

William L. Jolly 主编

无机合成

第十一卷

科学出版社

JY1/96/31

无机合成

第十一卷

〔美〕 WILLIAM L. JOLLY 主编

李	士	绮	译
陈	惠	萱	
申	泮	文	校

科学出版社

1975

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十一卷译出的,其主要目的是提供每项合成的要点,供化学工作者工作时参考。本卷共介绍了 42 项合成实验方法。内容主要包括络合物的成合。在每项合成之前,对合成物及不同合成方法作了概括性的介绍与评比;在合成方法之后,又叙述了合成物的性质及保存方法。本书适于化学、化工工作者备为参考读物,也可作为大学化学系、化工系无机专业的教学参考书。

Editor-in-Chief William L. Jolly

INORGANIC SYNTHESSES Vol. XI

McGraw-Hill Book Company, Inc.

New York, London

1 9 6 8

无 机 合 成

第 十 一 卷

[美] William L. Jolly 主编

李 士 绮 译
陈 惠 萱
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

*

1975 年 7 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1975 年 7 月 第 一 次 印 刷 印张: 6 1/4
印数: 0001—8,820 字数: 160,000

统一书号: 13031·293

本社书号: 457·13—4

定 价: 0.80 元

译 者 的 话

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,目的就在于介绍国外无机合成方面的一些工作成就,供我国科技工作者在工作中参考。虽然本书中所有的合成方法,都曾经过核验,按照规定条件进行实验,便可以无困难地加以重复。但是由于我们在工作中往往有我们自己的具体工作条件,不可能也不必要处处模仿照搬。

随着无机化学工业生产和科学实验工作的发展,在无机合成学科中络合物的合成占有越来越重要的地位。本卷中所介绍的合成实验,大多数是络合物的合成,这充分反映了近代无机化学科学研究工作的发展趋势。

由于译者水平有限,本书的翻译工作存在不少缺点,希望读者在使用本书时,能予以注意并提出批评指正,以便再版时加以改正。

目 录

第一章 固体化合物

1. 钼(IV)酸钡和钼(IV)酸铯	1
2. 四硫化镉二铯(III)	5
A. 硫化镉(III)	5
B. 四硫化镉二铯(III)	6
3. 四氧化三铁单晶	9

第二章 硼氢化合物

4. 乙硼烷	13
5. 闭-1,2-二碳代十二硼烷(12)[1,2-二碳代-闭-十二硼烷(12)]	16
A. 1,2-双(乙酰基甲基)-闭-1,2-二碳代十二硼烷(12)	17
B. 闭-1,2-二碳代十二硼烷(12)	18
6. 多面体氢硼酸盐	20
A. 十一氢十一硼酸四甲铵铯	21
B. 九氢九硼酸二铯	23
C. 八氢八硼酸二铯	26
7. C-一氢一碳代十一硼烷(12)的衍生物和十三氢一碳代十一硼酸(1-)-铯	28
A. C-一氢一碳代十一硼烷(12)	28
B. C-(三甲胺)-一碳代十一硼烷(12)	30
C. C-(正丙胺)-一碳代十一硼烷(12)	30
D. C-(二甲基正丙胺)-一碳代十一硼烷(12)	32
E. 十三氢一碳代十一硼酸(1-)-铯	33
8. $B_{10}H_{10}CNH_3^{2-}$ 和 $B_{10}H_{10}CH_3^{3-}$ 的过渡金属络合物	35
A. $Cs_2Ni(B_{10}H_{10}CH)_2$	36
B. $(B_{10}H_{10}CNH_3)_2Ni$	37

第三章 配位化合物

9. 在晶格中被稳定的络离子	39
A. 六氯合铁(III)酸六氨合钴(III)和六氯合金属(III)酸三(1,2-丙二胺)合钴(III)	40
B. 五氰合镍(II)酸三(乙二胺)合铬(III)和五氰合镍(II)酸六氨合铬(III)	42
10. 八氰合钼(IV)酸钾二水合物	45
11. 锰(VI)酸盐	47
A. 锰(VI)酸钾, K_2MnO_4	48
B. 锰(VI)酸钡, $BaMnO_4$	49
12. 双(二甲基乙二脒基)合钴络合物(“钴脒”)	51
A. 一氯一(吡啶)合钴(III)脒	52
B. 二水合钴(II)脒	53
C. 一甲基一(吡啶)合钴脒	54
D. 一甲基一水合钴脒	56
E. 一苯基一(吡啶)合钴脒	57
13. μ -氧-双[五氯合钨(IV)酸]钾一水合物	59
14. 钒(III)、钴(II)和镍(II)的 β -酮基胺络合物	61
A. 4-甲胺基-3-戊烯-2-酮	62
B. 双(4-甲胺基-3-戊烯-2-酮基)合镍(II)	63
C. 双(4-甲胺基-3-戊烯-2-酮基)合钴(II)	64
D. 三(4-甲胺基-3-戊烯-2-酮基)合钒(III)	67
15. 双(2,4-戊二酮基)合钴(II)的六配位络合物{[双(乙酰丙酮基)合钴(II)]的络合物}	70
A. 双(2,4-戊二酮基)二水合钴(II)[双(乙酰丙酮基)二水合钴(II)]	70
B. 双(2,4-戊二酮基)合钴(II)	72
C. 双(2,4-戊二酮基)-2-(氨甲基)吡啶合钴(II)[双(乙酰丙酮基)-2-吡啶甲基胺合钴(II)]	72
D. 双(2,4-戊二酮基)-1,10-二氮菲合钴(II)和双(2,4-戊二酮基)-2,2'-联吡啶合钴(II)	73
E. 三(2,4-戊二酮基)合钴(II)酸钠	74
16. 2,2'-亚氨基双(乙酰胺基脒)的金属衍生物	76
A. 2,2'-亚氨基双(乙酰胺基脒)	77

B. 氯化双[2,2'-亚氨基双(乙酰胺基脲)]合镍(II).....	78
C. 氯化双[2,2'-亚氨基双(乙酰胺基脲)]合锰(II).....	78
D. 氯化双[2,2'-亚氨基双(乙酰胺基脲)]合铜(II).....	79
17. 2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮的挥发性稀土螯合物	80
18. 反式--氯一羰基双(三苯基膦)合铈和有关的络合物	85
19. 反式--氯一羰基双(三苯基膦)合铈	87
20. 三(三苯基膦)合铂(0)和四(三苯基膦)合铂(0).....	90
A. 四(三苯基膦)合铂(0)	91
B. 三(三苯基膦)合铂(0)	92
21. 含有机磷配位体的二氯合铈(II)的平面正方形络合物	93
A. 反式-二氯双(tdp)合铈(II).....	94

第四章 氢氧化钾对弱酸的脱质子作用：在合成金属有机化合物中的应用

22. σ -甲基- π -环戊二烯基三羰基合钼	99
23. 双(环戊二烯基)合铁(二茂铁).....	102
24. 双(环戊二烯基)合镍(二茂镍).....	104
25. 一甲基膦.....	106
26. 二甲基膦.....	108
27. 一甲基锆烷.....	110

第五章 氟化合物

28. 四氟化亚硫酸酐和氟氧化五氟硫.....	113
A. 四氟化亚硫酸酐	116
B. 氟氧化五氟硫	117
29. 亚氨基二(氟化硫酸酐)、亚氨基二(氟化硫酸酐)基铯和氟代亚氨基二(氟化硫酸酐).....	118
A. 亚氨基二(氟化硫酸酐)	119
B. 亚氨基二(氟化硫酸酐)基铯	120
C. 氟代亚氨基二(氟化硫酸酐)	121
30. 二(氟氧基)二氟化碳.....	123
31. 二氟化氙.....	126

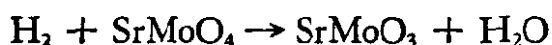
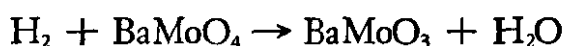
32. 氟化二硫酸(氟化焦硫酸).....	130
33. 二氟化过氧二硫酸(一个提请注意的注解).....	133

第六章 其他非金属化合物

34. 二甲基胂.....	134
35. 一溴代甲硅烷、一碘代甲硅烷和三甲硅基胺	136
A. 一溴代甲硅烷	138
B. 一碘代甲硅烷	141
C. 三甲硅基胺	144
36. 硅烷、锡烷、硅烷-d ₄ 、锗烷-d ₄ 和锡烷-d ₄	146
A. 硅烷和硅烷-d ₄	148
B. 锗烷-d ₄	151
C. 锡烷和锡烷-d ₄	152
37. 三烷氧基胂(亚砷酸三烷基酯).....	155
A. 三甲氧基胂(亚砷酸三甲酯)	156
B. 三乙氧基胂(亚砷酸三乙酯)	156
C. 三正丁氧基胂(亚砷酸三正丁基酯)	157
38. 亚氨基化硫.....	157
39. 卤化亚硝酰.....	167
A. 氟化亚硝酰	168
B. 氯化亚硝酰和溴化亚硝酰	170
40. 三聚溴化苯基磷氮.....	172
41. 三氧化氙溶液.....	176
42. 高氙酸钠[氙(VIII)酸钠]	180
更正	
碘化铜 (I)	183
二氯双(4-氯丁烯基)合二钡 (II).....	183
物名索引	184
化学式索引	188

第一章 固体化合物

1. 钼(IV)酸钡和钼(IV)酸锶



提出人: JOHN DELUCA¹⁾, AARON WOLD¹⁾ 和 LOTHAR H. BRIXNER²⁾

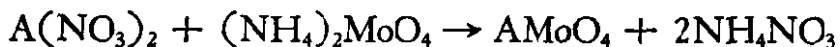
复核人: GEORGE BOUCHARD, JR.³⁾ 和 M. J. SIENKO³⁾

钼(IV)酸钡和钼(IV)酸锶的合成是由 Scholder, Klemm 和 Brixner^[1,2] 最先报道的。这些化合物令人感兴趣的是因为其中的钼处在+4氧化态。这两种化合物都具有正立方体钙钛矿结构,是研究阳离子-阴离子-阳离子(超交换)相互作用最理想的晶体结构。这些化合物也显有金属性,因此可以用来研究 d 电子在电导过程中的作用。

操 作 手 续

碱土金属钼(IV)酸盐是在高温下在氩-氢气气氛中还原相应的钼(VI)酸盐而生成的。

反应物的制备 AMoO_4 型的钼(VI)酸盐($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)是在碱性溶液中按以下方程式进行沉淀而制备的:



将 0.1 克分子所需的试剂级硝酸盐 $\text{A}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在 300 毫升蒸馏水中制成碱土金属硝酸盐溶液(0.33 M)。逐滴加入浓氢氧化

1) Brown University, Providence, R. I. 02912.

2) Pigments Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Experimental Station, Wilmington, Del. 19898.

3) Cornell University, Ithaca, N. Y. 14850.

铵将溶液的 pH 调到 10, 用一条 pH 试纸来检试。

在一只装有 300 毫升蒸馏水的 500 毫升容量瓶中加入 44.15 克试剂级的七钼酸(仲钼酸)铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 来制备钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液 (1M)。逐滴加入浓氢氧化铵直到获得一透明的溶液, 用一条 pH 试纸来检试时其 $\text{pH} \approx 10$ 。添加蒸馏水使溶液体积为 500 毫升。

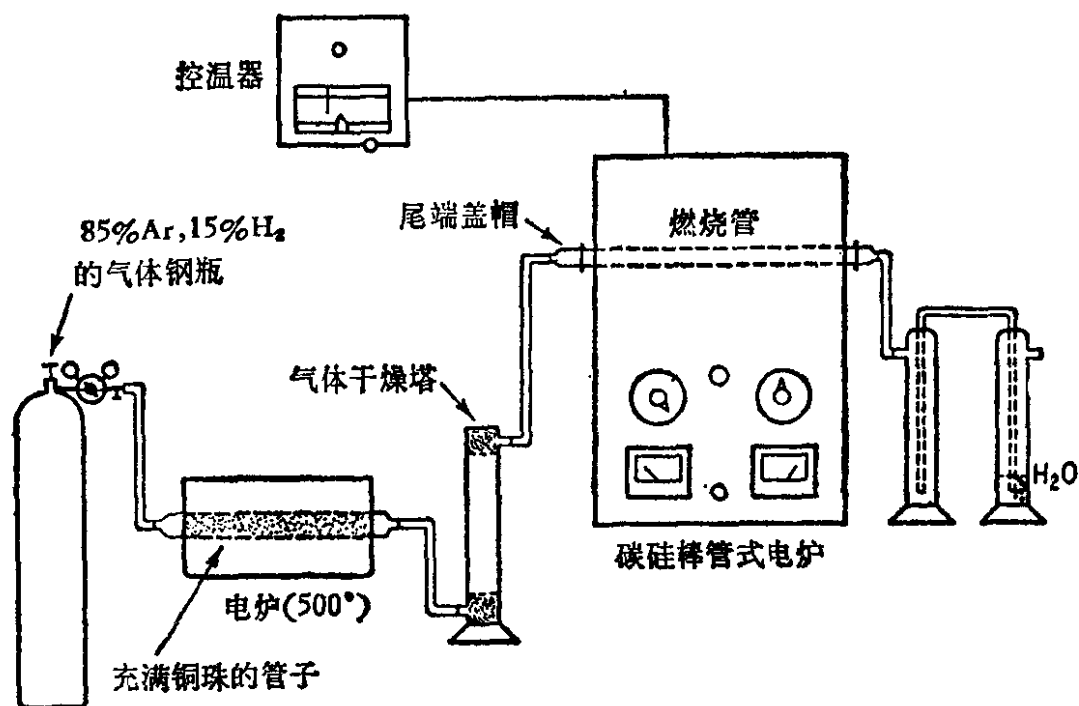
在碱性溶液中, 七钼酸盐按以下方程式转变成钼酸盐:



沉淀反应是在碱性溶液中进行的以保证得到的碱土金属钼酸盐的 $\text{AO}:\text{MoO}_3$ 比值为 1:1^[3,4]。将 300 毫升所需的碱土金属硝酸盐的碱性溶液缓慢地加入到在一只 600 毫升烧杯中的 200 毫升碱性钼酸盐溶液中, 同时用一架电磁搅拌器不断地进行搅拌。立即有碱土金属钼酸盐沉淀 AMoO_4 生成。将溶液搅拌半小时。把上层清液倾析出去, 通过倾析法连续用 200 毫升剂量的蒸馏水将沉淀洗涤数次。重复进行此操作直到洗液对 pH 试纸呈中性反应为止。通过过滤来收集沉淀, 并将此白色粉末放在一座烘箱里在 115° 烘干过夜。

产物的制备 每次操作之前将一只铂反应舟在至少为赤热的温度下在熔融的重硫酸钾(焦硫酸钾) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 中浸泡 15 分钟仔细地加以清洗。■需要用通风橱! 将铂舟从重硫酸盐中拿出后再放在沸水中浸泡半小时以除去任何痕量的重硫酸盐。最后用蒸馏水充分冲洗反应舟并放在一座干净的烘箱里在 115° 烘干。必须非常小心不要摸触舟皿以免沾污它。(这是容易办到的, 每次需要转移舟皿时总用一张干净的白卡片衬托着这个舟皿。用一段硬的金属丝在一端弯成钩子来移动和放置这个舟皿。)供研究传输性质用的样品应该是尽可能的纯净, 因为这些性质很容易受痕量杂质的影响。

然后把干净的铂舟放在预先清洗过的熔结石英燃烧管里(见第 1 图), 在这里将铂舟在空气中以 800° 加热到恒重。把所需的钼(VI)酸盐样品装在舟皿里。在同上条件下把样品加热到恒



第 1 图 将钼(VI)酸盐还原成钼(IV)酸盐的仪器

重。

把制成的样品重新装进燃烧管里并把两端的盖子塞起来。调整控温器以维持所需要的反应温度。让一注不含氧气和水气的氩(85%)和氢(15%)的混合气流缓慢地连续地通入燃烧管。使用这种混合气体时不需任何特殊预防措施,因为它不会燃烧或爆炸。制备 BaMoO_3 的反应温度为 1000° , 而 SrMoO_3 的生成温度为 950° 。当气体的流速约为每分钟 100 个气泡时, 反应时间需要 8—12 小时。

还原作用的进程是用定期的减重测定来核验的。当反应生成物的重量同理论产量相差 1% 以内时就可以认为还原作用已经完成了。 SrMoO_4 重量减失的理论百分率是 6.46%; BaMoO_4 重量减失的理论百分率是 5.38%。

当将样品从燃烧管中取出时, 必须注意防止已还原的样品又发生氧化作用。将样品舟从带盖的管子中取出之前, 应使它先冷却到室温。可以改变燃烧管的位置使样品舟从电炉的中心移到炉外位置上来完成冷却操作。令样品在这个位置上放置半小时, 并

在打开盖子以前使气流吹过它的上方,然后取出舟皿。

如果样品需要进一步还原,把它再放回燃烧管中使其位置正好放在电炉的外面。再装好两端的盖帽并用混合气体冲洗装置,随后再把舟皿放到电炉加热区的中心位置上。

性 质

钼(IV)酸钡是一种深紫红色的粉末,而 SrMoO_3 是一种更深的砖红色粉末。两种化合物的颜色都会因曝置于空气中而略微变得暗些。这些样品最好贮存在熔封的抽空玻璃管里。按上述方法制得的样品通过显微镜和X射线检验都应该是单相的和均匀的。这两种化合物都具有立方体钙钛矿结构。 BaMoO_3 和 SrMoO_3 的晶胞参数分别为 $4.0400 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ 和 $3.9751 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ 。晶格常数是从X射线衍射图象来计算的,这图象是用一架直径为114.6毫米的 Philips 照相机在 25° 时用K- α 铜射线($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)摄制的。高角 hkl 反射的 α_1 和 α_2 线(422), (332), (420)和(411)曾被用于参数测定^[5]。依照 Nelson^[6]的工作,将 a_0 对 $[(\cos^2 \theta)/(\sin \theta) + \cos^2(\theta/\theta)]^{1/2}$ 进行外推曾得到了精确的 a 值。

BaMoO_3 和 SrMoO_3 这两个化合物在 -190 至 180° 的温度范围内都表现有金属导电性(电阻率随温度的升高而增大)。

参 考 文 献

- [1] R. Scholder and W. Klemm, *Angew. Chem.*, **66**, 461—467 (1954).
- [2] R. Scholder and L. Brixner, *Z. Naturforsch.*, **10b**, 178—179 (1955).
- [3] E. Carrière and R. Lasri, *Compt. Rend.*, **207**, 1048—1049 (1938).
- [4] E. Carrière and A. Dautheville, *Bull. Soc. Chim. France*, **10**, 258 (1943).
- [5] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14**, 225—230 (1960).
- [6] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 160 (1945).

2. 四硫化镓二镓 (III)

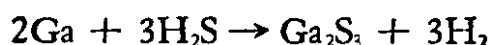
提出人: A. G. KARIPIDES^{1,2)} 和 A. V. CAFIERO¹⁾

复核人: AARON WOLD³⁾ 和 ROBERT KERSHAW³⁾

化学高温传输反应^[1-3]为多种二元和三元硫化物、硒化物、碲化物、氧化物等的合成和晶体生长提供了一个方便的方法。本文按照 Hahn^[1] 和 Nitsche^[2] 的方法叙述了从硫化镓 (III) 和硫化镓合成四硫化镓二镓 (III) CdGa_2S_4 及其晶体生长的方法。也叙述了从金属镓和硫化氢制备硫化镓 (III) 的方法。

四硫化镓二镓 (III) 的合成是在碘的存在下在抽空熔封的管子里进行的。这可以使合成和晶体生长在同一器皿中通过化学传输反应^[3]而进行。在这个方法中, 粉细的 CdGa_2S_4 多晶体是通过温度梯度而用碘来传输的。碘和 CdGa_2S_4 在管子的热端发生反应生成挥发性的各金属碘化物和硫蒸气。这些物种通过温度梯度运动到管子的冷端, 在此处再生成往往具有大晶体外形的 CdGa_2S_4 。因为在再化合过程中放出了传输剂碘, 所以只需要少量碘就可以传输大量的起始物质。

A. 硫化镓 (III)



操 作 手 续

将一只盛有 5.57 克 (0.080 克原子) 金属镓的石英舟放在一支石英玻璃燃烧管里。把这支燃烧管放在一台管式电炉里并装上一支硫化氢进气管和石蜡油计泡器。加热装置的全部系统都是石英玻璃做的。进气管应该足够长, 使 H_2S 气流能直接通过金属镓的

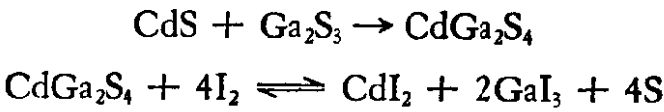
1) RCA Laboratories, David Sarnoff Research Center, Princeton, N. J. 0854.

2) 现在通讯处: Miami University, Oxford, Ohio 45056.

3) Division of Engineering, Brown University, Providence, R. I. 02912.

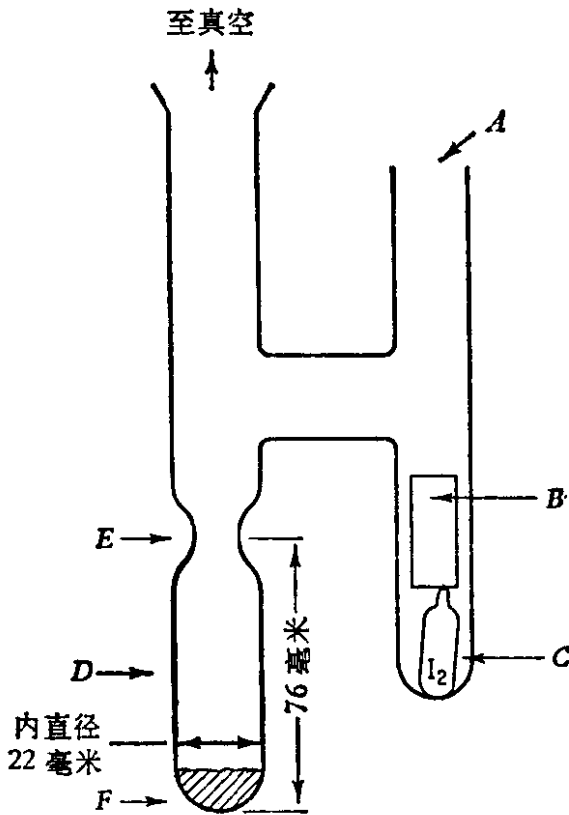
上面。因为 H_2S 有毒性，全部操作是在一座通风良好的气橱中进行的。开始通入硫化氢气流，并将电炉的温度逐渐升到 950° 并保持此温度 2 小时。然后使电炉冷却到室温（继续通入 H_2S ）；在这时产物是黄色的，因为有硫化镓（II）存在。将混合物放在玛瑙乳钵中研细，重新装入燃烧管里，并照上述手续再用 H_2S 处理 3 小时。使产物再在一注硫化氢气流下冷却，并在室温下将产物取出。纯净的硫化镓（III）是白色的。如果产物仍带一些黄色，将它再研细并重复上述操作。产率几乎是定量的。

B. 四硫化镓二镓（III）



操 作 手 续

准备一支如第 2 图所示的反应管。先测定安瓿 D 的体积，并



第 2 图 制备四硫化镓二镓(III)的仪器

把整个石英管在使用前彻底洗净烘干。将 *A* 熔封前, 准备一只盛有准确数量碘的小玻管 *C* 并把它和一个小钢棒 *B* 一起放在侧室里。当反应安瓿 *D* 的体积为 25 毫升时, 碘的用量 (按每毫升 5 毫克) 为 125 毫克 (0.00049 克分子)。碘是在真空下装在一支薄壁硬质玻璃管中的。最后, 在 *A* 处熔封将侧室封闭。

在一只玛瑙乳钵中将硫化镉 (1.226 克, 0.0085 克分子) 和硫化镓 (III) (2.000 克, 0.0085 克分子) 充分混合。用一支长颈漏斗把粉末混合物移入反应安瓿 *D* 中。将这支管子和真空系统连接起来, 微微加热并抽空以脱除全部管件和内容物中的气体。继续抽空, 脱气手续完成时 (10^{-3} 毫米或更低)¹⁾, 将连向真空系统的活塞关闭, 然后用一块强磁铁吸起小钢棒 *B*, 将盛碘的小玻管 *C* 打碎。随后碘很快地通过支管而升华, 在 *F* 处使用液态氮冷阱。然后在 *E* 处将安瓿熔断并把它放在电炉内没有温度梯度的区域内²⁾。将温度升到 700° , 让反应进行 8 小时; 或者为方便起见也可以让反应过夜。令电炉冷却到室温, 并取出安瓿。产物显为一种浅黄色的粉末。这支管子同时也用作晶体生长的容器。

为要生成最好的晶体, 安瓿的端部应该没有引发结晶的条件。为了保证在晶体生长端完全没有微细籽晶, 开始时先进行一次逆向传输。将安瓿放在电炉中, 使生长端放在 700° 区, 另一端放在 600° 或更低些的热区。使逆向传输持续进行数小时。这样就使任何四硫化镉二镓 (III) 的微细籽晶都迅速地传输到冷端去了。令安瓿冷却到室温并将上述装置倒转。这时这支管子已准备好可以

1) 复核人用的传输管的内径为 11 毫米和长度为 20 厘米, 容积为 18 毫升。碘的用量为 90 毫克 (5 毫克/毫升)。在管子熔封之前, 样品被抽空到低于 10^{-3} 托并在 150° 时脱气 4 小时。

2) 复核人使用一台有两个加热区的重型 MK2012 管式炉。生长区和进料区的温度是用两台 West JP Guardsman 控温器控制的。这样就很容易调准和维持温度梯度。此外, 用一台有两个加热区的电炉就免除了两次冷却样品和在炉内将管子倒转过来。把管子放入重型电炉中之后, 加热程序进行如下: 开始时, 生长区维持在 800° 为时 20 小时而进料区维持在 700° , 这样让原料起反应并且也传输回一些晶核。然后将生长区的温度降到 675° , 进料区维持在 700° , 100 小时之后, 让两个区都冷却到室温, 并取出安瓿。

进行最后的晶体生长了。将装有 CdGa_2S_4 多晶的一端保持在 700° ，对面的生长端则保持在 675° 。温度梯度可以利用康铜线绕的单芯电炉里原有的自然温度梯度来建立。虽然这种电炉的中部是没有温度梯度的，但电炉两端的自然温度降却成为获得许多温度梯度的一种简便方法。为要取得 100° 或更多些的温度梯度，安瓿的冷端应放在极靠近炉管的末端。对于化学传输和晶体生长来说， 25° 的梯度就足够了。可以用较大的梯度，传输就更快些，但是这会促进多晶的形成。用上述温度，传输过程需要进行 4 天；然后令电炉缓慢地冷却到室温，并拿出安瓿。 CdGa_2S_4 的淡黄色晶体¹⁾出现在冷端。过量的碘可以在打开安瓿以前容易地从晶体上升华出去。

性 质

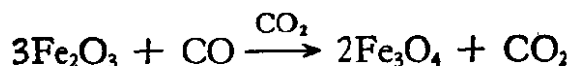
三元硫化物 CdGa_2S_4 生成为浅黄色的四方系晶体，其 $a=5.56 \text{ \AA}$ 而 $c=10.1 \text{ \AA}$ 。单晶 X 射线分析同报道的晶胞大小相符^[1]。晶体的淡黄色也许是因为有少量碘的存在。这种晶体具有压电性。这种晶状化合物在室温下对空气和水是稳定的。

参 考 文 献

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. D. Störger and G. Störger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **279**, 241 (1955).
- [2] R. Nitsche, H. U. Bölsterli and M. Lichtensteiger, *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 199 (1961).
- [3] H. Schafer, "Chemical Transport Reactions", Academic Press Inc., New York (1961).

1) 用一支内径 22 毫米的安瓿，曾获得大约 $6 \times 2 \times 2$ 毫米的晶体；用一支内径 11 毫米的安瓿，曾获得大约 $3 \times 0.5 \times 0.5$ 毫米的晶体。

3. 四氧化三铁单晶



提出人: ROBERT KERSHAW¹⁾ 和 AARON WOLD¹⁾

复核人: NORIO TASHIMA²⁾ 和 EPHRAIM BANKS²⁾

化学传输反应^[1]曾被用于制备四氧化三铁(磁性氧化铁)和其他铁酸盐的单晶,其中包括大多数已知的铁磁性物质。早些时候, Smiltens^[2] 曾用一种改进了的 Bridgman-Stockbarger 方法制备了很好鉴定过的四氧化三铁单晶。晶体是在二氧化碳气氛下生长的;然后通入一氧化碳,随着冷却过程中的温度变化而逐步地改变这两种气体的比值。这种方法产出了化学计算量的晶体。火焰熔融技术^[3]和水热生长技术^[4]也曾被用来生长磁性氧化铁单晶,但它们的质量往往是较低的。Darken 和 Gurry^[5]的工作曾提出在一种 CO 和 CO₂ 气氛中加热氧化铁(III)来制备化学计算量的磁性氧化铁粉末。纯的 Fe₃O₄ 就是用这种方法制备的。

在这种方法中, Fe₃O₄ 晶体是通过 Hauptman^[1] 所述的化学传输法来生长的。粉末状原料同传输剂反应生成一种较易挥发的化合物。这种蒸气沿着管子扩散到温度较低的区域,在这里一部分蒸气进行逆向反应,再生成起始化合物并放出传输剂。然后传输剂又扩散到管子的热端再与进料反应。在适宜的条件下这个化合物沉积为晶体。用 HCl 作为传输剂,通过下述可逆反应而发生 Fe₃O₄ 的传输作用:



同上的传输方法曾被用于制备其他铁酸盐如 NiFe₂O₄ 的晶体。

1) Division of Engineering and Department of Chemistry, Brown University, Providence, R. I. 02912. 本合成是由 ARPA 支持的,许可号为 AF33(615)3844.

2) Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y. 11201.