

HENRY F. HOLTZCLAW, JR. 主编

无机合成

第 八 卷

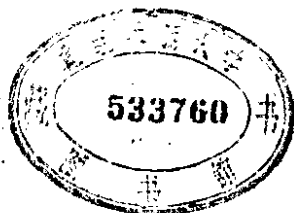
科学出版社

JY1196/28

无机合成
第八卷

、(美) HENRY F. HOLTZCLAW, JR. 主编

马 维 译
申 泮 文 校



科学出版社

1977

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》第八卷译出的。本书主要是提供每项合成的要点,使具有一般经验的化学工作者参考本书进行实验可以取得效果。本卷按照元素周期系的族次分章,共介绍了68篇合成报告,在每项合成方法之前照例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 Henry F. Holtzclaw, Jr.
INORGANIC SYNTHESIS Vol. VIII
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, London
1966

无 机 合 成

第 八 卷

〔美〕 Henry F. Holtzclaw, Jr. 主编

马 维 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

1977年10月第一版 开本: 850×1168 1/32
1977年10月第一次印刷 印张: 7 3/8
印数: 0001—7,376 字数: 190,000

统一书号: 13031·531

本社书号: 779·13—4

定 价: 0.92 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中起着重要的作用。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”这套丛书，希望我们的翻译工作能对这方面的研究工作和生产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，照所列步骤进行实验，都基本上可以得到重复，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。

本书共介绍了 68 篇合成报告，其中特点之一是介绍了惰性气体化合物的合成(合成 65—68)，这是无机化学在近 10 年来重要发展的一部分。此外在本卷中还较广泛地介绍了羰基络合物、取代腈络合物和亚硝基络合物等类型的所谓 π -络合物的合成，这也都是近年来无机化学领域中受到注意的研究对象，值得给予重视。本卷中的合成按周期系 A, B 族分章，络合物的化学合成仍占有相当大的比重。

由于译者的水平有限，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。

目 录

第一章 (IB 族)

1. 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)和双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)..... 1
 - A. 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)..... 1
 - B. 双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)..... 2

第二章 (IIA 族)

2. 铍的络合碳酸盐..... 4
 - A. 一氧六碳酸基合四铍酸六氮合铍(III)的十和十一水合物..... 4
 - B. 一氧六碳酸基合四铍酸钾..... 6

第三章 (IIB 族)

3. 二氯(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌, 二乙酸基(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌和二氰基(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌..... 8
 - A. 二氯(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌..... 8
 - B. 二乙酸基(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌..... 9
 - C. 二氰基(2,2'-亚氨基二吡啶)合锌..... 9

第四章 (IVA 族)

4. 双(三甲硅基)氯化钠和三(三甲硅基)胺..... 11
 - A. 双(三甲硅基)氯化钠..... 11
 - B. 三(三甲硅基)胺..... 13
5. 双(三甲硅基)氯化锂和三(三甲硅基)胺..... 14
 - A. 双(三甲硅基)氯化锂..... 15
 - B. 三(三甲硅基)胺..... 16
6. 四异氰酸硅和异氰酸甲基硅..... 17

A. 异氰酸银和氰酸铅	18
B. 四异氰酸硅	18
C. 异氰酸甲基硅	20
7. 四异硫氰酸硅和异硫氰酸甲基硅	21
A. 硫氰酸银	22
B. 四异硫氰酸硅	22
C. 异硫氰酸甲基硅	23
8. 四苯基锗烷和六苯基二锗烷	24
A. 四苯基锗烷	24
B. 六苯基二锗烷	25
9. 三草酸基合锗(IV)酸钾	27

章五章 (IVB 族)

10. 二氯双(2,4-戊二酮基)合钛(IV): (更正)[二氯双(乙酰丙酮基)合钛(IV)]	30
11. 氯化三(2,4-戊二酮基)合锆(IV)[氯化三(乙酰丙酮基)合锆(IV)]	31
12. 四草酸基合锆(IV)酸钾, 四草酸基合铪(IV)酸钾和四草酸基合钽(IV)酸钾	33
A. 四草酸基合锆(IV)酸钾五水合物	33
B. 四草酸基合铪(IV)酸钾五水合物	34
C. 四草酸基合钽(IV)酸钾四水合物	35

第六章 (VA 族)

13. β -酮基亚胺(β -亚氨基酮)的金属衍生物	37
A. β -酮基亚胺的金属衍生物	38
B. β -酮基亚胺	41
14. 叠氮化铍	43
15. 叠氮化苯基铅(IV)	45
A. 叠氮化三苯基铅	46
B. 二叠氮化二苯基铅	48
16. 六甲基六亚胺基四磷(III) [2,4,6,8,9,10-六甲基-2,4,6,8,9,10-六氮代-1,3,5,7-四磷代金刚烷; 磷(III)甲基亚胺]	51
17. 一氯代亚磷酸二苯基酯	55

18. 二苯基次磷酸·····	75
19. (2,2-二甲胂基)二苯基磷·····	59
20. 烷氧基和芳氧基磷氮环(环氮基磷酸烷基或芳基酯)·····	62
A. 六(乙氧基)环三磷氮三烯(三聚氮基磷酸乙酯; 2,2,4,4,6,6-六乙氧基代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环)·····	62
B. 八(乙氧基)环四磷氮四烯(四聚氮基磷酸乙酯; 2,2,4,4,6,6,8,8-八乙氧基代-2,2,4,4,6,6,8,8-八氢-1,3,5,7,2,4,6,8-四氮四磷环)·····	64
C. 六(苯氧基)环三磷氮三烯(三聚氮基磷酸苯基酯; 2,2,4,4,6,6-六苯氧基代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环)·····	65
D. 八(苯氧基)环四磷氮四烯(四聚氮基磷酸苯基酯; 2,2,4,4,6,6,8,8-八苯氧基代-2,2,4,4,6,6,8,8-八氢-1,3,5,7,2,4,6,8-四氮四磷环)·····	67
21. 氯代磷氮环的硫醇衍生物(环聚氯化磷氮的硫醇衍化物)·····	68
A. 2,2,4,4-四氯-6,6-双(乙硫基)环三磷氮三烯[2,2,4,4-四氯-6,6-双(乙硫基)代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环]·····	69
B. 六(乙硫基)环三磷氮三烯[2,2,4,4,6,6-六(乙硫基)代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环]·····	70
C 和 D. 2,2,4,4-四氯-6,6-双(苯硫基)环三磷氮三烯和六(苯硫基)环三磷氮三烯[2,2,4,4-四氯代-6,6-双(苯硫基)代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环和2,2,4,4,6,6-六(苯硫基)代-2,2,4,4,6,6-六氢-1,3,5,2,4,6-三氮三磷环]·····	71
E. 四氯四(乙硫基)环四磷氮四烯[四氯四(乙硫基)代-2,2,4,4,6,6,8,8-八氢-1,3,5,7,2,4,6,8-四氮四磷环]·····	72
F. 四氯四(苯硫基)环四磷氮四烯[四氯四(苯硫基)代-2,2,4,4,6,6,8,8-八氢-1,3,5,7,2,4,6,8-四氮四磷环]·····	73
22. 三氯磷氮磷酰二氯[氯氧化三氯磷氮基磷(V)]·····	74
23. 三氯[(三氯磷氮基)合磷(V)]六氯合磷酸盐·····	76

第七章 (VIA族)

24. 六原子硫·····	79
25. 亚氨基化七硫·····	82
26. 亚氨基二(硫酰氯)·····	84
27. 二烷基胺磺酰氯·····	86
28. N-和 N,N'-取代的磺酰胺·····	89
29. 三氯磷氮磷酰二烷基胺 (N,N'-二烷基-N'-三氯磷氮磺酰胺; 二烷基	

基三氯磷氮(Ⅱ)	93
30. 双(三氯磷氮)硫酰胺[双(三氯磷氮)砒]	95
31. 氨基甲磺酸	97

第八章 (VIB 族)

32. 无水乙酸铬(Ⅱ)、一水合乙酸铬(Ⅱ)和双(2,4-戊二酮基)合铬(Ⅱ)	100
33. 二过氧基三氯合铬(Ⅳ)	106
34. 三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮基)合铬(Ⅲ)[二苯甲酰甲基合铬(Ⅲ)]	108
35. 三(1,1,1-三氟-2,4-戊二酮基)合铬(Ⅲ)[三氟乙酰丙酮基合铬(Ⅲ)]	111
36. 三(1,3-丙二醛基)合铬(Ⅲ)	113
37. 顺式-和反式-三(3-氧丁醛基)合铬(Ⅲ)	116
A. 3-氧丁醛钠	116
B. 顺式-和反式-三(3-氧丁醛基)合铬(Ⅲ)	117
C. 顺式和反式异构体的分离	118
38. 三(4-对甲苯胺基-3-戊烯-2-酮基)合铬(Ⅲ)	120
A. 4-对甲苯胺基-3-戊烯-2-酮	121
B. 氯化铬(Ⅲ)三(四氢呋喃)	121
C. 三(4-对甲苯胺基-3-戊烯-2-酮基)合铬(Ⅲ)	122
39. 三(2,4-戊二酮基)合钼(Ⅲ)[钼(Ⅲ)乙酰丙酮合物]	124
40. 四草酸基合钼(Ⅳ)酸钾	127

第九章 (VIIA 族)

41. 五氟一氯化硫	129
42. 氟氧基三氟甲烷	133

第十章 (VIIB 族)

43. 高铈酸铵	138
44. 氯化[双(乙二胺)二氧合铈(V)], 高氯酸[双(乙二胺)一氧一羟基合铈(V)]和六氯合钨(Ⅳ)酸[双(乙二胺)二羟基合铈(V)]	140
A. 氯化[双(乙二胺)二氧合铈(V)]	140
B. 高氯酸[双(乙二胺)一氧一羟基合铈(V)]	141

C. 六氯合铂(IV)酸[双(乙二胺)二羧基合铈(V)]	141
------------------------------------	-----

第十一章 (VIII 族)

45. 九羰合二铁	144
46. 十二羰合三铁	146
47. 三羰基(环辛四烯)合铁	148
48. 三苯基膦、三苯基胂和三苯基砷的羰基铁络合物	150
A. 四羰基一(三苯基膦)合铁和三羰基双(三苯基膦)合铁	151
B. 四羰基一(三苯基胂)合铁和三羰基双(三苯基胂)合铁	152
C. 四羰基一(三苯基砷)合铁和三羰基双(三苯基砷)合铁	152
49. 氯化一亚硝酰五氨合钴(II)	155
A. 氧化氮(II)	156
B. 氯化亚硝酰五氨合钴(II)	156
50. 顺式-二硝基双(乙二胺)合钴(III)的亚硝酸盐和硝酸盐	159
51. 溴化顺式—溴—氨双(乙二胺)合钴(III)、溴化顺式—和反式—水—氨双(乙二胺)合钴(III)和硝酸顺式—和反式—水—氨双(乙二胺)合钴(III)	161
A. 溴化顺式—溴—氨双(乙二胺)合钴(III)	161
B. 溴化顺式—和反式—水—氨双(乙二胺)合钴(III)	162
C. 反式—和顺式—水—氨双(乙二胺)合钴(III)硝酸盐	163
52. 三碳酸基合钴(III)酸钠三水合物	165
53. 四草酸基—二- μ -羟基合二钴(III)酸钾三水合物(Durrant 盐)和四草酸基—二- μ -羟基合二钴(III)酸钠三水合物	166
A. 四草酸基—二- μ -羟基合二钴(III)酸钾三水合物	167
B. 四草酸基—二- μ -羟基合二钴(III)酸钠三水合物	167
54. 三草酸基合钴(III)酸根离子的拆解	169
A. <i>f</i> -三草酸基合钴(III)酸钾三水合物	170
B. <i>d</i> -三草酸基合钴(III)酸钾三水合物	171
55. 二氯四羰基合二铑(氯化羰基铑)	173
56. 一氯一羰基双(三苯基膦)合铑和一氯一羰基双(三苯基胂)合铑在含磷化合物中微量氧的直接测定	175
57. 六氯合铑(III)酸钠二水合物和六氯合铑(III)酸钾一水合物	178
A. 六氯合铑(III)酸钠二水合物	181
B. 六氯合铑(III)酸钾一水合物	181

58. 六氯合铍(IV)酸铵	183
59. 三(1,10-二氮菲)合镍(II)离子的拆解	186
A. 高氯酸 δ -三(1,10-二氮菲)合镍(II)三水合物	187
B. 高氯酸 l -三(1,10-二氮菲)合镍(II)三水合物	189
60. 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合镍(II)	191
61. 四氯合钼(II)酸四氨合钼(II)和反式-二氯二氨合钼(II)	192
62. 氯化三(乙二胺)合铂(IV)	196
63. 顺式-二氯(乙二胺)合铂(II)	198
64. 顺式-和反式-四氯双(二乙基硫)合铂(IV)	201
A. 顺式-四氯双(二乙基硫)合铂(IV)	201
B. 反式-四氯双(二乙基硫)合铂(IV)	202

第十二章 惰性气体(稀有气体)

65. 惰气化合物化学概要	204
66. 四氟化氙	208
67. 六氟化氙	211
68. 二氟化氙	213
物名索引	217
化学式索引	220
原书更正	224
第七卷勘误表	225

第一章 (IB 族)

1. 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)和双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)

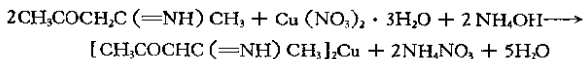
撰稿人: ARTHUR W. STRUSS¹⁾ 和 DEAN F. MARTIN²⁾

复核人: NORMAN E. GRISWOLD³⁾

本合成是螯合交换反应的一个例子,其优点在后来曾被记述过^[1]. 由 β -酮基亚胺(β -亚氨基酮)与硝酸铜(II)的氨水溶液直接化合来制备双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)的尝试没有成功^[2]. 不过,由 β -酮基亚胺与双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)[双(4-氨基-3-戊烯基-2-酮基)合铜(II)](这个化合物是用 Holtzclaw, Collman 和 Alire 的方法制得的^[3])的反应可以制得这个化合物.

操作手续

A. 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)



向 11.5 克 (0.116 克分子) 乙酰丙酮亚胺(4-亚氨基-2-戊酮)在 100 毫升 95% 乙醇的溶液中加入 14.5 克 (0.06 克分子) 三水合硝酸铜(II)在 300 毫升水中的溶液[其中含有 13.5 毫升的浓氨水(15N)]. 猛烈摇荡此反应混合物直到生成了一种灰色沉淀,将此反应混合物在室温下放置过夜. 过滤后,如有需要,可将此粗制产

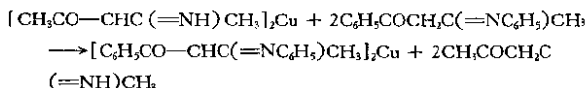
1) University of Illinois, Urbana, Ill.

2) Present address: University of South Florida, Tampa, Fla.

3) University of Nebraska, Lincoln, Neb.

品(产量约为 14.3 克;熔点为 190—192°,分解)在约 200 毫升 95% 乙醇中重结晶。用这种方法可得到约 12 克深色针状晶体,将母液加热至沸腾,并加入足够的水(约 100 毫升)来引发结晶,可以得到额外的产品(1 克)。纯物质的总产量至少是 13 克(87%),熔点为 190—192°(分解)。分析 依 $C_{10}H_8N_2O_2Cu$ 计算: C, 46.23; H, 6.21; N, 10.78。分析结果: C, 45.61; H, 6.03; N, 10.87。复核人的分析结果: C, 46.10; H, 6.41; N, 10.75。

B. 双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)



将 2.37 克(0.01 克分子) 3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮^[4]和 1.3 克(0.005 克分子) 双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)在 75 毫升 95% 乙醇中的溶液加热回流 1 小时。在此过程中,有深绿色的小片晶生成。将此反应混合物放在冰-水浴中冷却,并过滤将绿色的小片晶收集起来(1.6—2.1 克)。将母液加热至沸腾,加入水(约 50 毫升)来引发结晶,令此混合物缓慢冷却,得到了额外的产品(0.5—0.8 克)。将此粗制产品在 95% 乙醇(乙醇与粗制产品的比例: 2.4 克粗制产品用 325 毫升 95% 乙醇)中重结晶。产量约为 1.7 克(64%) 绿色的小片晶,熔点为 180—182°。分析 依 $C_{12}H_{18}O_2N_2Cu$ 计算: C, 71.69; H, 5.26; N, 5.23。分析结果: C, 71.58; H, 5.17; N, 5.30。复核人的分析结果: N, 5.40。

性 质

从 95% 乙醇重结晶而制得的双(4-亚氨基-2-戊酮基)合铜(II)是短的深灰色而近乎黑色的针晶。这个化合物在 190—192° 熔化并分解。这个化合物在红外吸收光谱中的特征谱峰曾被记载并讨论过^[3]。

双(3-苯基亚氨基-1-苯基-1-丁酮基)合铜(II)结晶为绿色的

小片晶(从 95% 乙醇中结晶), 熔点为 $180-182^{\circ}$ 。用色谱技术^[5]曾将此化合物部分地拆解为旋光对映体。

参 考 文 献

- [1] D. F. Martin and E. J. Olaszewski: *Inorganic Syntheses*, **8**, 46 (1966), 见本卷合成 13.
- [2] A. W. Struss and D. F. Martin: *Inorg. Chem.*, **25**, 1409 (1963).
- [3] H. F. Holtzelaw, Jr., J. P. Collman and R. M. Alire: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1100 (1958).
- [4] D. F. Martin, G. A. Janusonis and B. B. Martin: *ibid.*, **83**, 73 (1961).
- [5] T.-M. Hseu, D. F. Martin and T. Moeller: *Inorg. Chem.*, **2**, 587 (1963).

第二章 (IIA 族)

2. 铍的络合碳酸盐

撰稿人: A. K. SENGUPTA¹⁾

复核人: S. VON WINBUSH²⁾

将碳酸铵或碱金属碳酸盐或酸式碳酸盐加入到铍盐溶液中而制得的氢氧化铍以及颇为复杂的化合物能够溶解在过量的上述试剂中^[1]。Debray^[2]曾报道,将氢氧化铍分别溶解在碳酸钾和碳酸铵溶液中,并从制得的溶液中分离出来化学式为 $3K_2Be(CO_3)_2 \cdot Be(OH)_2$ 和 $3(NH_4)_2Be(CO_3)_2 \cdot Be(OH)_2$ 的化合物。Atterberg^[3]认为这些化合物是混合物,后来 Humpidge^[4]给铍的化合物指定化学式为 $2(NH_4)_2Be(CO_3)_2 \cdot Be(OH)_2$ 。最近, Pirtea^[5]曾报道已分离得到络合物 $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2Be_3(CO_3)_2(OH)_3] \cdot 3H_2O$ 。

在下面的操作手续中叙述了水合的络合碳酸基合铍酸盐 $M_6 [Be_4O(CO_3)_6]$ 的制备方法,其中M为 $1/3 [Co(NH_3)_6]^{3+}$ 或是 K^+ 。由于钾的化合物在常温下能够完全脱水,因此在表示碳酸基合铍酸盐阴离子的式子中写为含一个氧原子要比写成含两个氢氧根要好些。

操 作 手 续

A. 一氧六碳酸基合四铍酸六氨合钴(III)的十和十一水合物



1) University College of Science, Calcutta, India. Present address: Kalyani University, Kalyani, West Bengal, India.

2) The Agricultural and Technical College of North Carolina, Greensboro, N. C.

($x = 10$ 或 11)

改变碱金属的碳酸氢盐溶液或碳酸铵溶液的浓度，可制得十或十一水合物，它们各有三种结晶变体，可以更好地描述为针状的、四面体的、或多面体的构型。

1. 针状的变体: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 将 3 克 (0.02 克分子) 四水合硫酸铍溶解在 10 毫升水中，在连续搅拌下将此溶液加入到 10 克 (0.1 克分子) 碳酸铵在 35 毫升水中的溶液中，当这两种溶液混合时出现的沉淀再溶解之后，在机械搅拌下，将这个溶液加入到 6 克 (0.02 克分子) 氯化六氨合钴(III) 和 13 克 (0.14 克分子) 碳酸铵在 170 毫升水中的溶液中，立即析出一种体积蓬松的纤细而闪光的红黄色晶体。几分钟以后，将晶体抽滤，连续用水和乙醇洗涤，并风干。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 的产量为 3.9 克 (98%)。分析依 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 计算：N, 18.03; H, 6.27; C, 7.72; Be, 3.87。分析结果：N, 17.88; H, 6.18; C, 7.72; Be, 3.78。复核人的分析结果：N, 18.70; H, 6.21; C, 7.82; Be, 3.83。

2. 多面体形的变体: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 将含有 1 克 (0.006 克分子) 四水合硫酸铍溶于 65 毫升水中的溶液饱和以碳酸氢钾并过滤。在机械搅拌下将 1 克 (0.004 克分子) 氯化六氨合钴(III) 在 15 毫升水中的溶液逐滴地加入到上述溶液中，约已加入一半的此试剂以后，一氧六碳酸基合四铍酸六氨合钴(III) 十水合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的浅橙色晶体开始从溶液中析出。当将试剂全部加完时，令溶液放置几分钟，然后用抽滤法收集晶体，并连续用水和乙醇洗涤，并风干。产量为 0.85 克 (65%)。分析依 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 计算：N, 18.38; H, 6.17; C, 7.87; Be, 3.94。分析结果：N, 18.30; H, 6.18; C, 7.79; Be, 3.81。复核人的分析结果：N, 18.98; H, 6.12; C, 8.58; Be, 3.93。

3. 四面体形的变体: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 配制任一可溶铍盐(硫酸盐、硝酸盐或氯化物)的溶液，其浓度约为

140 毫升溶液中含有 0.1 克 (0.01 克分子) 的铍。将这一溶液用碳酸氢钾 (约需要 38 克碳酸氢钾) 饱和, 过滤分离未溶解的固体。在机械搅拌下, 向此溶液一次加入含有 6 克 (0.02 克分子) 氯化六氨合钴 (III) 和 8 克 (0.08 克分子) 碳酸氢钾的 125 毫升溶液, 立即沉淀出红黄色的一氧六碳酸基合四铍酸六氨合钴 (III) 十水合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的四面体形晶体。令此溶液放置数分钟, 过滤, 将晶体连续用水和乙醇洗涤, 并风干。产量为 2 克 (87%)。分析 依 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Be}_4\text{O}(\text{CO}_3)_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 计算: N, 18.38; H, 6.17; C, 7.87; Be, 3.94。分析结果: N, 18.26; H, 6.15; C, 7.78; Be, 3.91。复核人的分析结果: N, 18.50; H, 6.16; C, 7.80; Be, 3.94。

B. 一氧六碳酸基合四铍酸钾



将由 12 克 (0.06 克分子) 四水合硝酸铍新制得的纯氢氧化铍在加热下溶解在含 16 克 (0.16 克分子) 碳酸氢钾的 100 毫升水溶液中。将溶液冷却到室温并过滤。

将清澈的溶液放在一只带玻璃塞的锥形烧瓶中, 向其中逐渐地加入乙醇并不断摇动, 直到有一种重油状的液体分出。一小部分一小部分地加入乙醇并继续搅动锥形瓶, 直到重油层的体积不再增加或是开始析出碳酸氢钾沉淀时为止。

将重油液从溶液中分离出来, 并放入到另一只带玻璃塞的锥形烧瓶中。向油状乳液中一滴一滴地加水直到乳状液变为清澈的溶液时为止。向这一溶液中加入约为溶液体积 1/3 的乙醇。摇荡此混合物并放置几分钟后, 又再生成为两个互不混溶的液相。再将重油液分出, 并进一步分别地用水和乙醇萃取 (约 10 次¹⁾), 直到一滴一滴地加水时生成了白色的絮状沉淀为止。将溶液放置数分

1) 复核人报告, 如欲使此化合物能在合理长短的时间内结晶, 至少萃取十次是必要的。

钵以后,用干的致密滤纸(S和S 589^[3]或Whatman 42)过滤并放入干燥器中。

数天以后,从浆状溶液中结晶出大而透明的菱面体。将晶体抽滤并迅速地夹在多层滤纸间进行干燥。将晶体研碎,并在 P_4O_{10} 之上干燥至恒重后,其组成相应于无水盐 $K_6[Be_4O(CO_3)_6]$ 。分析

依 $K_6[Be_4O(CO_3)_6]$ 计算: K, 36.28; Be, 5.57; CO_2 , 40.82。分析结果: K, 36.46; Be, 5.51; CO_2 , 41.06。复核人的分析结果: K, 36.17; Be, 5.50。

性 质

一氧六碳酸基合四铍酸六氨合钴(III)一般是不溶于水的,但是只在操作手续A-1和A-3中能得到铍的完全沉淀。虽然一氧六碳酸基合四铍酸钾能溶于水形成清澈的溶液,但在几分钟后会析出白色的絮状沉淀,表明这个络合阴离子在水溶液中一定是不稳定的。

与钾化合物为同类的钠化合物和铍化合物可以用上述合成钾化合物的方法来制备。这两种碱金属化合物都是吸湿性的。铍的衍生物不能制得为纯态,因为它会连续不断地放出氨和二氧化碳。

无水的一氧六碳酸基合四铍酸钾在低于 100° 时是热稳定的;一氧六碳酸基合四铍酸六氨合钴(III)在温度高于 50° 时即分解。

参 考 文 献

- [1] R. J. Meyer (ed.): "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie," Vol. 26, 8th ed., pp. 72, 77, 79, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr und Berlin, 1930.
- [2] H. Debray: *Ann. Chim. (Paris)*, [3], 44, 30 (1855).
- [3] A. Atterberg: *Svenska Akad. Handl.*, [5], 12, 31 (1873).
- [4] T. S. Humpidge: *Proc. Roy. Soc. (London)*, 39, 14 (1886).
- [5] T. I. Pitea: *Rev. Chim. (Bucharest)*, 7, 427 (1956).