纯浓盐酸（比重 1.16）。由于反应激烈，所以必须通冷水冷却烧瓶。发生的氯气经高锰酸钾水溶液洗涤后，接着在棕色瓶中（为了避光）用水洗涤，用五氧化二磷干燥。因为含有少量氧，有必要除去时，可将气体导入浸泡在干冰和乙醇混合物中的玻璃管内使之液化，未能液化的气体用泵抽去，接着使液氯气化，再液化，如此反复操作 4~5 次。

制法 2 用二氧化锰 MnO_2 与盐酸的方法



在圆底烧瓶中放入用沉淀法制得的粉状或粒状 MnO_2 。不论哪一种二氧化锰，总会含有碳酸盐、硫化物等杂质，因而在氯气中会混入

① 高温部分的装置可参看〔1098〕。

二氧化碳、硫化氢等杂质，为将它们除去，预先将二氧化锰和硝酸一起煮沸一会儿，再用沸水洗涤，用二苯胺检测直至不呈现硝酸离子反应为止。然后，在100~120℃下干燥备用。在烧瓶上装一个分液漏斗及气体导出管，分液漏斗的下端直插到烧瓶的底部。此时不得使用橡皮塞及软木塞等，而应使用磨口玻璃塞，最好将分液漏斗及导出管熔接密封在烧瓶上面。将装置减压抽出空气，并在沙浴上缓缓加热。发生的气体用水及经浓硫酸洗气瓶洗涤，再用五氧化二磷干燥。也可用氯化钠和浓硫酸代替浓盐酸。此时，它们的重量比为 MnO_2 6， NaCl_3 ，硫酸（1:1）20，可用同样装置。

制法3 用钢瓶①装入的氯气

从钢瓶取出的氯气（此时因为腐蚀不得使用压力表及其它，可照常安装减压阀）通过两个装有浓硫酸的洗气瓶，然后通过装有氧化钙的管以除去HCl，再通过五氧化二磷管之后，在干冰-丙酮浴中的容器内液化。将此液氯按制法1的提纯方法同样反复操作，用气化、冷凝来除去杂质，最后，经高真空分离后用液氮冷却使氯液化。

性质 氯气为黄绿色、刺激性强，是不易扩散的气体。毒性强，即使是少量也必须注意。沸点 -100.98°C ，熔点 -34.6°C 。比重1.557（ -34°C ）、2.13（ -195°C ），密度3.214克/升（ 0°C ），对空气的比重为2.4807（ 20°C ）。对100克水的溶解度（ 0°C ）为1.46克，（ 30°C ）为0.57克（其中一部分解为 $\text{HCl} + \text{HClO}$ ）。反应性强，几乎与氢，金属，非金属都能发生作用。

注意 氯气毒性强，即使低浓度也能侵害诸如眼睛、粘膜、呼吸器官等处，如果大量吸入可致死。容易腐蚀钢瓶等，如果泄漏能酿成大的事故。所以，装着氯的钢瓶放置一年以上是危险的。

【4】 溴 (bromine) $\text{Br}_2=159.81$ ($\text{Br}=79.904$)

根据原料不同溴可分为海水溴和卤水溴，但市售试剂并无特殊区别，纯度在99.0%以上，完全可以用于一般实验。日本试剂的规格为JIS K8529-64。主要杂质为氯气（包括氯化物），另外尚含有微量的

① 氯气用钢瓶涂黄色。

碘、有机杂质，有时也含有溴化氢，但实际上可以认为只含有氯。只要除去其中的氯，除不能用于测定物性值外，几乎在各方面均可应用。氯在其中以氯化溴或游离氯两种形态存在，如果使其一旦溶解于溴化钾，然后蒸馏大部分氯即可除去。

提纯方法 将250克特级市售试剂溴化钾溶于500毫升纯水中，再溶入400克溴，放在砂浴上，徐徐升温，溶液温度在50~55℃保持20分钟后，再使砂浴温度上升进行蒸馏（图1-6）。

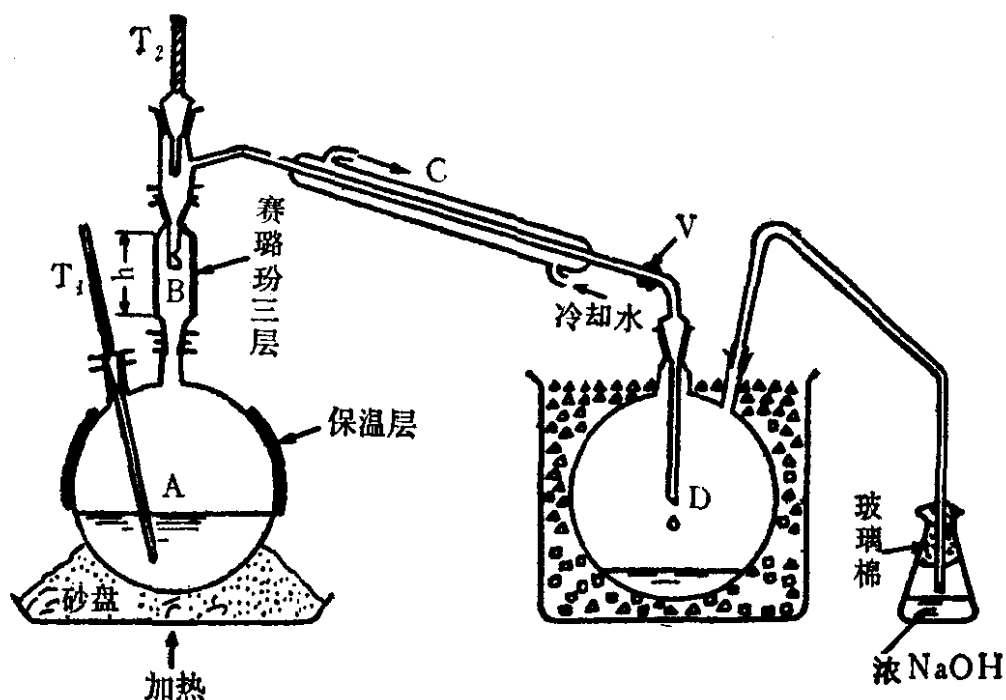


图 1-6 溴的蒸馏装置（简单蒸馏，可用于利用 KBr_x 溶液的蒸馏）

A—蒸馏烧瓶；B—竖管；C—冷却器；D—收集器； T_1 —溶液用温度计； T_2 —溴蒸气用温度计

装置上不得使用润滑脂等^①，可以用特氟隆或带突缘透明磨口接头装配。舍弃4~5%的溴的初馏分，取65~70%的中馏分。更换烧瓶D时，要在去掉A的保温层并用冷的湿毛巾等将A完全冷却以后进行，如果使用特氟隆等不用润滑脂的切换阀时，在V处切换更为便利。当除水分及溴化氢时，往D中加生石灰^②，D置于冰冷却槽中，蒸馏以后，

① 因会激烈侵蚀润滑脂，凡士林、橡胶等，产生溴化氢。因此可用密性好的带突缘的透明磨口装置，突缘必需用带固定。

② 中和 HBr 及脱水。

将A与D的位置互换,再进行蒸馏(减压)。此外,尚有除去低沸点有机物的方法^[8],特别是除去氯和碘的方法^[9]等。

性质 溴为深红棕色液体。比重3.10 (25℃)。熔点-7.2℃,沸点58.8℃。即使在常温下,其蒸气压也高,放出棕色蒸气,有强烈的刺激性臭味,蒸气密度为5.48克/升 (87.7℃),不易扩散,侵害眼睛及呼吸器官的粘膜。腐蚀性也强,可以侵蚀金属及有机物。溶于水并水解。水溶液在低温下产生八水合物,在沸点以上的温度下,其溶解度降低[0.14克 (100℃)]。常温附近溶解度无大的变化,在100毫升水中溶解度为:3.86克 (5.84℃)、3.43克 (30℃)、3.58克 (54.3℃)。另外,对溴(液体)来说,水在其中的溶解度低达0.046% (20℃)。溶于浓盐酸呈强氧化性。易溶于溴化物水溶液生成 Br_3^- 、 Br_4^- (例如:100克30%的KBr溶液,在0℃可溶82克 Br_2)。也易溶于二硫化碳、四氯化碳、三氯甲烷中。

注意 处理溴时一定要在通风橱内进行,如果接触了液溴及溴的浓溶液时,必须立即用大量水充分冲洗。溴蒸气有毒,吸入后,必须马上呼吸新鲜空气,暂时保持安静。根据情况也可以闻稀氨水。因为溴和氨直接反应可产生溴化铵白雾,这对检测泄漏是有效的。在打开安瓿之前,应事先进行冷却。打开后,应装入类似乙醚用的双层磨口容器内加以密封,放于冷暗处。对于水分不产生影响时,也有在溴表层形成一层水层的方法(来避免蒸发)。为此,在容器的上部应留有三分之一的空间。

【5】碘 (iodine) $I_2=253.81$ ($I=126.9045$)

市售碘通常为升华的精制品,是一种具有黑紫色金属光泽的结晶,一般为叶片状或鳞片状的薄片。可以保证纯度为99.5%,实际上,几乎没有99.7%以下的产品,完全可以作为常用试剂。日本试剂规格为JIS K8920-61。可能含有①微量的氯化物(包括溴化物),硫酸盐、有机物,如果这些杂质成为问题,以及某些原因在碘容器的内壁有黄棕色污点时,可用下面的湿法或干法予以提纯。

① 一般情况下含有氰化物、碘酸盐、硫黄等,日本产品没有因原料,制法而混入上述杂质的可能。但进口(如智利等,原料有混入杂质的危险)。