

无机合成

[苏] Н·Г·克留契尼柯夫著

上海科学技术文献出版社

无机合成

[苏] Н. Г. КЛЮЧНИКОВ 著

朱传征 等译
赵泓

*

上海科技文献出版社出版发行

(上海市武康路2号)

新华书店经销

昆山亭林印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 9.75 字数 235,000

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1—2,400

ISBN 7-80513-385-9/O·33

定价: 5.00元

《科技新书目》198-269

内 容 提 要

本书是无机合成方面的参考书。全书分两大部分，第一部分介绍无机合成的理论基础及物质制备的典型方法，阐述了化学热力学与多相反应动力学的基础理论在无机合成中的应用。第二部分是制备物质的具体方法，介绍了300余种物质的合成，对原料混合物的配制、实验的进行、反应产物的分离与提纯以及仪器的装置都有详尽的说明，而且按周期表体系编排，便于读者参考与选择。此外，还对非化学计量化合物作了介绍。

本书可作为大专院校无机化学教学的参考书，也可供从事实验室工作人员及广大科技工作者阅读。

译者前言

本书是无机化学实验方面的一本参考读物, 根据苏联莫斯科教育出版社(Издательство «Просвещение»)于1983年出版的Н. Г. 克留乞尼科夫(Н. Г. Ключников)著“无机合成”(Неорганический Синтез)一书翻译出版的。本书着重介绍无机合成的理论基础; 阐述了化学热力学和多相反应动力学在无机合成中的应用; 以及实验室中制备无机物质的典型方法; 还按周期表体系较全面地介绍300余种物质的具体制备方法与纯化办法, 其中包括作者某些独创性工作。在不多的篇幅中, 包含了如此丰富的内容, 是国内外同类书中很少见的。它作为一本具有特色的参考书, 对我国读者掌握无机制备的知识, 与培养实验的技能都是十分有益的。

原书中有的印刷错误和笔误, 凡是我们发现且确认的都已改正。

本书可作为从事无机合成研究的科技工作者, 以及高等院校教师、大学生和研究生的参考书, 也可作为中学化学教师指导课外活动、进修提高用。

本书的翻译工作由朱传征副教授负责。各章翻译的分工如下: 朱传征(第一部分第1~16章、第二部分第9章); 赵泓(第二部分第1~6章及附录); 徐翔飞(第二部分第7~8章)。全部译稿最后由徐翔飞、朱传征校订。

译者曾努力使译文尽量符合作者原意, 并能流畅易懂, 但限于水平, 译文中错误与不妥之处希望专家与读者批评指正。

译者 1987.7.

原 序

本书是供师范院校的化学系和生物化学系使用的无机物合成的参考书。它是根据教学大纲编写的。

本书内容包括制备无机物实验室方法的知识, 这些无机物是: 金属和非金属、氧化物及其水化物、过氧化物、含氧酸及其盐、卤化物、硫化物、碳化物、氮化物以及配合物。本书第一部分介绍无机合成的理论基础以及合成几类物质的典型方法; 第二部分是制备具体物质的方法(步骤)。本书还包括了作者某些独创性工作, 即关于制备金属和合金、某些金属和联氨的配合物等的实验和计算。

本书详细叙述了 300 余种物质的制备方法, 根据这些总的介绍, 还可以写出未列入本书的其它物质合成的步骤。

绪 论

无机合成参考书一般供实验课使用。大学生拿到实验课题之后,必须了解完成实验的方法,有关这方面的材料。他可以在本书第二部分找到,如果实验需要使用一定的仪器,而合成方法又属于常规方法(用氢气还原、铝热法等),则可以参阅本书第一部分的相应章节。然后,就可以按下列提纲拟定制备物质的具体步骤:

1. 制备一定量物质的课题,如有几种方法,则任选一种。
2. 反应物和产物的物理化学性质。例如:颜色、熔点、升华点、沸点、空气中水气和氧的比例。这些数据能使实验方法具体化,也便于观察实验过程。
3. 详细地写出制备物质的方法。包括装置图(仪器的外形),反应方程式。
4. 写出根据本方法或将条件(如温度)稍加改变后可以制备哪些物质。
5. 物料平衡。它应包括完成该课题时需要制备的物质量的数据,按反应方程式计算起始反应物的量,以及合成后的量——以克重或百分率表示的产量。

让我们列举两个例子作为示范。

课题 制备 3~4g 氯化铁(III)。

由本书第二部分(第九章 § 1)摘录有关在带有收缩玻管中 500~600°C 时将铁丝或铁屑氯化来制备三价铁的氯化物的方法。根据本书第一部分画出装置图(图 9),再摘录实验的一般

方法,并列举用类似方法制备其它的氯化物。因为氯化铁很易吸湿及称量困难,在这种情况下不必做物料平衡,也无须测定产量。

课题 用铝热法制备 15~20g 铬。

从本书第二部分(第七章§3)选取还原由 15% CrO_3 和 85% Cr_2O_3 组成混合物的方法来制备铬的各项数据。然后了解由铬(VI)、铬(III)的氧化物和铝组成混合物,以及用铝热法进行还原反应的方法。最后,根据用铝还原铬(III)的氧化物时所确定的平衡常数进行计算。

利用本书第一部分的材料可以避免“照方配药”的弊病,让学生经过思考后再进行实验,这对于培养一定的实验技能是有意义的。

关于物质的物理性质(熔点、沸点、相应温度下的蒸气压等等)的数据可从手册中查得。在许多情况下,为进行不同的实验应采用典型的装置(用氢还原金属氧化物制备金属,用氮或氨与金属作用制备氮化物等);因此本书可能只画出装置图(仪器图),此外,还具体提示选取哪些物质进行合成。

本书第十五章和第十六章由 И. Г. 戈里切夫编写。

54.47
F

目 录

译者前言
原序
绪论

第一部分 制备物质的典型方法

第一章 用氢还原和氢化反应	3
§ 1. 由氧化物制备金属和非金属	3
§ 2. 制备低价氧化物	9
§ 3. 还原相应的氯化物制备金属与氯化物	10
§ 4. 加氢反应	10
第二章 金属热方法制备金属及其合金和非金属	13
第三章 还原盐的水溶液制备金属和非金属	19
§ 1. 电解法	19
§ 2. 用粉末状金属、汞齐和其它还原剂还原物质	21
第四章 金属、非金属和氧化物的氯化作用	24
§ 1. 用氯来氯化金属和非金属	24
§ 2. 用氯化氢氯化金属和非金属	28
§ 3. 氧化物的氯化作用	29
第五章 金属、非金属和氧化物的溴化作用	33
§ 1. 用溴来溴化金属和非金属	33

§ 2. 用溴化氢或溴与其它气体的混合物以溴化金属和非金属.....	34
§ 3. 在水溶液中用溴溴化金属和非金属.....	36
§ 4. 用溴来溴化金属氧化物.....	37
第六章 金属、非金属和氯化物的碘化作用	38
§ 1. 用碘来碘化金属和非金属.....	38
§ 2. 在碘蒸气和碘与氢气、氮气、二氧化碳或氫气的混合物中碘化金属和非金属.....	39
§ 3. 在水和有机溶剂中用碘碘化金属与非金属.....	41
§ 4. 碘存在下用碘来碘化氧化物.....	41
第七章 制备硫化物和硒化物.....	43
§ 1. 物质直接反应的方法制备硫化物和硒化物.....	43
§ 2. 硫化氢和它的同类物与盐的水溶液相互作用。制备硫化物和硒化物的其它方法.....	44
第八章 氮化作用, 制备氮化物	47
§ 1. 某些金属和非金属与氮或氨相互作用制备氮化物.....	47
§ 2. 金属氧化物和氨相互作用制备氮化物.....	48
§ 3. 氯化物与氨作用制备氮化物.....	49
第九章 制备碳化物.....	50
§ 1. 金属、非金属与碳作用制备碳化物	50
§ 2. 甲烷与金属及其氧化物作用制备碳化物.....	52
§ 3. 用甲烷和氯化物作用以及其它方法制备碳化物.....	52
第十章 用物质的热分解法制备氧化物.....	54
§ 1. 在空气中的热分解.....	54

§ 2. 在惰性气体气氛中物质的热分解作用	56
第十一章 水合晶体的脱水作用	57
§ 1. 卤化物水合晶体的脱水作用	57
§ 2. 含氧酸盐水合晶体的脱水作用	58
第十二章 在水溶液中制备盐	60
§ 1. 金属、氧化物和碳酸盐与酸作用制备盐	60
§ 2. 交换反应制备盐	60
第十三章 制备配位化合物	61
第十四章 提纯物质的方法	64
§ 1. 化学迁移反应	64
§ 2. 从熔体中结晶	67
§ 3. 以粉末状金属、硫化物或氢氧化物来提纯盐的 水溶液	69
§ 4. 色层分离法提纯物质	71
第十五章 化学热力学在无机合成中的应用	74
§ 1. 反应方向性的判据	74
§ 2. 计算化学反应的自由能	75
§ 3. 计算平衡常数	79
§ 4. 图解法描述化学反应的方向性	81
§ 5. 图解描述金属-水、氧化物-水体系中过程的 方向性	84
第十六章 多相反应的动力学。非化学计量的化合物	90
§ 1. 多相反应动力学	90
§ 2. 固体物质中缺陷的本质和非化学计量组分的化 合物	94

第二部分 制备物质

第一章 氢及其与氧的化合物	103
§ 1. 氢与氢的提纯	103
§ 2. 过氧化氢	107
第二章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 I 族元素	108
§ 1. 锂	108
§ 2. 钠	112
§ 3. 钾	123
§ 4. 铜	131
§ 5. 银	136
第三章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 II 族元素	142
§ 1. 镁	142
§ 2. 钙	145
§ 3. 锶	150
§ 4. 钡	152
§ 5. 锌	154
§ 6. 镉	158
§ 7. 汞	162
第四章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 III 族元素	168
§ 1. 硼	168
§ 2. 铝	171
第五章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 IV 族元素	177
§ 1. 硅	177

§ 2. 锡	183
§ 3. 铅	187
§ 4. 钛	189
第六章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 V 族元素	195
§ 1. 氮	195
§ 2. 磷	202
§ 3. 铋	205
§ 4. 铋	210
第七章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 VI 族元素	215
§ 1. 硫	215
§ 2. 硒	220
§ 3. 铬	222
§ 4. 钼	231
§ 5. 钨	233
第八章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 VII 族元素	237
§ 1. 氯	237
§ 2. 溴	240
§ 3. 碘	243
§ 4. 锰	245
第九章 Д. И. 门捷列夫周期系的第 VIII 族元素	249
§ 1. 铁	249
§ 2. 钴	261
§ 3. 镍	281
附录	287

第一部分

制备物质的典型方法

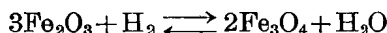
第一章 用氢还原和氢化反应

§ 1. 由氧化物制备金属和非金属

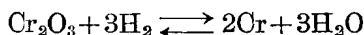
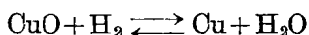
氢气还原氧化物的反应是制备纯净状态的金属和某些非金属最常用的方法。这些反应的特征在于它们属于多相平衡过程，平衡既可以移向生成金属和水蒸气方向，也可以移向原始物方向，这取决于被还原的氧化物的稳定性。

氢是较弱的还原剂。但是因为反应产物之一的水蒸气很易被氢气流从反应区中移走，从而使平衡发生移动。

多价金属氧化物的还原是分段进行的，处于高价氧化物，例如 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 V_2O_5 等，它们尤其容易进行还原作用，这些氧化物还原反应的平衡强烈地移向形成低价氧化物的方向，例如：

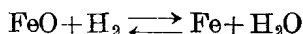
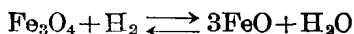


还原反应的平衡常数取决于气相中水蒸气与氢气的比值：



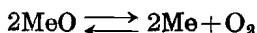
$$K_t = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]}$$

且与固相中金属与氧化物量的比例无关。在连续还原多价氧化物过程中，对于每一种所形成的氧化物都由本身的平衡状态所确定。例如：727°C 时还原铁(III)的氧化物到 Fe_3O_4 ，还原反应的平衡常数约为 2×10^4 ，即大量水蒸气和微量氢处于平衡状态，如果增加氢的浓度，则铁的氧化物 Fe_3O_4 将还原到铁(II)的氧化物，直至还原到金属：



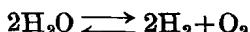
铁(II)氧化物的还原反应的平衡常数仅为 0.39。

随着氧化程度的降低,氧化物的稳定性增加,相应的还原反应的平衡常数急剧地减小,因此,用氢还原氧化物制备金属或非金属的可能性取决于最低氧化物的稳定性。按照 A. 巴依柯夫的理论,氧化物可看作处于热离解状态的物质:

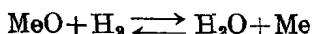


在室温时与氧化物处于平衡的氧气的压力是不显著的,但随着温度的升高而增加,对这样一些不稳定的氧化物如 Ag_2O 、 HgO 和某些其它的氧化物,在热离解时,甚至在稍微加热下,氧气的压力可以达到大气压,因此,可由金属氧化物的热离解来制备。如果氧化物上面氧的压力即使在高温下也不大,则仅当氧(氧化物热离解时所形成)处在不断地从反应区逸出,例如借助氢、碳或者一氧化碳(II)结合氧的情况下,才能制备金属。

高温下的水可看作处在热离解状态的化合物:



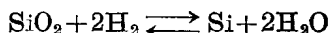
因而,水蒸气能够逸出,并作为金属的氧化剂,所以反应:



的平衡移动取决于原始氧化物和水分子的稳定性。如果氧化物(Bi_2O_3 、 CuO 、 PbO)离解时形成的氧的分压大于由水蒸气形成的氧的分压,则平衡将向氧化物还原方向移动,那些不稳定的氧化物,像 PbO 和 CuO 很易被氢所还原,几乎全部的氢都参加还原作用。在其他情况下,例如还原铁(II)氧化物时,平衡常数接近 0.5,因而大约仅一半的氢用作还原。虽然在大多数情况下平衡向金属的氧化方向移动,但因为反应是多相的,它的产物(水蒸气)被氢气流从反应区带走,所以它们的氧化物容易被氢还

原，这就为平衡向氧化物还原的方向移动创造了有利的条件。

像 SiO_2 、 MnO 、 TiO_2 等那些稳定的氧化物，实际上用氢不能还原，这是由于即使为了制备少量金属，仍需要大量绝对干燥的氢气，例如：



反应在 1200°C 时的平衡常数等于 10^{-65} 。因此，为了制备 1g 硅，还原它的氧化物 SiO_2 ，需完全干燥的氢 6×10^{64} g，如果氢中含有少量水蒸气，则它们会将硅氧化成二氧化硅。

氧化物的还原反应大约在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 时开始，且大多数情况下以不大的速率进行，在中等温度下制备的金属常常具有可燃性，这不仅可用粉末状金属具有大的表面积来解释，还因为可燃金属有畸变的晶格，它是原始氧化物某种程度的重新结晶所形成的，晶格的重建和金属表面的氧化，导致它在空气中受热和自燃。

为了制备可燃金属，必须选取在不高温度下加热的氧化物，同样也可利用金属的氢氧化物，例如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FeOOH)。在高温下制得的金属并不具有可燃性，这可用高温下提高了原子的流动性，从而形成了大晶体加以解释。

如果还原温度接近于熔点，制得的金属成稠密的海绵状，在比熔点更高的温度则制得熔融态的金属，这可用表面上形成微小金属滴具有吸附氢层及难还原金属的氧化物来解释，这种难还原的金属氧化物几乎总是以少量杂质存在于原始氧化物中。选择还原方法取决于原始氧化物的性质及制备金属的相应形式（可燃性粉末、海绵状或熔融态）。

如果还原温度超过 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ ，则反应要在管式电炉中进行（图 1），反应物放在瓷制或石英制燃烧舟皿 1 中，燃烧舟皿则放进反应器（瓷制或石英制管子）2 中，在氢气流中加热到一定