无机化合物合成手册

第 一 卷

〔日〕日本化学会 编

曹惠民 包文滁 安家驹 译

北京师范大学
藏 1135476 书
图书馆

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、包文滁、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　包文滁　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850×1168 1/32 印张16 3/8 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

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

稀有气体除氡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❶。空气中含氦约为4ppm，虽可利用空气液化浓缩分离得到氦，但在美国及加拿大的天然气中含氦约为0.2～0.3%，所以可以进口从这种天然气中分离出来的氦，在市场上大量出售。除氦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JIS❷ 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，℃	适宜温度，℃
氦	氖（＋氩＋氪＋氙）	－210～－230	－220
（氦＋）氖	氩（＋氪＋氙）	－130～－210	－185
（氦＋氖＋）氩	氪（＋氙）	－92～－130	－93
（氦＋氖＋氩＋）氪	氙	－72～－92	－78
氙	氡	－50～－72	－60

❶ 高压气体钢瓶均刷成深灰色。

❷ 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600～700℃反应，为了使钙转动，必须使用钢❶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，

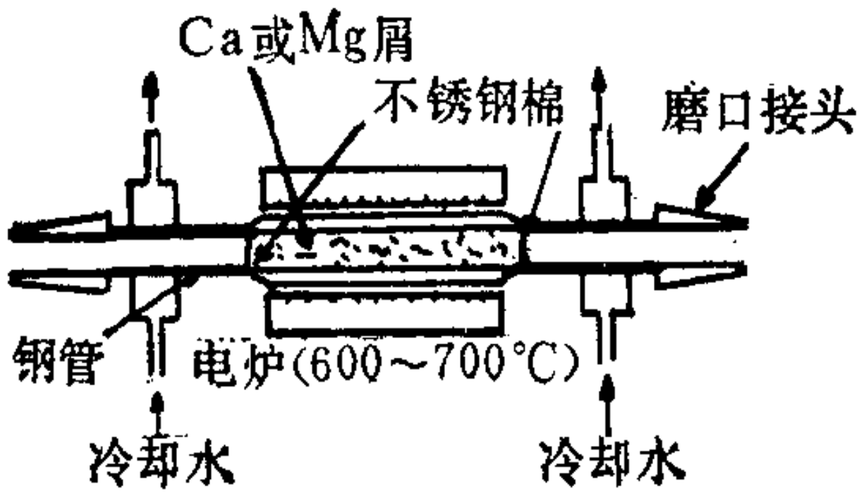


图 1-1　除氮装置

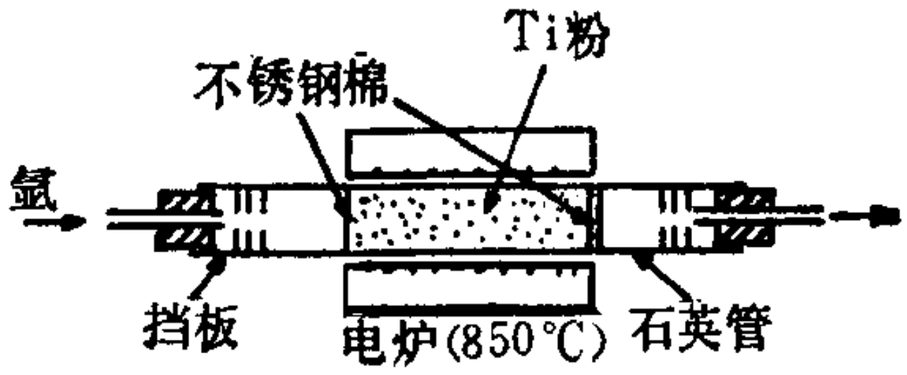


图 1-2　利用钛吸收氮的装置

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℃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$Mg(ClO_4)_2$

---

❶ 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℃ 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。

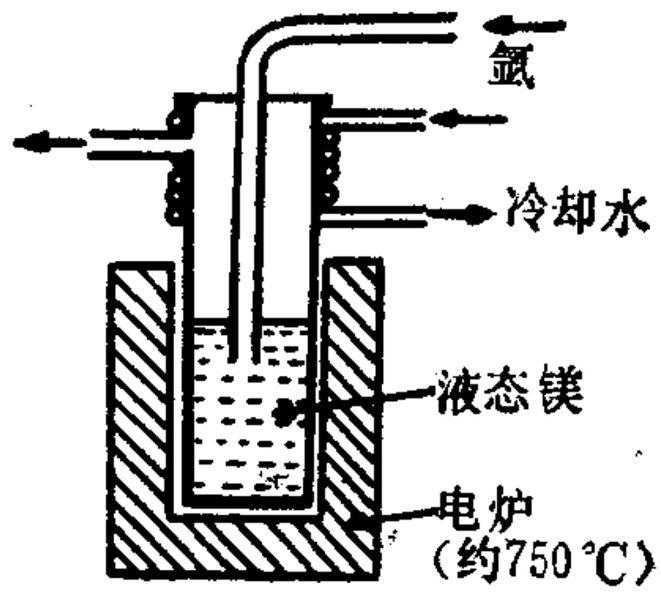


图 1-3　用液态镁提纯稀有气体的装置

（3）在750℃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　氦：无色、无味、无臭的气体。熔点－272.2℃（26 大气压），沸点－268.9℃。临界温度－267.9℃，临界压力2.26大气压。比重0.147(－270.8℃)，密度0.1785克/升（0℃）。溶解度每100毫升水为0.94毫升（0℃），1.05毫升（50℃）。

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

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

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

(60℃)。

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

上述所有气体的化学性质均不活泼。只合成了几种化合物❶。

【2】 **氟** (fluorine) $F_2=38.00$ (F=18.998403)

氟可以从电解氟化氢而得到。根据电解熔液的组成[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（KF·2HF系，在90～100℃下操作)，高温法（KF·HF系，在约250℃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NOF—3HF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:

KF·2HF的制备 将市售的KF或KF·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KF:HF的摩尔比为1:2.1～2.2。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℃的热水中，使KF·2HF熔化（KF·2HF的熔点为71.7℃，并移至电解槽。另外，宜添加2～3%(重量)的LiF，以避免发生阳极效应❷。

电解槽（图1-5) 容器及盖可以用铁制备，与HF蒸气接触的

---

❶ 参阅2.5。

❷ 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。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℃左右装有NaF的管，HF以NaF·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90～100℃。

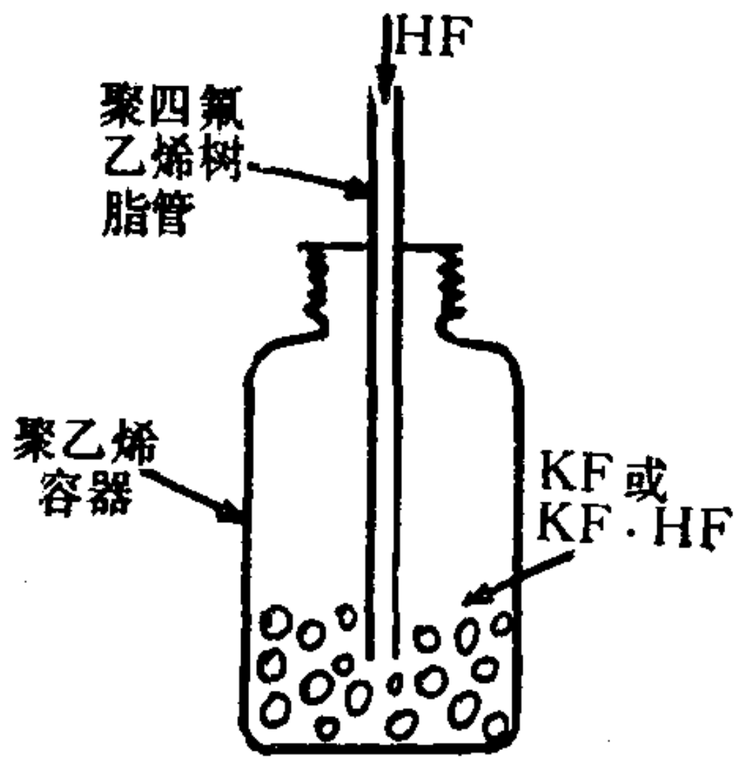


图 1-4　KF·2HF的制备

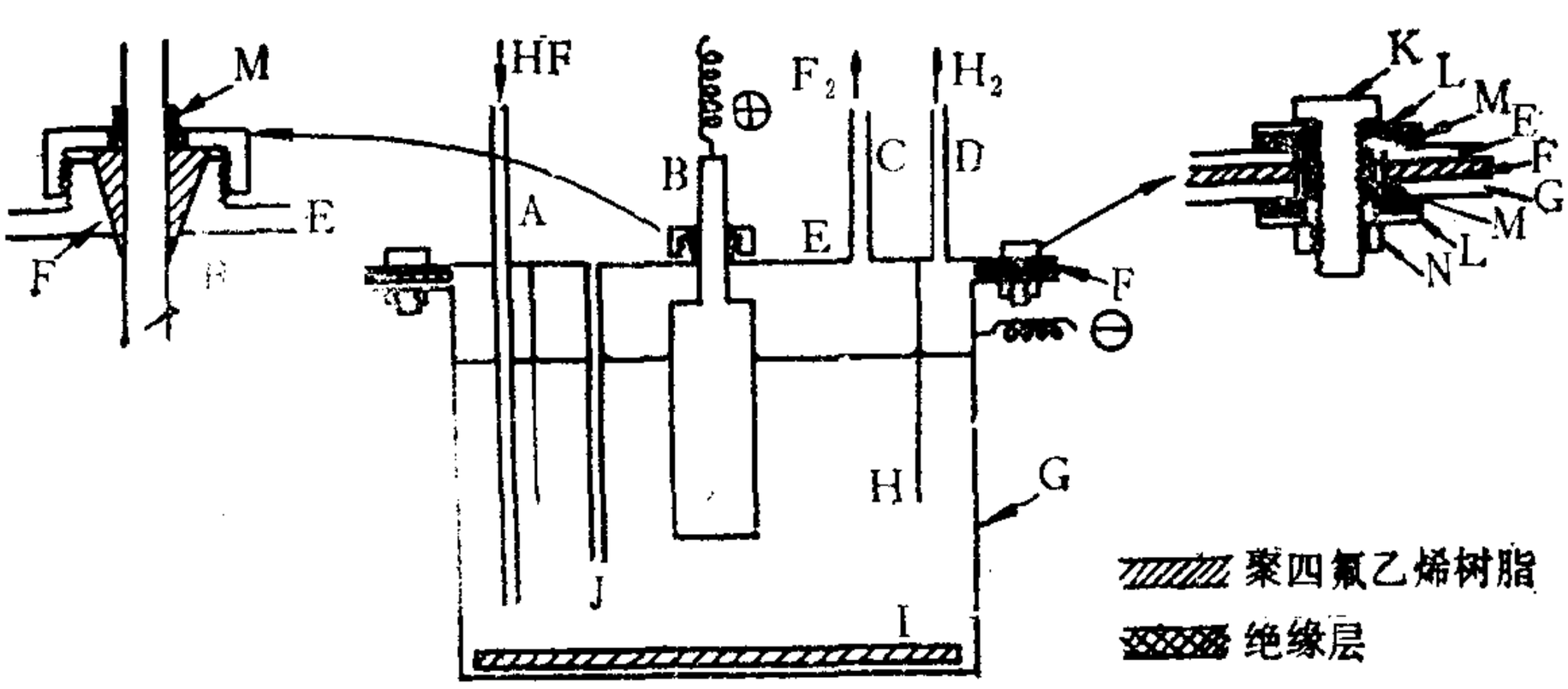


图 1-5　电解槽

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3.0～3.5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7～10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²❶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OF_2，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、Ke1-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：

---

❶ 原文如此。——译注

$$K_2NiF_6 \cdot KF \xrightarrow{400℃} K_3NiF_6 + \frac{1}{2}F_2 \text{❶} \uparrow$$

（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℃，沸点－188℃。密度1.696克/升（0℃），比重1.54（－196℃）。与水激烈反应生成 $HF + OF_2 + H_2O_2 + O_2 + O_3$，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)　　$Cl_2 = 70.91$ $(Cl = 35.453)$

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

$$16HCl + 2KMnO_4 \longrightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2$$

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

$$4HCl + MnO_2 \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

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

---

❶ 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❶ 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℃，熔点－34.6℃。比重1.557（－34℃）、2.13（－195℃），密度 3.214 克/升（0℃），对空气的比重为2.4807（20℃）。对100克水的溶解度（0℃）为1.46克，（30℃）为0.57克（其中一部分解为HCl＋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)　Br_2＝159.81 (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

---

❶ 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）。

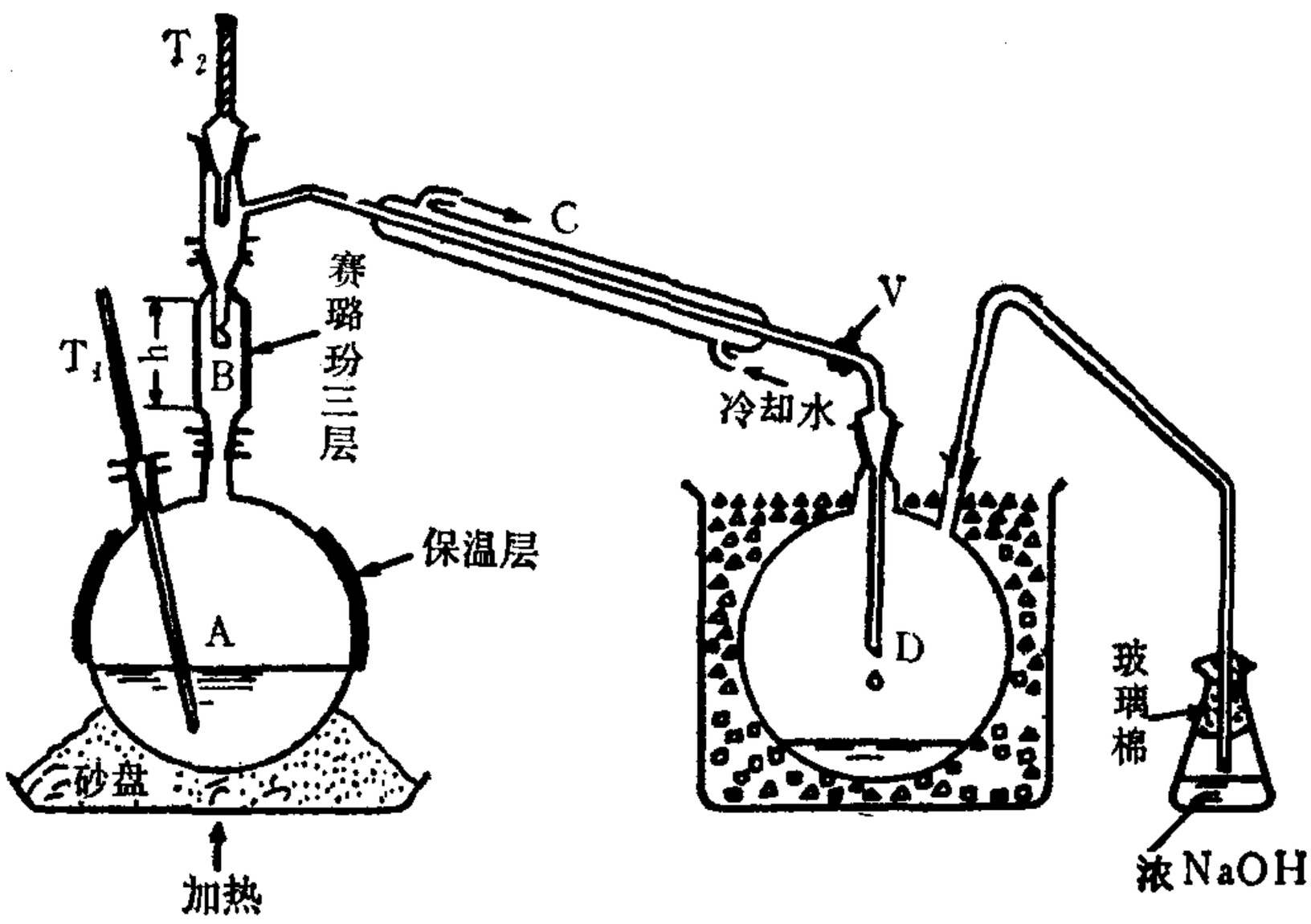


图 1-6 溴的蒸馏装置（简单蒸馏，可用于利用KBr_x溶液的蒸馏）

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❶，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❷，D置于冰冷却槽中，蒸馏以后，

---

❶ 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。

❷ 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_5^-（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❶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。

---

❶ 一般情况下含有氯化物、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）。

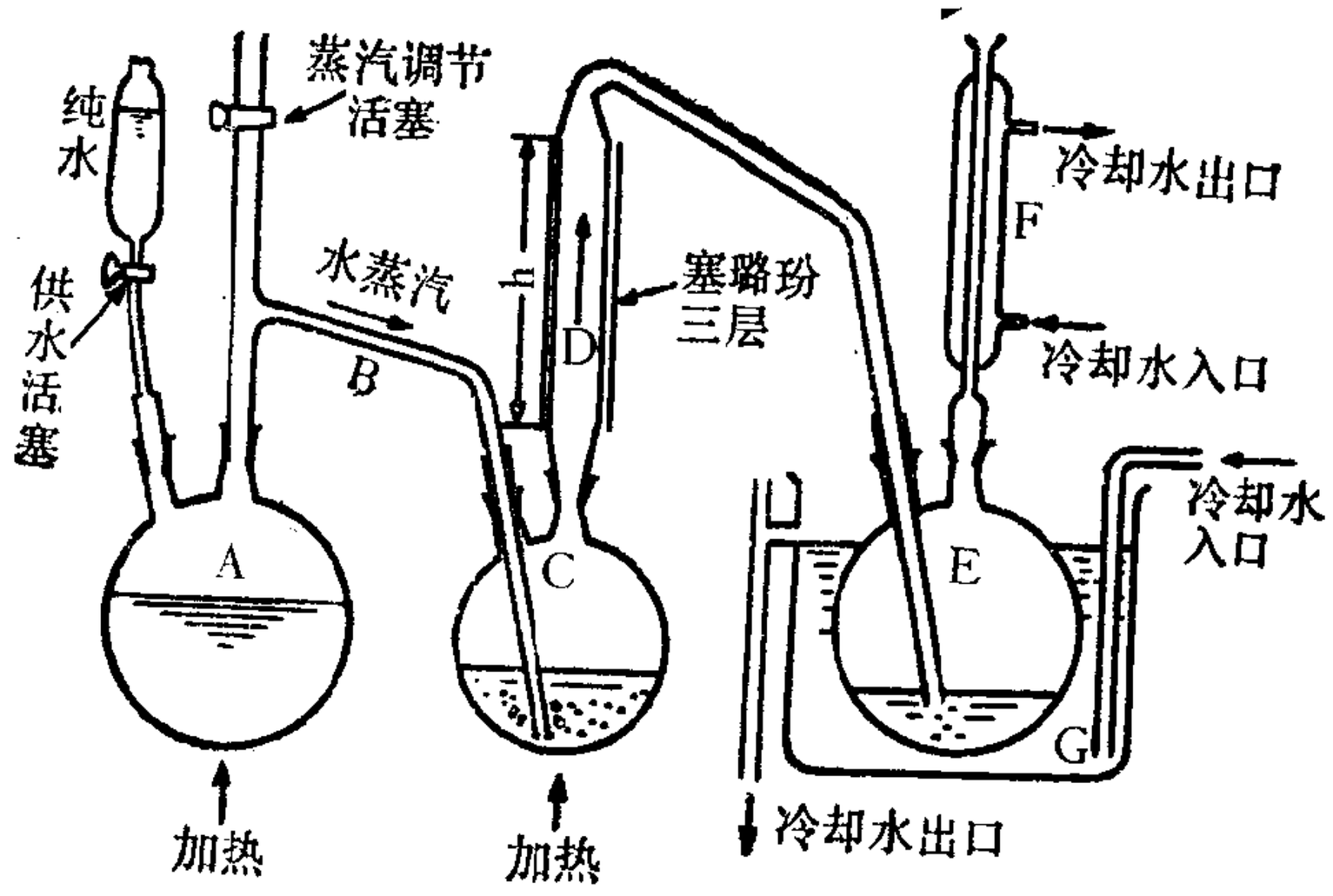


图 1-7　碘的蒸馏提纯装置（用透明磨口接头不加润滑油）

A—蒸馏烧瓶；B—水蒸汽导入管；C—碘蒸馏烧瓶；D—竖管；E—收集器；F—利比希直管冷却器；G—冷却水槽

提纯方法 1　湿法

如果残留水分不产生影响时，以及在精制的过程中进行反应而合成产物时，用图 1-7 所示的蒸馏法有效。在 500 毫升的烧瓶 C 中加入 200毫升纯水、250克碘、2.5克氢氧化钾（碘量的1%），向收集器 E 中加入纯水（如欲获得结晶碘时）或反应用试剂，将碘蒸气导入管的下端插入液面略下一点。E的容量应相当于蒸气冷凝量❶ 及原来装入的液量之和。将 C 内的水加热至沸点，把水蒸气导入 C 内，在蒸馏过程中向 A 加水时，打开水蒸汽调节阀，以防从 C 倒流。蒸馏直至 C 中液体呈浅黄色时为止。竖管 D 用于防止雾沫飞溅（夹带），其管径为 B 的三倍，高度 h 应在25厘米以上，并

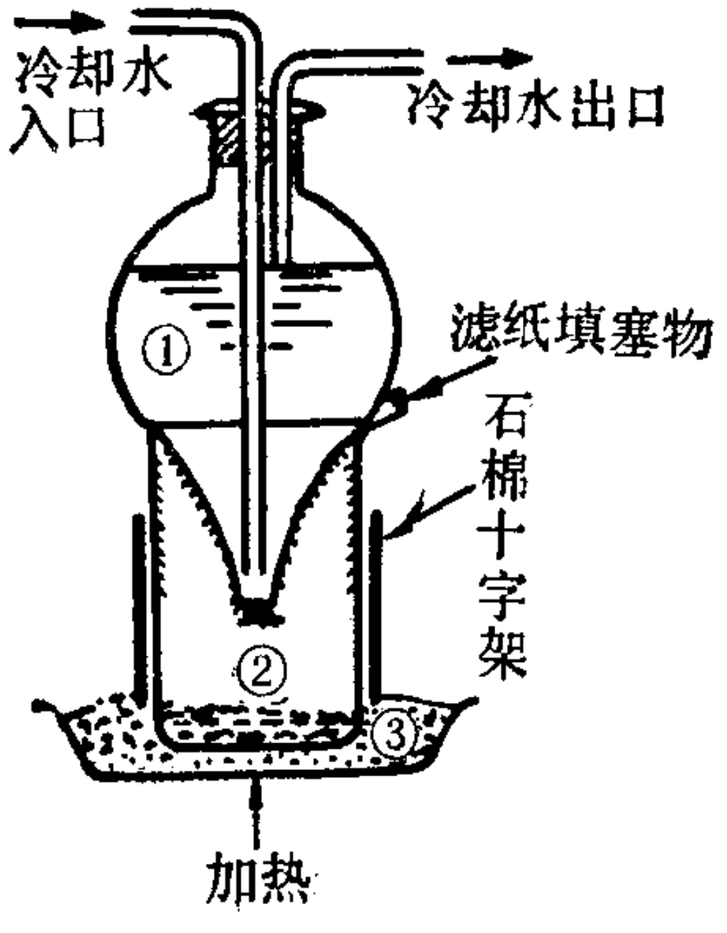


图 1-8　碘升华装置

1—烧瓶；2—高筒烧杯；3—砂盘

❶ 1克水蒸汽所逐出的碘量，在实验室规模（水蒸汽需要过量）大约为 0.3～0.4克。

用赛璐玢等轻轻保温。根据竖管D中的情况来调节蒸汽。本法可使杂质含量降至1×10^{-6}。

提纯方法 2　干法

从固体碘直接制取高纯晶体碘时，可用图1-8的方法。将50克碘、5克生石灰❶ 3克碘化钾在乳钵中混合后，加到烧杯1中。起初将45～50℃温水加到烧瓶1中，然后加热，碘在烧杯底部液化后，控制加热保持液态15分钟。然后，提高加热强度，并向烧瓶中缓缓地通入冷却水，当碘蒸发到几乎全部变为浅红色后，停止加热，将烧瓶平稳地移到新的烧杯上，刮下晶体碘。放到装有硅胶或氯化钙的干燥器中干燥1～2日，即得到纯度为99.95%的纯品。当再生被污染的黄棕色碘❷时，是按50克碘加入5克二氧化锰，用上述同样的方法进行处理。这时，因有机物、硫酸盐减少，也不致因碘化氢等而着色，但是氯化物一旦成为游离态之后，由于与升华中的碘再次结合，一部分残留下来❸，可另外进行熔融。

性质　碘为比重 4.93（25℃）、3.7（185℃），熔点 113.6℃。沸点 184.4℃ 的比重大的结晶，即令在常温下也有一定的蒸气压，并发出卤素的特有气味，蒸气为紫色较重，用空气稀释则呈浅红色。难溶于水〔0.02克/100毫升水(20℃)〕，在盐类水溶液例如海水中能溶解的量为水之三倍。在碘化物的水溶液中易于溶解并生成三碘化物的离子。也易溶于乙醇、丙酮，并均呈棕色，溶于四氯化碳、三氯甲烷、二硫化碳则呈浅红色至紫色。与淀粉反应灵敏呈蓝色。

注意　固体碘或其浓溶液会侵害皮肤。其蒸气刺激眼睛及呼吸器官。如吸入其蒸气时，要用水含嗽并呼吸新鲜空气。如果进到眼睛时，必须首先用大量水长时间冲洗，然后再去医治。皮肤上沾着碘时，可用硫代硫酸钠冲洗（还原），再用水充分冲洗。

宜在阴凉处密闭保存（对盖子的密封材料应加注意）。

---

❶ 以CaO来说为 5 克。在多数情况下吸湿后就成为$Ca(OH)_2$，所以必须注意。

❷ 碘与有机物反应生成HI，HI 生成碘和三碘化物离子 I_3^-而呈棕色。也可能由于密封干燥器用润滑脂及凡士林等而被污染。

❸ 把碘化钾的方法和二氧化锰法作为两步进行，所得结果更好。

【6】**氧** (oxygen)[1] $O_2=32.00$ ($O=15.9994$)

在实验室需要量少时，用制法1较为简便。市售钢瓶装氧气多为精馏液体空气所得到的产品，通常的纯度约在99%以上，其中杂质以氮（0.1%）、氩（0.5%）、氢（0.05%）、二氧化碳（0.01%）等为主，在多数场合完全可以直接使用。日本工业规格为JIS K 1101-58。

制法1 用过氧化氢制备

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

预先在三角烧瓶中放入二氧化锰（MnO_2）及少量水，然后从分液漏斗缓缓滴入5%的过氧化氢水溶液。或者将二氧化锰用粘合剂作成团，也可以用基普气体发生器使之与3%过氧化氢水溶液接触。所含的水蒸气可用氯化钙等干燥剂除去之。

较大量或连续制造高纯度氧气时，用图1-9所示的装置较好[10]。将带磨口塞的玻璃管按图连接在500毫升容量瓶上，连接部分用润滑脂粘接。将一根直径为0.1毫米粗的铂丝缠在小玻璃棒上，再把1毫米厚的镍板（6厘米×7厘米左右较合适）卷成圆筒吊挂在里面。可旋转活塞C使镍筒进出液体。在烧瓶中预先放入500毫升30%过氧化氢水溶液。可用测定导电率时的电极，按同样的电解方法，使铂附着在镍上，使之如同在氢气中那样经暗赤热而转变为浅蓝色。这样处理后使过氧化氢连续分解并激烈地产生氧气，尽管如此，铂粉也不会剥落。镍板在挂入烧瓶之前，最好在过氧化氢溶液中浸泡一次，使之预先反应。在活塞C的上方还应安装填满许多玻璃珠的管（为了除去水滴），以及作为安全阀的充满汞的洗气瓶和活塞。并且在此活塞的前面装有玻璃管，在玻璃管中装有6毫米的

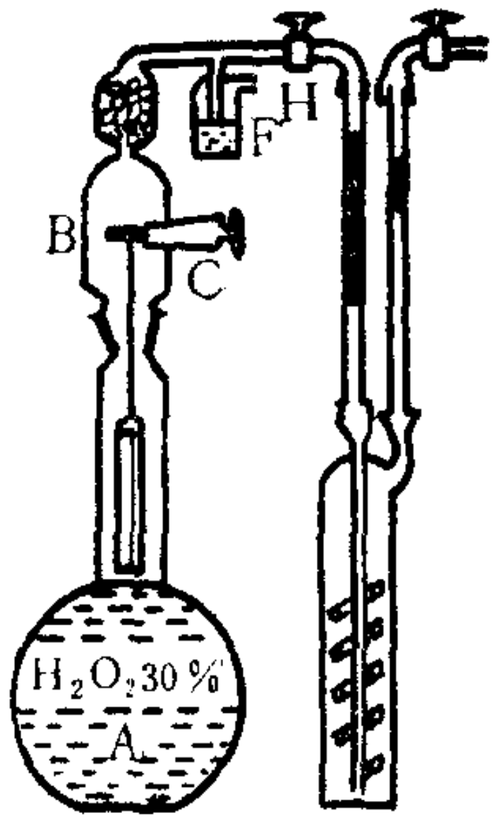


图 1-9 由过氧化氢发生氧的装置

---

[1] 请参看“新实验化学讲座”“基本操作Ⅱ”，“气体の处理法”。

镀铂铜网，为的是使最后残存的痕量的过氧化氢分解。为了使铜网上的铂粉像在气体发生烧瓶中那样不致脱落，应安放在如图 1-9 所示的位置上。并在装此网的玻璃管的下端，安装盛有浓硫酸的螺旋状洗涤瓶。如果为了发生均匀的氧气流供长时间使用时，由于烧瓶有点发热，最好将装置放入浸在水中的容器内进行冷却。可以利用改变镍板沉没深度及烧瓶温度来调整所发生的气流。在30℃ 1 小时可以生产 8 升氧气，过氧化氢溶液的浓度可以用到低至1.5%，用500毫升30%过氧化氢溶液就能制得45升氧气。

制法 2　水的电解

电解装置与干燥方法等和制氢的情况完全一样，最好使用铂作电极，并用20%硫酸为电解液，虽可混入痕量氢，但通过炽热的铂石棉同样可将其烧掉（见〔17〕）❶。图1-10所示的装置〔11〕即为电解制氧装置的一种，在30%KOH水溶液中用纯镍作电极。在高约50厘米、直径12厘米的玻璃圆筒A中按2/3装入30%KOH水溶液。阴极F_2为镍板制成的圆筒，用三根镍丝吊挂在盖D上，盖D用玻璃制，或木制并经石蜡加以处理，在盖上开出小孔并安上接点。阳极F_1通过直径约20毫米玻璃管，用的镍丝吊在玻璃罩C中。玻璃管从顶盖D的上部穿过，在盖上部分为安装电极部分及供气体流出部分。装置全部用云杉素密封起来。管B分枝的球状部分中塞以少量玻璃棉，用以除去碱性溶液泡沫。此球状部分在与装有钯-石棉的管相连接。将此管放在小型电炉中。电炉必须能加热到350～400℃。在电炉的前面再与装有浓硫酸的洗气瓶相接，所有这些全部用厚铝筒固定起来。希望获得极纯的均匀流动的氧气流时，使用这种装置最为合适。上

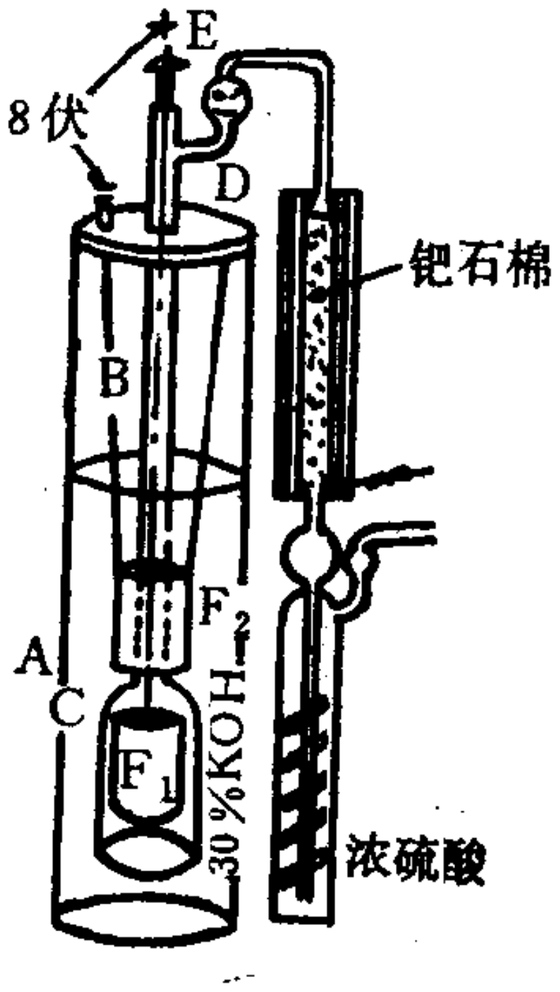


图 1-10　电解制氧装置

❶ 水电解时，产生氧同时也产生氢，所以也是氢的制法。在氢的制法中，所记载的电解装置可直接用于制氧。

述规模的装置约需 5 安培的电流，每小时可提供 1 升纯氧。如果连续使用高电流，玻璃罩下的 KOH 浓度就降低，使阳极损坏。溶液如变暗，必须充分混合。产生的氢氧爆鸣气有爆炸的危险，在电解过程中，电极绝对禁止倒置。并在电解开始时，检验电极的正负是至为必要的。

制法 3　用钢瓶● 装的氧

装满钢瓶时氧气中含有 0.15 毫克/升左右的水蒸汽，如果钢瓶的压力降低则水蒸汽含量增加。依次通过高锰酸钾水溶液、氢氧化钾水溶液、浓硫酸等洗涤瓶进行洗涤。可在制法 2 所示的装置中除氢，用铂或钯-石棉加热到400～500℃以水的形式除去（氢）。

性质　氧为无色、无味、无臭的气体。沸点－182.96℃，熔点－218.4℃。临界温度－118.8℃，临界压力49.7大气压。比重 1.149（－183℃），1.1053（空气＝1），密度1.4289克/升(0℃)。在水中的溶解度为 4.89（0℃）、3.16（25℃）、2.30（100℃）毫升/升。在碱性联苯三酚溶液或已酸亚铬的盐酸溶液中能迅速被吸收。

注意　因为氧泄漏时，如有可燃性物质存在，就易引起火灾，所以在处理时必须注意。

【7】　臭氧（ozone）　　$O_3=48.00$

臭氧可由化学反应、光化学反应、电解反应、放电反应等生成，大多数情况下是用放电反应（无声放电）制造[12]。这时的臭氧浓度较低，为 1 ～10%，最高也不过30%。有人曾重新研究过利用电解反应的方法[13]，但尚未达到实际应用的程度。利用无声放电所得含臭氧的气体混合物，因臭氧本身不能长时间保存，所以通常都是在用时直接导入反应器，使之与某种目的物作用。最近有许多市售的臭氧发生装置，可供使用。但要使臭氧按一定浓度及一定量生产是非常困难的。使臭氧发生量变化的因素除电源周波数、原料气的干燥程度、杂质的有无、放电管的清洁程度外，还有因季节带来的长期的变动及电源状态引起的短期变动等原因不明的因素。因此，经常在固定条件下

● 钢瓶的颜色为黑色，阀螺纹为右旋。

产生恒定的臭氧是困难的。用臭氧进行反应实验时每次都应分析臭氧，并且必须通过调整电压、流量等求出所需浓度及臭氧发生量。在以空气为原料的臭氧中，含有为臭氧的几十分之一的氮氧化物，要除去它们，可在洗气瓶中用5～10%的NaOH水溶液洗涤。由于这种操作带入的水分，可用浓硫酸、硅胶除去。此外，以空气作原料时，必须在进入放电管前，空气中的水分必须在1克/米^{3}以下（露点－17℃）[14]。如果使用钢瓶装氧气（作为原料时），可以产生约两倍的臭氧[15]。另外，灰尘、油沫等当然会给放电管带来不良影响，必须予以注意。

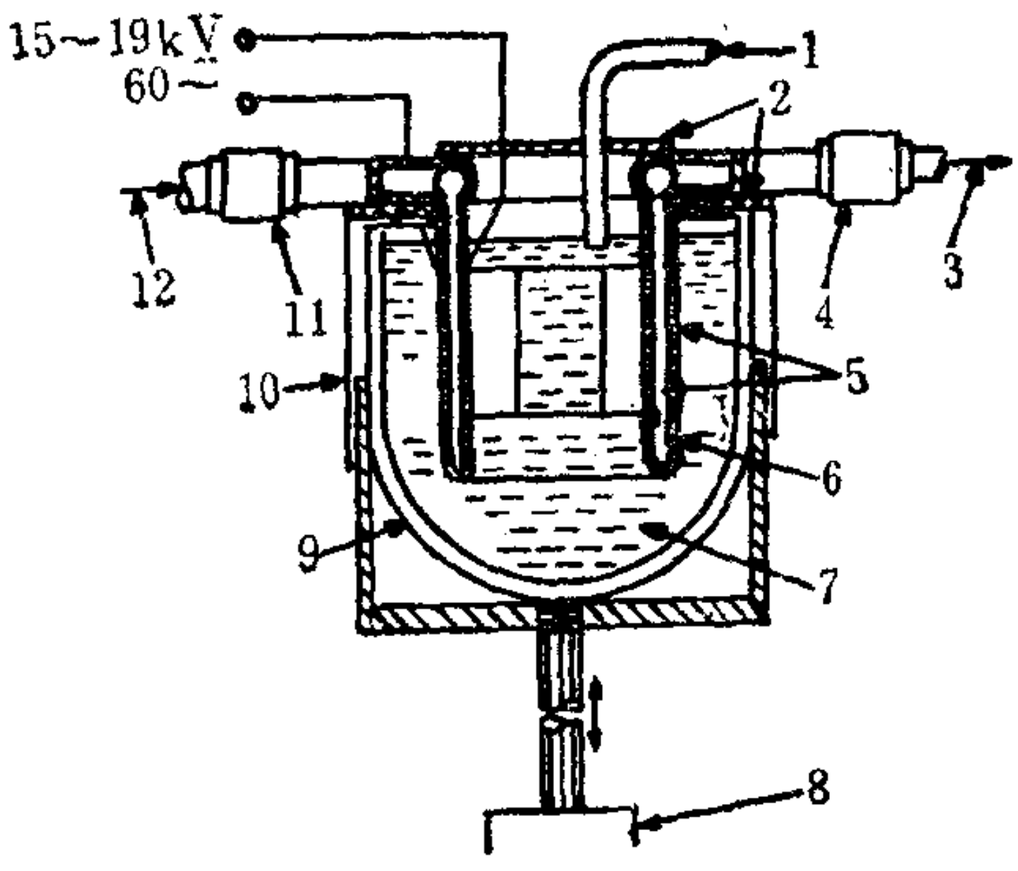


图 1-11 纯臭氧的制备装置

1—液氮加入口；2—弹性玻璃盖；3—接真空及贮存部分；4—阀A；5—密封性电极；6—派热克斯制臭氧发生器；7—液氮；8—杜瓦瓶升降装置；9—杜瓦瓶；10—外套；11—阀B；12—氧气入口

纯（100%）臭氧的制法[16]可用高纯氧作原料。制造臭氧的装置如图1-11所示。臭氧发生部分可用厚2.5毫米的派热克斯玻璃制环形容器。容器的环形部分的间隙为2.0毫米。用液氮冷却时，由于电极和派热克斯容器的热膨胀系数的差异，要用带弹簧的铜合金板，保持其密封性良好。用弹性玻璃制❶的盖，按图所示将盖与外套连接，以防止由于装置内的水凝结及空气中的氧气在臭氧发生器外部产生臭氧。再者，为了安全及防备装置爆炸，用弹性玻璃制的框子将全部装置围起来。首先，关闭阀B，从阀A将臭氧发生器抽成真空，然后关闭阀A，打开阀B导入氧气，升起杜瓦真空瓶，并将液氮送入杜瓦瓶以冷却装置。这时在臭氧发生器中的氧开始凝聚（77 K时氧的蒸气压为162毫米汞柱）。在阀B之前有盛氧容器，容器上安装有压力计，根

❶ 丙烯酸玻璃中的一种，透明度高，可以进行热加工。

据压力计的读数可知进入臭氧发生器的氧气量。当进入的氧气达到要求量时，关闭阀B，然后打开阀A。在阀A的前面装有浓硫酸压力计。据此可以知道臭氧发生器中的压力。电极一旦接上15～19千伏的交流电则臭氧立即产生，并在容器内凝聚（77K时，臭氧的蒸气压为3.5×10^{-3}毫米汞柱）。液体氧全部蒸发时，氧随着反应的进行，压力逐渐减少。所有的氧反应完结时，可将杜瓦瓶徐徐降下，使臭氧气化并从阀A导出。由于这一操作是最危险的，所以如果臭氧气化激烈时，提升杜瓦瓶以减缓臭氧的气化速度。

性质 臭氧为淡蓝色，有特殊臭味的气体，液态时为蓝色，固态时为暗紫色。熔点－193℃，沸点－112℃。密度2.114克/升（0℃），比重1.571（－183℃）。每100毫升水的溶解度为49毫升（0℃）。

注意 氧化力强，如果吸入则侵害粘膜，极为有毒，有爆炸性。

【8】 硫黄（sulfur） S＝32.06

市售JIS K 8088-61的硫黄纯度为99.5%，属特级品。工业上是将天然硫黄经加热抽提制取，或将重油脱硫得到的硫化氢，经燃烧生成二氧化硫，通过加热至300℃的催化剂以制取硫黄。用于一般目的时可直接使用市售品，如需要进一步提纯时，可用下述方法。除去有机物杂质比较困难，虽提出过各种方案，但是不论哪一种方案都需要长时间的操作。

提纯方法1[17] 氧化镁熔解法

将1公斤粒状硫黄放到容量为1升的派热克斯玻璃制的短颈烧瓶中，用直火徐徐加热。当硫开始熔融并产生气泡时，加入5克特级氧化镁MgO，并缓缓煮沸达3～4小时以后，在125℃保温12小时。在烧瓶的底部沉淀出黑色沉渣。将上层澄清液用装填有派热克斯玻璃棉的过滤管过滤，用同样的烧瓶收集起来。加入氧化镁MgO，其量为上述重量的1%，再次煮沸，至125℃时，渣滓沉淀出来，取上层澄清液，再次过滤，然后，一次煮沸约30小时，直到烧瓶底部不再出现黑色沉渣。这样的操作需反复3～4次。全过程在100小时以上。可使有机碳含量下降到0.002%，但仍残留微量镁盐。

提纯方法2[18] 酸洗净化法

将熔融硫黄用粗糙的玻璃过滤器过滤，取2.5公斤放到派热克斯玻璃制的2升双口烧瓶中。加入300毫升浓硫酸，然后加热熔融，保持在150℃，在机械搅拌的同时，以每10～15分钟滴2毫升的速度滴加浓硝酸，连续滴6小时。溶液上部成蓝黑色。冷却到室温，使硫黄固化并舍弃上部的酸，内部用纯水洗涤数次后，加热熔融，冷却后再用纯水洗涤，为了除去残留的酸，要反复洗涤数次。在烧瓶的一个口上安装长40厘米的空气冷却回流塔，在另一口插入玻璃管通入氮气，并加热烧瓶，控制在硫黄蒸气上升到回流塔的30厘米范围内，持续4小时。然后将回流塔改为空气冷凝器进行蒸馏。将初馏分及残留分各舍弃约100毫升。将蒸馏物往400毫升玻璃安瓿中各装200毫升。再向其中加入80毫升纯水，并将其中的空气用氮气置换，然后封闭安瓿细管。将安瓿横放❶在125℃的炉内将硫黄溶化，强烈振荡安瓿使残留的酸溶于水中。截断安瓿口，换入水，封好用加热的水反复振荡洗涤数次。最后去掉水，通过冰冷的捕集器在真空系统中连续加热溶解，冷却后装满氮气密封。这种操作可制得纯度为99.999%的硫黄。

提纯方法3　其它方法

其它方法尚有：在液体硫黄中插入700℃的石英加热器使碳系杂质分解的方法[19]、区域熔融的方法[20]、将表面活性剂边搅拌边加到10%盐酸中的方法[21]，利用二硫化碳-四氯化碳混合溶液的抽提法[22]及蒸馏法等。

性质　硫黄为黄色结晶或粉末，计有α-硫黄（斜方结晶），β-硫黄（单斜结晶），γ-硫黄（单斜晶）。

熔点119℃（β-硫黄），沸点444.6℃，当含有杂质时沸点不固定。在99.5℃以下时斜方结晶硫黄（α-硫黄）是稳定的，比重2.07。99.5℃以上时❷单斜结晶硫黄β-硫黄是稳定的。针状结晶时，比重为1.96。如果将熔融硫黄流入水中骤冷时，可以得到橡胶状（弹性）硫黄[23]，其它尚有胶体状硫黄[23]。市售品有块状、片状、粉末状

---

❶ 为防止熔融、凝固时的破损，在冷却、加热时要横放。

❷ 原文为95.5℃以上。

硫黄。

硫不溶于水。对100克二硫化碳的溶解度为21克（0℃）、100克(40℃)。亦溶于乙醇、乙醚及苯。

【9】 硒（selenium） Se＝78.96

市售硒有以下几种：工业品，纯度为99.9%；JIS K 8598-61特级品纯度为99.98%；用作硒鼓复印其纯度为99.999%。在工业上，主要是从铜电解时的阳极泥分离而制得。阳极泥的成分[24]受矿石所左右，一般含硒3～7%、碲0.5～2%、铜10～20%、银～10%、铅10～30%[24]。如果将焙烧阳极泥所得到的二氧化硒进行处理时，大致可分为两种制法，一是将二氧化硒升华的方法[25]，另一是和硫酸一起放入高压釜，在高压氧气中进行抽提的方法[26]。

制法 用二氧化硒制取硒

在搅拌下，向浓度为170克/升的二氧化硒水溶液（亚硒酸溶液，Se为130克/升），通入用水及稀硫酸洗涤过的二氧化硫气体SO_2进行还原。根据溶液温度不同析出的硒的形状也有变化。30℃以下为红色无定形，35～55℃时为黑色粉末，55～70℃时为黑色橡胶状，大于这个温度时，呈黑色焦炭状析出。以60℃为适宜，因系放热反应，溶液温度会上升。不论溶液温度怎样，刚还原后即为红色无定形，经1～2分钟后，才根据溶液温度发生形态的变化。

在75℃以上[27]充分搅拌下反应，则可得到200目以上六方结晶黑色微细粉末。母液连续流动成阶式反应，并与沉淀分离，由于防止了因反应而使浓度下降，因而连续得到微细粉末。为了除去微量汞，在室温下往亚硒酸溶液中边搅拌边加入百分之一的二氧化硫饱和水溶液，析出红色硒，放置20小时后，滤出上层澄清液，可作为母液使用[28]。汞与硒共沉淀而被除去。也可以利用锌[29]及活性炭[30]除汞。此外，还有将二氧化硒的蒸气用氨气在450～500℃还原的方法[31],[32]。

$$3SeO_2 + 4NH_3 \longrightarrow 3Se + 6H_2O + 2N_2$$

和硒化氢SeH_4的热分解方法。

提纯方法1 真空蒸馏法

真空蒸馏法对除去沸点较硒高的铜、银、铅、铁等重金属是有效

的。大量处理时可用不锈钢制曲颈甑，但用于制备超高纯度硒时，要用石英制曲颈甑。当真空度为10^{-2}毫米汞柱时，硒在450℃熔解，出口温度为400℃，接收器维持在220℃，则以液态硒流出。蒸馏完毕后，在空气中将液态硒直接滴入水中，就成为粒状硒。简化之，如图1-12所示，将直径为25毫米的硬质玻璃管的一部分弯成弯月面，将粒状硒填充到管子约一半的地方，在如图所示的温度分布下及真空度为10^{-2}毫米汞柱时进行真空蒸馏。打碎玻璃管，取出硒，熔附在玻璃片上的，用瓷制坩埚进行熔化，流入水中。

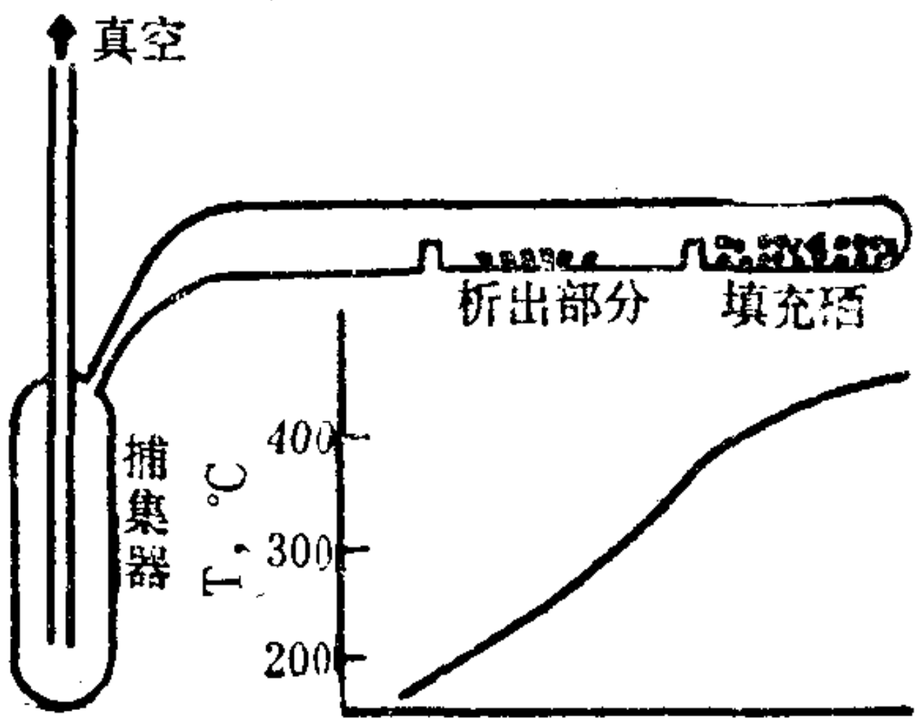


图 1-12　硒的真空蒸馏装置

提纯方法2[33]　熔盐法

熔盐法就是将硒与低温下易发生热分解而又有氧化性的某种盐共熔，而使杂质熔于熔盐中的一种方法。使用硝酸钠时，它在熔融液态硒中，热分解使杂质与一部分硒发生氧化。由于熔融硒与熔盐($NaNO_3$与Na_2O的混合物）接触，这些氧化物及硝酸盐熔入熔盐中，熔点升高就固化而浮上来。

$$2NaNO_3 \longrightarrow Na_2O + 2NO_2 + O$$

取硒粉与其重量的十分之一的硝酸钠充分混合，然后放入不锈钢锅或瓷蒸发皿中。徐徐加热，当硒全部熔融后，连续进行机械搅拌时，熔盐就固化而上浮。将这些浮上来的物质用不锈钢勺全部取出除掉。熔融硒一点一点地滴入水中就可得到粒状硒。原料纯度为99.9%的硒可提高到99.99%。收率为90～97%。熔融温度宜保持在350～450℃的范围内。

性质[34]　由二氧化硒还原制得的红色无定形硒（比重4.26）微溶于二硫化碳。当从这种溶液中进行结晶时，可得到两种深红色的α、β形单斜晶系的晶体硒（比重4.46)。将红色无定形硒加热到45～

50℃以上时，就变为黑色玻璃状硒（比重4.28），熔点不稳定，在180～190℃时转变六方晶系的灰色硒（比重4.82，熔点220℃）。将熔融液滴入水中使之骤冷可得到黑色玻璃状硒。

金属硒熔点220℃；结晶硒熔点144℃，沸点684.8℃。不溶于水，可溶于浓硫酸，除金属硒外，晶体硒均可溶于Cs_2，仅金属硒为半导体，其它类型的硒则为电绝缘体。硒的化合物有毒。

市售品硒有200目、80目、30目的粉末及小豆般大小的粒状品。

注意 亚硒酸溶液有毒，与皮肤接触会引起强烈的疼痛，特别是一旦进入指甲缝中疼痛更剧，所以在处理二氧化硒时必须戴橡皮手套，并要用5％连二亚硫酸钠洗手。

【10】 碲（tellurium） Te＝127.60

在市场出售的有从纯度为99%的普通品直到纯度为99.9999%的高纯品。在工业上，将铜电解时的阳极泥焙烧物用碱处理，可制成粗亚碲酸碱溶液（pH为10.8以上），然后加入硫化碱，使铅、铜、银、铁等变成硫化物而沉淀分离。将该溶液用盐酸中和则沉淀出二氧化碲，经还原即转变为氯化碲。

制法1 用二氧化碲制备

将二氧化碲TeO_2溶于6M盐酸中（碲的浓度为200克/升）并加热至90℃，在每升溶液中加入13克盐酸羟胺$NH_2OH\cdot HCl$[35]，将杂质硒沉淀过滤分离除去，然后将用水及稀硫酸洗涤过的二氧化硫气体通入上述滤液中，使碲沉淀下来，经过滤、水洗、干燥。也可用硫酸亚铁来分离硒，这样可使硒含量降至数ppm以下。

制法2 电解法

以铁板为阳极，以不锈钢为阴极进行电解[36]。所使用的电解液是在氢氧化钠水溶液（2～3M）中溶解1～1.5M二氧化碲。电流密度以10～15毫安/厘米^{2}为适宜。

提纯方法1[37] 多硫化钠抽提法

碲虽不溶于硫化钠Na_2S溶液，但在多硫化钠Na_2S_x中溶解生成硫

代碲酸钠$Na_2TeS_4$❶，所以杂质铅、铋、银、铜等可沉淀分离除去。

$$Te + 3S_2^{2-} \longrightarrow [TeS_4]^{2-} + 2S^{2-}$$

在180～200克/升氢氧化钠水溶液中按280～340克/升的比例加入硫黄粉末，就可制得多硫化钠Na_2S_x。将此溶液装到400毫升烧杯中，在水浴上加热至80～90℃，加入100克粗碲粉，连续机械搅拌40～60分钟，得到黄色透明的溶液。如果不溶解残留物多时，再加入50～100毫升热的多硫化钠溶液，连续搅拌30分钟。过滤分离，将残渣用少量水洗涤，洗涤水加到滤液中。溶液的pH值应保持在11.0❷以上，将此滤液保持在80℃以上，缓缓添加少量无水亚硫酸钠，直到不再生成碲的黑色沉淀为止。然后过滤分离、水洗，放到石墨坩埚中，加热到600℃熔融，就可得到金属碲。

$$[TeS_4]^{2-} + 3SO_3^{2-} \longrightarrow Te + S^{2-} + 3S_2O_3^{2-}$$

即使含碲率为10%左右的矿渣，按上法一次处理也可得到纯度为99.9%以上的碲，抽提率可达80～90%。当然此时Na_2S_x溶液中的不溶解残渣会多些。

提纯方法2[38] Merck法

将碲及过剩的锌溶于强碱溶液中，就可以析出碲化锌及过剩杂质锌的混合物。利用这点可以除去杂质，用氯使碲沉淀。

还原过程 $Zn + Te + 4OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + Te^{2-}$

沉淀过程 $Te^{2-} + Cl_2 \longrightarrow Te + 2Cl^-$

将8升45%的氢氧化钾水溶液加入到三口烧瓶中，并升温至80℃，吹入氮气使溶液鼓泡。加入1276克碲粉（10克分子），再加入785克过量的粒状锌（20～30目），进行快速搅拌。在数秒钟之内灰色悬浮液变为紫色（生成多碲化物离子）。连续搅拌后紫色乃褪色，约经105分钟后几乎成为无色的溶液。此溶液用烧结玻璃过滤器进行过滤，将滤液移入另一个三口烧瓶中，一边连续搅拌，一边以0.1133米³/小时

---

❶ 假若根据 Т. Н. Греивер Ж. Прикл. Хит40.1920 (1967)所述，Te是按下述反应而溶解：$2Na_2S_2 + Te \longrightarrow Na_2TeS_3 + Na_2S$及$Na_2S_3 + 3Te \longrightarrow Na_2Te_3 + 3S$。

❷ 如果pH值在11以下，则Sn、Sb、Se等也以硫化物沉淀出来。

（113升）的速度向溶液中通入氯气。为了防止倒吸，通入少量氮气。溶液再次变成紫色并且温度上升。碲的结晶开始分离出来，3小时以后，充满了小而发亮的碲微晶，紫色很快消失，反应终结。冷却后用玻璃过滤器过滤分离，用10%氢氧化钾水溶液洗涤结晶。然后移到2升4M盐酸中，在水浴上边通氮气搅动边保温2小时。冷却后用无离子水充分洗涤。收率为94.5%。可以得到用分光分析法也检验不出杂质的高纯度产品。此外，尚有高真空蒸馏法[39]及区域熔融法[40]。

性质　用二氧化硫❶还原制备的产品为黑色无定形，电解及熔融固化的为六方晶系银白色结晶。熔点449.8℃，沸点1390℃。比重：金属为6.236（20℃），α型为6.24，β型为6.02。市售品有1公斤、5公斤的碲锭和粒状及粉状的碲。

注意　碲及其化合物有毒，空气中的最大容许量为0.01～0.1毫克/米^3。

【1】　氮（nitrogen）❷　$N_2=28.01$（$N=14.0067$）

氮在实验室内多半用作惰性气体。因此，在许多场合都可使用市售装钢瓶的氮。日本氮气工业规格为JIS K 1107-62。装钢瓶的氮多半是由液体空气分馏制得。一般纯度为99.9%，杂质有氧、二氧化碳、稀有气体、水蒸汽等（水蒸汽大约为0.005毫克/升）。这些杂质可用以下方法除去。

制法1　用空气制备

空气通过填有湿棉花的管以除去尘埃，通过装有氯化钙及碱石灰的干燥塔除去水分及二氧化碳，再进一步通过两个装有连二亚硫酸钠的碱性水溶液的洗气瓶，然后通过两个装有浓硫酸的洗气瓶进行干燥。接着通过长为150厘米、装有赤热的还原铜的管子，以除去残余的氧，最后通过五氧化二磷进行干燥。

制法2[41]　用叠氮化钠NaN_3制备

---

❶ 原文为二氧化氧有误。——译注

❷ 参看《新实验化学讲座》1卷“基本操作Ⅱ”，P556の二气体の取极い法。

在图1-13中，向长为40厘米，直径为20厘米的派热克斯玻璃管a中，装填数毫米厚经重结晶并干燥过的NaN_3。磨口活塞b裹以湿布使之冷却。用汞扩散泵将整个装置抽成真空，在保持真空下进行加热干燥。加热装有叠氮化物的管子也不应超过分解温度。必须用检测器检测真空是否漏气。这样做过之后，用强火焰均匀地加热。关闭活塞d，加热至叠氮化钠开始分解的温度。关闭活塞g及f，打开d以后，当确证压力计h表示的压力在增加，就说明气体正在发生。当压力的增加变缓时，虽可停止加热，但出现变缓时应再加热，用压力计来判断压力的增加情况。当细小钠粉开始向烧瓶c中移动时，气体向烧瓶c移动。用这种办法反复操作就可以收集到所需要的氮气量。这时，为了除去钠粉必须避免使用玻璃棉。即使压力突然增大，最坏也不过是活塞b破裂，从磨口处脱开，并无爆炸的危险。NaN_3的分解温度为275℃，KN_3为355℃。

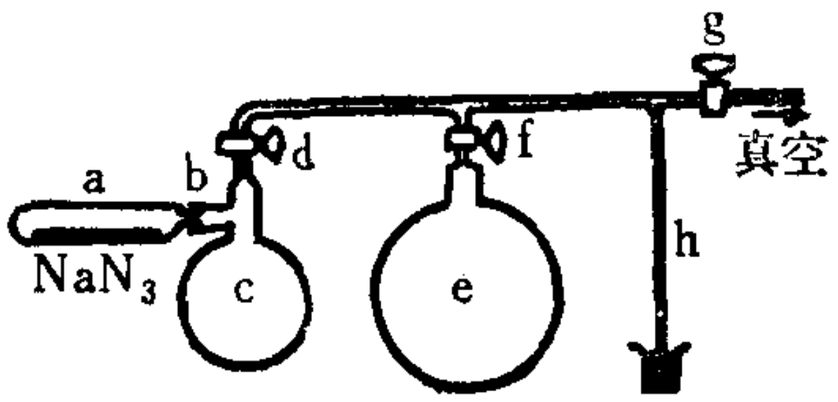


图 1-13　NaN_3的分解装置

制法3　用装入钢瓶❶氮气制备

杂质中的水蒸汽、二氧化碳等可用普通吸附剂除去，但除去痕量氧是困难的。通过在铜上加热的通用方法，仅适用于对氮的纯度要求不那么高的场合，如需要极纯的氮气时可采用下述的方法。

利用活化铜提纯[42]　利用如图1-14所示的装置可以进行提纯。在长度为75厘米、直径为4厘米的管上，直接缠上长为10米、总电阻为64欧姆的加热丝。此加热丝可用小型可变电阻来调节，使管内温度保持在170℃。无论是氧化或是还原，在这种装置中，它的温度效率都是最高的，寿命也长，在此管的外侧套有一层保护用的玻璃管，用石棉将两端封固。以防热损失，同时也可看到管内的情况。管内的填充物可用下面任一方法来制备。

（1）将120克碱式碳酸铜$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$溶于2升浓氨水中，

---

❶ 氮气钢瓶为深灰色，并标以“氮”字，阀向右转。

加入420克提纯过的硅藻土，在水浴上干燥。在稍湿润时切成5毫米左右方块片，在150～180℃时彻底干燥。用筛网筛选粒状部分装入反应管内，从上部通氢气，将内部空气完全逐出以后加热（170℃）。氧化铜CuO被氢气还原；下部积存的水，从下面的分液漏斗放出去。当反应管内填充物变成暗紫色时，即显示还原完毕，可将此用于脱氧。

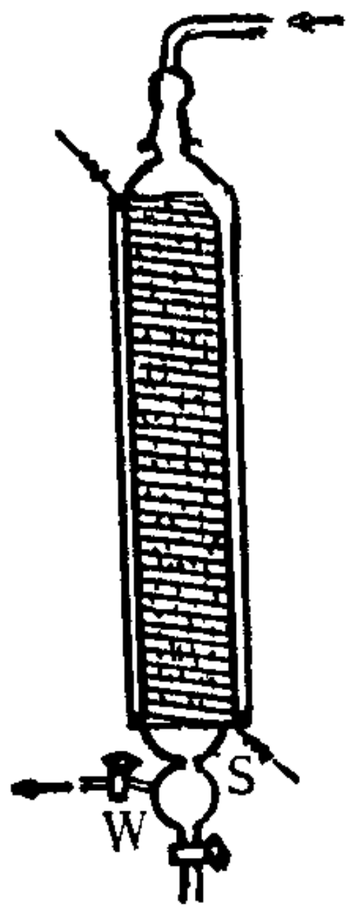


图 1-14 利用活化铜的提纯装置

（2）将250克二氯化铜$CuCl_2 \cdot 2H_2O$溶于2升水中，加入250克硅藻土，在充分搅拌下，再将由200克氢氧化钠溶于500毫升水的溶液在60℃时加入，使之生成沉淀。10分钟后，将其注入到10升蒸馏水中，将沉淀进行抽滤，用水充分洗涤，以后按（1）法作同样处理。

氮气通过上述反应管，氧虽被完全除去，但尚有残留水分，这可用通常的方法进行干燥。这种方法的优点在于在反应过程的旺盛期可以看到褐色氧化铜CuO，黄色氧化亚铜Cu_2O，紫色金属铜循序变化的情况，因而可以了解它们的活性程度。用这种反应管约可除去4升氧，所以可以提纯含1％氧的氮气400升。连续提纯时，最好准备两根反应管交替使用，一根使用，另一根进行再生。

性质 氮为无色、无味、无臭的气体。沸点－195.8℃，熔点－209.86℃。临界温度－147.1℃，临界压力33.5大气压。1升的重量为1.2507克（0℃，1个大气压）。比重0.81（－196℃），1.206（－252℃）。每100毫升水的溶解度为2.33毫升（0℃），1.75毫升（20℃），1.22毫升（100℃）。

【12】 磷（phosphorus） p＝30.97376

磷虽有数种同素异性体，但全部是由黄磷制备的，日本试剂用黄磷的规格为JIS K 8216-64，红磷的规格为JIS K 8595-64，纯度为98%左右。在工业上面，将磷矿石、硅砂、焦炭混合在电炉中于1200～1400℃温度下熔融时发生下列反应[43]，由于生成的磷气化，

可在水中捕集而得到黄磷。

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \longrightarrow 3CaSiO_3 + 5CO + P_2$$

将黄磷与外界气体隔绝，在常压下于250℃加热数日，即转变为红磷。在1200个大气压下加热到200℃即转变为黑磷。作为半导体用化合物原料，要求高纯化时，首先除去低沸点砷及硫以后，采用的提纯方法是用蒸馏法除去金属杂质，市场也出售99.9999%以上的高纯度红磷。

提纯方法1[44] 酸洗净化法

将黄磷及相当于它10～15倍（重）的10～20%硝酸加入到圆底烧瓶中，加热到50℃，向溶液中通入惰性气体，然后强烈地机械搅拌，使黄磷呈微粒状分散在溶液中。用这样的操作，使黄磷中的砷分散开来，以砷酸的形式溶于硝酸中。其它如硒、硫、烃类及重金属类大部分可以分离出来。如停止搅拌，分散的磷就沉到底部又恢复为液体状态。一次操作数小时可使所含的砷减少到1/10～1/20。如果更换酸反复操作2～3次，用水洗涤就可使杂质降到ppm级。在上述操作中怎样使磷成为微粒是非常重要的。因磷也有一部分溶于溶液中，所以实际收率只有40～50%。

提纯方法2[45] 合金减压蒸馏法

合金减压蒸馏法是一种将容易与砷制成合金的低熔点金属铝、铅、铟等熔融，与砷制成合金的分离方法。将20～30克黄磷与60～100目铝粉或铅粒按重量比为0.1～1的比例加到500毫升石英圆底烧瓶中，如图1-15所示，填装了石英管碎段（直径为5毫米，长为5～8毫米）长度为22厘米的填充塔同硬质玻璃制的接受器组装成一组装置，在缓缓通少量精制氮气的条件下加热。使用铝时，加热到400～600℃，用铅时加热到400～450℃。这时填充塔起着冷凝塔的作用，磷在其中回流。加热至一定温度连续保持1小时。冷却后停止氮气流，通过冰冷却的捕集器与真空系统相接，将烧瓶加热到200～350℃❶，回流塔加热到200℃，在真空度为数毫米以下的情况下，进行减压蒸馏，将黄磷

❶ 流出温度与真空度有关，在真空度为1～10毫米汞柱时，流出温度为76.6～111.2℃。

捕集到接受器中。蒸馏完毕时就切断真空接上氮气流，取下接受器，用煤气火焰封闭或注入无离子水保存起来。砷及硫的脱除率为90%。

提纯方法3[46] 水蒸汽蒸馏法

将100克市售黄磷及0.5升无离子水装入1升烧瓶中，组装成如图1-16所示的蒸馏装置。用精制氮气或氩气置换空气以后，吹入水蒸汽使之激烈沸腾，再不断地通入少量（0.5升/分）气体连续进行蒸汽蒸馏。由于水蒸汽的冷凝而逐渐积聚在蒸馏瓶内，馏出量渐次下降，所以在蒸馏过程中用覆套式电阻加热器加热。蒸馏出来的黄磷收集在无离子水中。在100℃蒸馏时，蒸馏100克磷需15～20小时。如果用覆套式电阻加热器在200～250℃蒸馏时，约需2小时就可蒸馏完毕。当原料残留很少时，就停止蒸馏。收率为85～90%。为了除去砷，使用特殊的捕集球及Widmer精馏塔可以除去80%的砷[47]。使用塔板数为15～20的筛板精馏塔[48](sieve-plate)

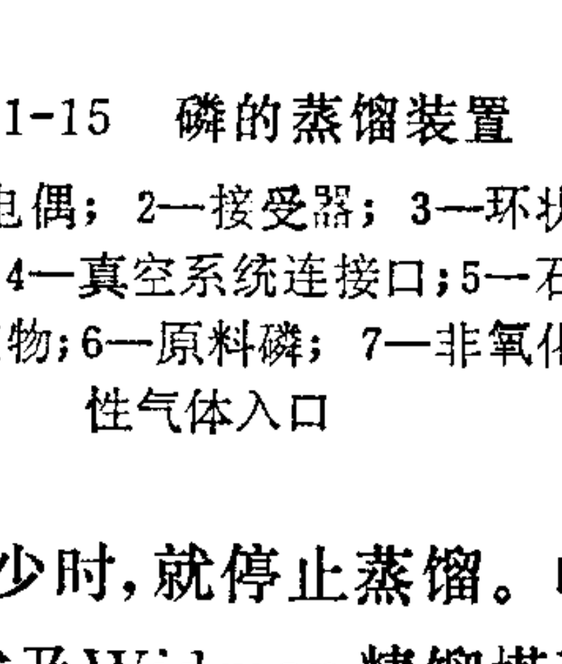


图 1-15 磷的蒸馏装置

1—热电偶；2—接受器；3—环状电炉；4—真空系统连接口；5—石英填充物；6—原料磷；7—非氧化性气体入口

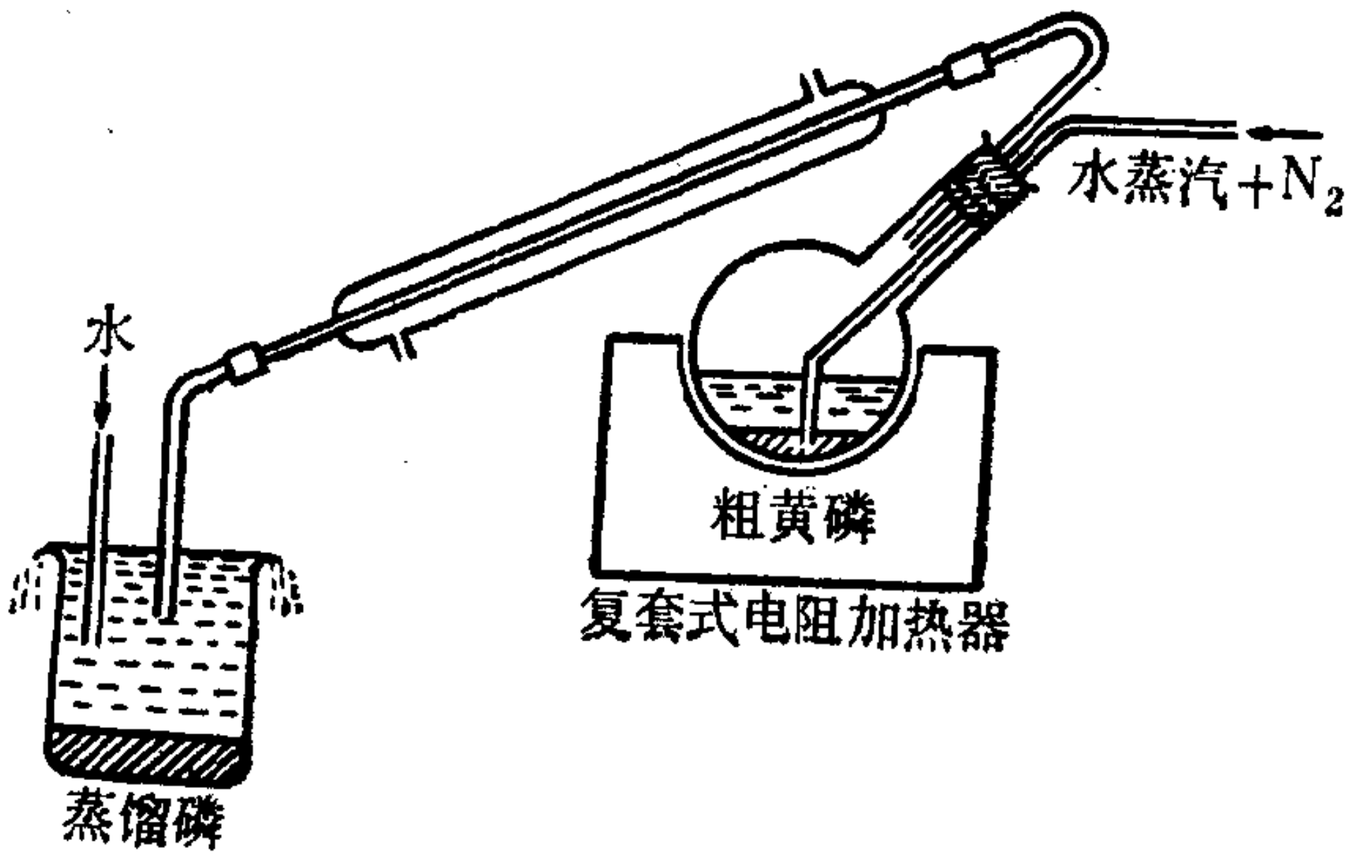


图 1-16 磷的水蒸汽蒸馏装置

精馏时也有效果。

其它，也有用氢氧化钾水溶液及稀硫酸洗涤的方法[49]、区域熔融提纯法[50]、减压蒸馏法的。

向红磷的转化

将内径为 8 毫米的长管与直径40毫米的硬质玻璃安瓿连接起来后用氮气置换，保持温度为50℃，将沉到水底加热到50℃的液体黄磷注进去，吹入氮气除去水分，在60℃干燥 1 小时之后，用煤气火焰封住。再者，除去水后，也可以边在60℃加热边抽真空排气，然后封闭。也可利用提纯方法 3 即蒸馏法。用电炉将安瓿加热。从接近沸点的280℃开始缓缓升温以防爆炸，在320～340℃的温度下保持 3～4 天就可转化为红磷。要求高纯度时，使用石英安瓿。还有用铅合金法制针状结晶的Hittorfs磷的方法[51]。

性质 提纯过的黄磷熔点为44.1℃，沸点287℃。比重为1.82。不溶于水。在湿空气中由于氧化作用，在黑暗处发出蓝白色微光。由于在空气中大约于50℃就会自燃，所以必须存于水中。提纯过的黄磷，在熔点以上时为无色粘稠状，在室温时为白色，在日光下就变为浅黄色。是致死量为0.05克的剧毒品，放出强烈的蒜臭，因为空气中的最大容许浓度为0.1毫克/米^3，所以操作务必在通风橱内进行。一旦沾到皮肤上就会引起很难治愈的烫伤，所以必须使用手套在水中操作。沾到皮肤上时，最好用水充分洗涤，并涂抹 1 %硫酸铜水溶液。红磷为赤褐色固体，熔点为589.5℃（43.1个大气压），比重2.20，不溶于水、乙醚，可溶于碱溶液，着火点260℃，长期保存红磷时，应使用填充氮气的容器。

【13】 **砷**（arsenic） As=74.9216

高纯砷的纯度达99.9999%，装入玻璃安瓿（100克、1000克）在市场出售。工业用品的纯度约为98%。在工业上，是从焙烧黄铁矿的烟灰及炼铜尾气中收集的烟尘，经焙烧升华生成三氧化二砷 As_2O_3，再用木炭还原。采用下述制法 2 、 3 ，用纯砷化物制备时，就可以得到99.99%以上的高纯产品。

制法 1[52] 直接还原法

将三氧化二砷与碳混合并加热，就可生成砷

$$2As_2O_3 + 3C \longrightarrow 4As + 3CO_2$$

但是，直到达到还原温度时 As_2O_3 才开始升华，由于收率不好，所以采用以下方法制取。把 As_2O_3 和特级氢氧化钠按1:2.04的摩尔比装入烧杯，加少量水，搅成泥状。在100℃干燥，制成偏亚砷酸钠 $NaAsO_2$。

$$As_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAsO_2 + H_2O$$

将精制糖炭❶按反应式的当量加入

$$4NaAsO_2 + 3C \longrightarrow 4As + 2Na_2CO_3 + CO_2$$

将二者充分混合后放在瓷盘上，并送入图1-17所示的装置中，用提纯过的氮气或氩气置换以后，在空气不能侵入的情况下，边小流量地通氮气，边加热至800±30℃，就在出口处析出砷。析出的砷可以很容易地从析出管取出。收率为70～99%。

制法2[53] 气相还原法

使用如图1-18所示那样备有三个电炉的装置，

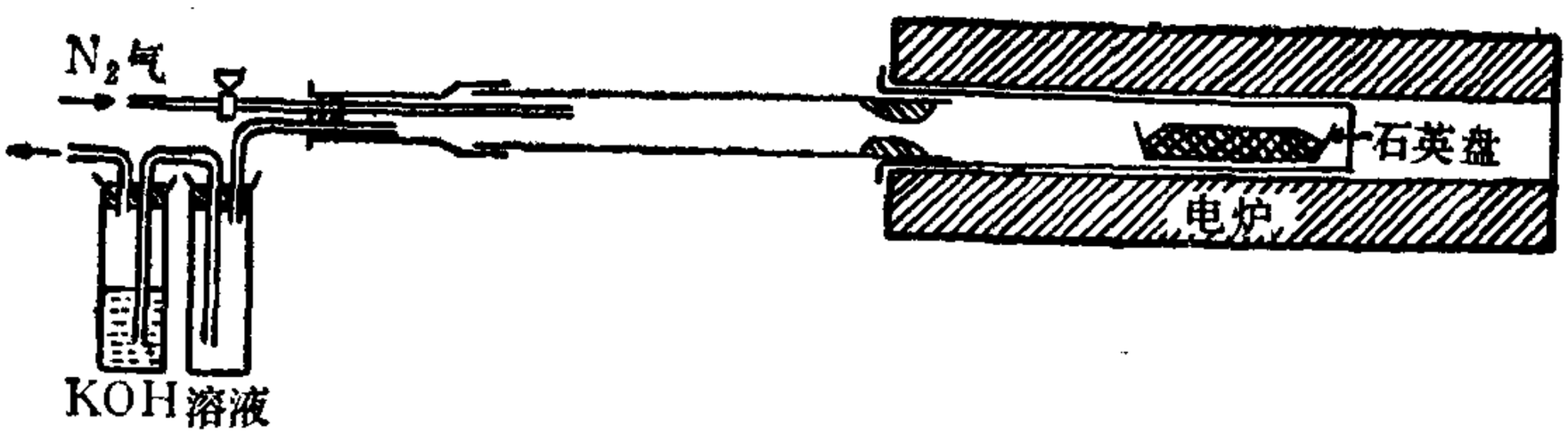


图 1-17 用碳还原砷的装置

中央反应部分是内径为20～25毫米的石英管，在其中装入35～50克约5毫米³大小的经过真空加热排掉气体的木炭，两端用石英棉堵住，在石英盘里放入 As_2O_3，放到图右侧的气化部分，把装置❷组装起来，以400～500毫升/分的速度通入提纯过的氮气。将气化部分保持在400℃、反应部分650℃、析出部分350～400℃，就可析出金属砷。10

---

❶ 用蒸发皿将蔗糖加热至200～250℃，充分搅拌后，在氮气流中加热至500～550℃。

❷ 可用硅润滑脂及四氟乙烯树脂管、玻璃管组装。

克三氧化二砷约 1 小时可反应完毕。收率为95%以上。工业上也可利用类似的方法[54]。

制法3[55]　三氯化砷的氢气还原法

用图1-18所示的装置，以小石英管（直径5毫米、长5～8毫米）代替木炭填充到反应部分，填充长度为25厘米。气化部分用图中Ⅳ那样的有滴定管的装置来代替，利用手动操作缓缓滴加规定量的三氯化砷 $AsCl_3$。为使滴加液立即气化，用带状加热器将整个部分加热到300℃。将反应部分加热到800～900℃，将析出部分加热到350～400℃，以150毫升/分的速度送入精制氢气，以0.4克/分的比例滴加三氯化砷时，金属砷就可在析出部分析出，收率为98%。

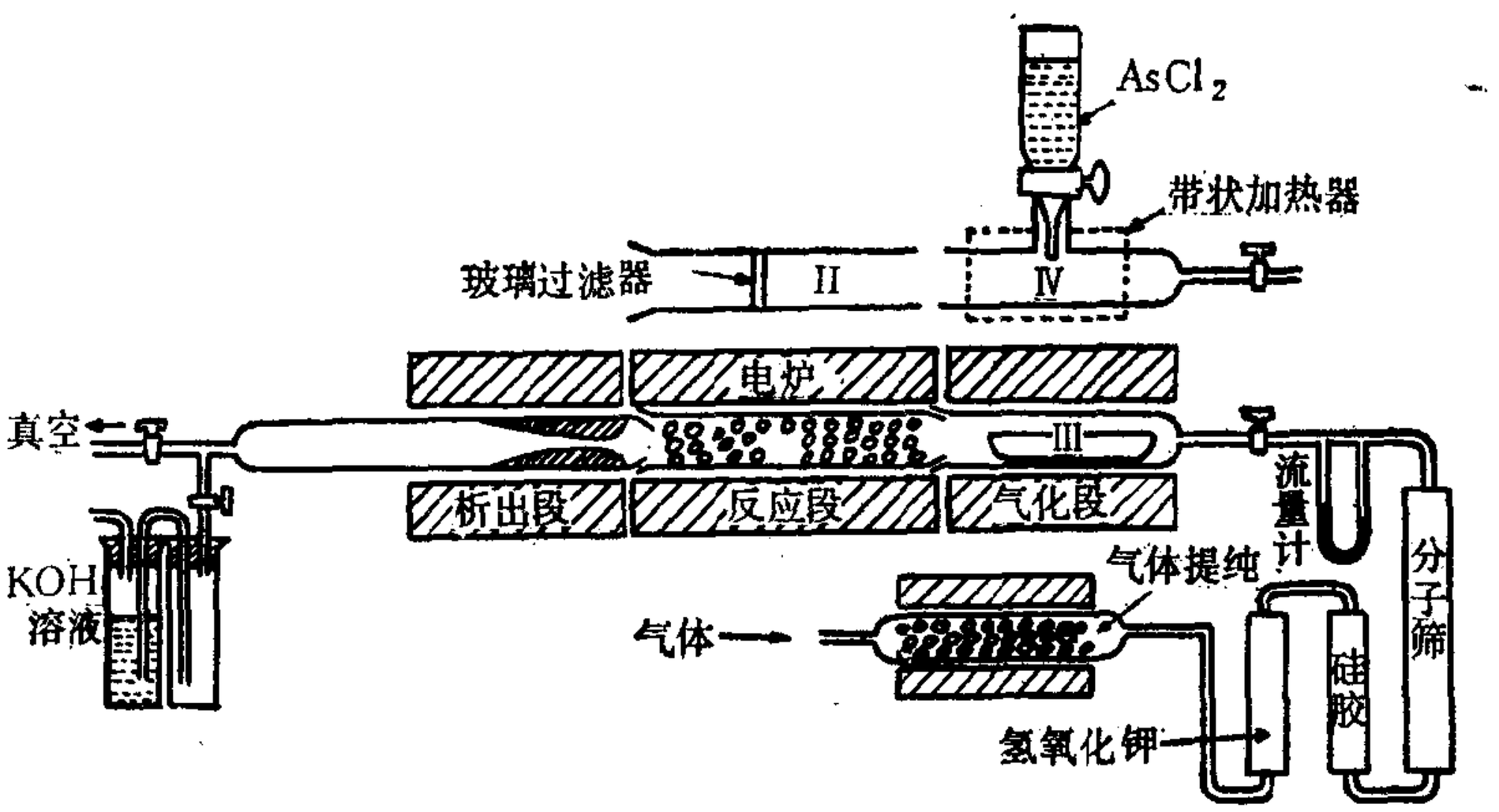


图 1-18　制砷所用的还原升华装置

	反应部分		气化部分		气体精制	
制法 2	Ⅰ型	填充炭	Ⅲ型	盘	N_2	铜网（450℃）
制法 3	Ⅰ	填充石英片	Ⅳ	$AsCl_3$	H_2	海绵状钛（850℃）
提纯方法	Ⅱ	过滤器	Ⅲ	盘	N_2	铜网（450℃）

$$2AsCl_3 + 3H_2 \longrightarrow \frac{1}{2} As_4 + 6HCl$$

因为析出部分受热，所以有氯化氢排出。

制法4[56] 从胂（AsH_3）制备

在制备胂的过程中所混入的杂质为氢化物即硫化氢H_2S、硒化氢H_2Se、锑化氢H_3Sb等。精制时，可先用液氮冷却进行液化分馏，再用氢氧化钾水溶液洗涤，最后通过$CaCl_2$、γ-Al_2O_3、P_2O_5等。所得到的精制胂在加热至600℃以上的石英管里热分解，可以得到高纯度砷，纯度在99.999%以上。AsH_3在280℃以上几乎是100%热分解，为使分解完全，在石英管的加热层中，最好能填充石英制拉西环等填料。

提纯方法[57] 升华法

用图1-18所示的装置，中央反应部分使用如Ⅱ那样固定有G3玻璃过滤器的设备。将盛有砷的石英盘放入气化部分，关闭右端的活塞，从析出部分的左端抽真空。停止抽真空，用精制氮气（或氩气）置换后，再通以微量氮，如将中央部分升温至570±30℃，析出部分升温至350～400℃，就可析出金属砷。这种升华法反复进行两、三次，虽可除去重金属类杂质，但硫、硒很难除去。

升华法也可用于三氧化砷的提纯。

其它也有用铅合金法脱硫的方法[58]、氢气流中升华的方法[59]和气相区域熔融法[60]等。

性质 砷有升华性。熔点817℃（28大气压），升华点615℃。如果使砷蒸气在360℃以上晶析时，可得到六方晶形α-砷（灰色金属状，比重5.72）；在300℃以下蒸镀时，就得到玻璃状β-砷（灰或黑色，比重4.73）。还有，将砷蒸气进行骤冷即可得到正方晶形γ砷（黄色，比重2.03）。γ-砷可溶于二硫化碳。

如在空气中加热，呈蓝色火焰燃烧变为三氧化二砷，并放出特有的恶臭。砷化合物有强烈毒性，通过皮肤和呼吸器官、消化器官会引起中毒，所以在氧化及溶解时必须注意。因为在空气中可以慢慢氧化，所以高纯品是用玻璃安瓿充满氩气封闭或抽成真空封闭在市场出售。

注意 由于金属砷及无定形砷几乎不溶于水，所以毒性小[61]。但黄(色)砷与黄磷一样反应性很强而有害。再者，在砷的提纯过程中，

有很多有害化合物，必须经过充分的预备调查来熟悉各种化合物的反应性等，再进行实验。实验应在具有足够的排气量及洗涤设备的通风橱中进行。污水中砷，可利用 $Ca(OH)_2$或 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$絮凝沉淀除去，或由酸性溶液利用H_2S、NaSH以硫化沉淀方式除去。

标准：

（1）排放标准（下水道法）　砷0.5毫克/升以下；

（2）污水排放标准(防止水质污染法）　砷0.5毫克/升；

（3）环境标准（政府法令）　砷0.05ppm以下；

（4）水质标准（给水法）　砷0.05ppm以下。

【14】 **碳** (carbon)　　C=12.011

还原用碳的特性如表1-2所示。表中也指出作为还原开始温度的大致目标的燃点。灰分以外的杂质为氢、氮、硫等的碳化物。粉末状活性炭的日本工业规格为JIS K1412-64。

表 1-2　市售品碳的特性

	含碳量，%	灰分，%	燃点，℃	真比重（平均）
黑炭	80～90	＜3	250～450	1.4～1.7(1.58)
白炭	90～96	＜3	350～520	1.4～1.9(1.68)
糖炭	＞99	＜0.1	480～540	1.5～1.58
冶金用焦炭	80～87	10～18	550～650	1.8～1.9
沥青焦炭	＞99	＜0.1	620～650	2.1～2.23

提纯方法　将市售品[62]，用稀硝酸或稀盐酸煮沸，在氯气流中于900～1000℃下灼热数小时。酸洗后的水洗是用无离子水长时间反复煮沸。除去碳化物是在900～1000℃，于真空下或在氢、氮气氛中长时间加热。用作容器的高纯度石墨坩埚类最好使用灰分少、除去碳化物或经氯气灼烧过的。

【15】 **硅** (Silicon)　　Si=28.0855

根据日本工业标准JIS G 2312，将木炭或沥青焦炭与硅石混合用电炉制得的硅，按纯度分有两种：一种在98%以上，另一种在97%以上。半导体用的高纯硅可用三氯氢硅$SiHCl_3$经氢气还原而制得。

制法　用三氯氢硅制备

将氯化氢及氢通到已加热至240℃的工业用硅粒中，这样制得的三氯氢硅❶（熔点－127℃，沸点31.9℃）经精馏后，放入图 1-19 所示的分液漏斗中，由分液漏斗滴加到置于水浴上的三口烧瓶中，将三氯氢硅蒸气同按摩尔比为6～8倍的精制氢❷一起送到已加热到 950～1000℃[63]的石英管内。用直径为25毫米的不透明石英管作为反应管。以30厘米长度作为均匀高温加热部分时，经15小时左右在石英管内就可充满致密的硅。

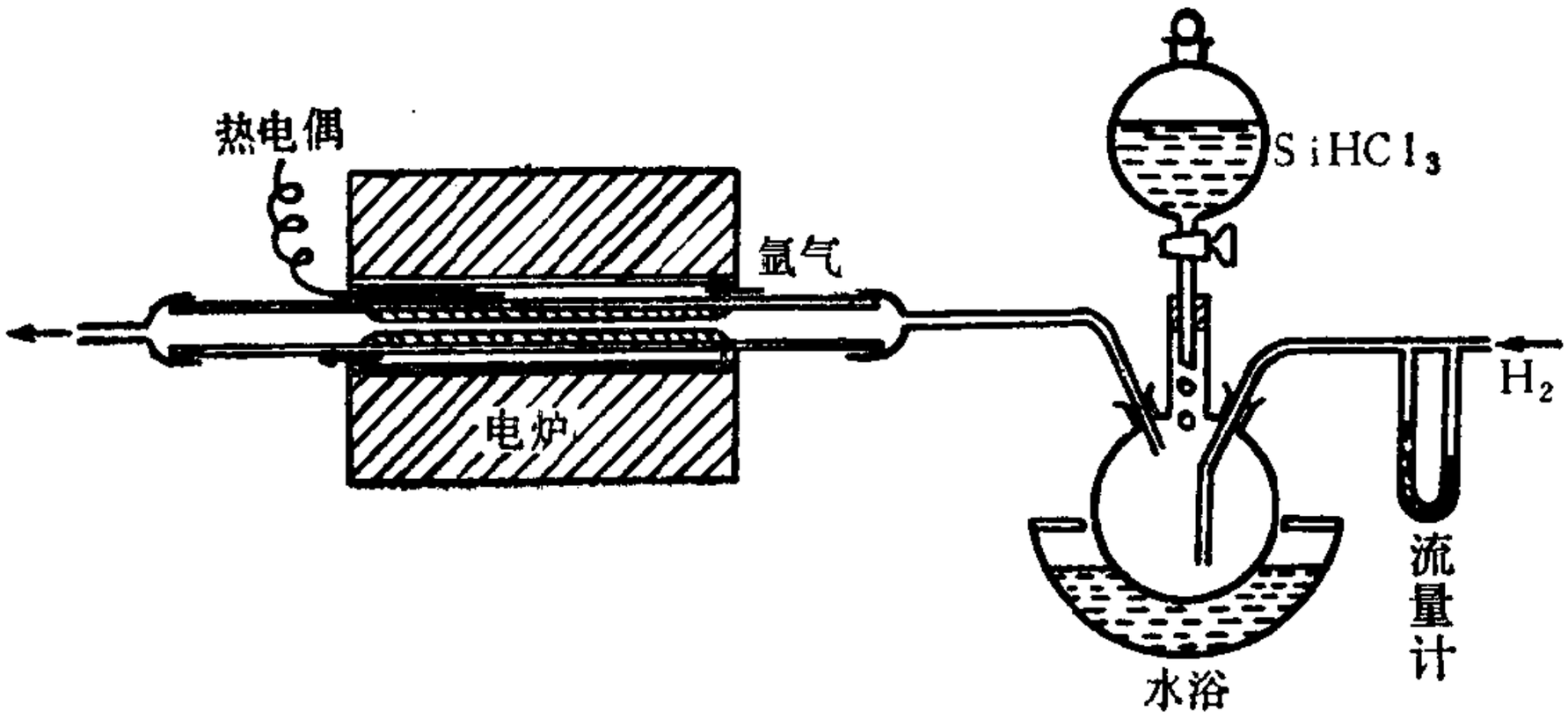


图 1-19　硅的制取装置

$$5SiHCl_3 + H_2 \longrightarrow 2Si + 2SiCl_4 + 5HCl + H_2SiCl_2$$❸

在管内由于硅的析出而被堵塞。在这以前，停止通入三氯氢硅，降温并将氢气切换成氩气，而后放置冷却。由于析出的硅密集，在冷却过程中，使石英管发生破裂，所以反应管要采用如图 1-19 所示的那样双套管，在两管间隙通氩气冷却以防止危险。可设置配管，在反应过程中使混合气体的流入方向每 2～3 小时倒换一次，这样就可以得到厚度均匀的“竹环”状硅棒。为防止硅在石英管上密集，最好燃烧以惰性气体为载气的四氯化硅，以火焰中所产生的二氧化硅作为覆盖层。如果在15小时内三氯氢硅的流量约为 5 升（450 克）/小时 时，氢的流量则为500～600升/小时，析出的硅在10％氢氟酸中浸渍12小时，

---

❶ 着火性强，在湿空气中激烈发烟而生成SiO_2及HCl。

❷ 如果有微量氧，就生成无定形硅。升温后用氮气置换，可送入混合气。

❸ 可引起$4HSiCl_3 \longrightarrow Si + 3SiCl_4 + 2H_2$的热分解反应。

再用五个体积的浓硝酸和一个体积的50%氢氟酸的混酸进行表面腐蚀1～2分钟，然后用无离子水洗涤，在100℃下干燥。

性质 硅为灰色金属，细粉状者为褐色。熔点1414℃，沸点2335℃，比重 2.33 (18℃)。不溶于水及无机酸，可溶于 HNO_3+HF 溶液中。市售工业用硅为块状。半导体用的硅硬而脆，为块状或锭状。

【16】 锗 (germanium) Ge=72.59

在日本没有锗原料，均是将制造半导体元件时切下的碎片回收提纯。将锗屑及粗氧化物在盐酸中通氯气制取四氯化锗 $GeCl_4$，经蒸馏提纯后，用无离子水水解生成二氧化锗 GeO_2，再用氢气还原。或将锗锭利用区域熔融提纯法制成高纯硅。

制法 用二氧化锗制备

将二氧化锗粉末装满石英盘❶，送到石英制反应管中。将反应管放入长度为石英盘的2～2.5倍的管式电炉的中心部位进行加热，送入精制氢气，升温到600±5℃❷。对100克二氧化锗以每分钟2～2.5毫升的速度通入氢气，经3～4小时即可还原完毕。

$$GeO_2 + 2H_2 \longrightarrow Ge + 2H_2O$$

还原后，升温到1000±10℃，约经30分钟，使细粉状锗熔融，然后将电炉以6毫米/分速度向氢出口方向移动。在石英盘内，锗从一端开始凝固，由于分凝离析效应，杂质在另一端被浓缩。由于熔融时体积减少一半以上，所以可使用V型的高装石英盘。另外，如还原温度超过700℃，也生成一氧化锗，由于一氧化锗升华（升华温度705℃）使收率减少。为了检测二氧化锗的纯度，以这种还原方法为标准[64]。可使用浓硝酸：氢氟酸：冰醋酸为5:3:3（体积比）的混酸作为净化表面的腐蚀液。

性质 锗为灰白色金属。熔点958.8℃，沸点2700℃，比重5.325 (25℃)。不溶于水，可溶于浓硫酸、硝酸、王水中。用于半导体的市售品为棒状锗锭（电阻率30欧姆厘米以上）。

【17】 硼 (boron) B=60.81

---

❶ 也可将高纯度石墨盘在1000℃于真空中加热脱气后使用。

❷ 最好升温约30分钟。

硼熔点高，在高温下容易和与氧、氮反应的大多数金属生成硼化物，所以欲得高纯硼是困难的。在工业上，采用三氧化二硼的镁、铝还原法及熔盐电解法。为了制造高纯品，正在采用卤化硼的热分解及氢还原法。

制法1[65] 镁还原法

将纯镁薄片（厚0.125～0.5毫米、宽1.25～3.8毫米、长5～13毫米）与60目三氧化二硼按重量比1:2或1:3充分混合以后，在平底深铁锅中平铺一层。填充层厚度约为12～25毫米左右。在400～700℃的电炉内加热数分至三十分钟（可根据量的多少而定），如果将火焰靠近反应物表面，在数秒钟之内就可着火，激烈的反应扩及整个反应物，在短时间内反应即可完成。冷却后叩打锅底，取出反应物轻轻粉碎之，用稀硫酸煮沸2～5小时，水洗后进行干燥。所使用的反应锅的底部为50.8厘米×50.8厘米，深度20.3厘米，改变积层厚度的实例示于表1-3。据说溶于其中的杂质是难溶于酸的 MgB_{12}、$MgB_{20}O_{10}$，B_6O，而大部分是硼化镁❶。

表 1-3 填充层厚度、混合比等与纯度

重量，克	B_2O_3:Mg（重量比）	温度，℃	积层厚度，厘米	硼，%	Mg以外的杂质，%
2362.5	2:1	620	1.016	89.8	1.8
4725	2:1	520	2.032	89.6	2.0
9450	2:1	530	4.064	88.2	2.6
2250	3:1	600	1.016	91.4	2.2
4500	3:1	500	2.032	92	3.0
720①	2:1	600	2.794	88.5	2.9
810①	3:1	700	3.048	92.6	3.9

① 使用50目镁粉，15.24×20.32厘米（底面积）的锅。

制法2 熔盐电解法

作为熔盐电解法的电解浴可分为氧化硼类和氟硼酸碱金属盐类。不论用哪一种盐类，只要熔融就会有活性，与金属化合可生成硼化物。因此，在电极材料方面的问题很多。现在多用石墨做阳极，析出

❶ 原文为大部分是氧气和镁有误。——译注

硼的阴极则多用低碳钢。据说在硼析出的初期，在铁的表面形成硼化物的表皮层，而将电极保护起来[66]，因而铁就不再溶出了。由于氧化硼即使熔融也不再分解，虽可加入碱金属卤化物，但是随着电解的进行，氧化硼越来越少，容易引起阳极效应。由于溶液表面上方的空气使碱度❶增加[66]，从而使析出的硼纯度下降。再者，由于阳极石墨分解出来的氧发生反应而消耗电极，又作为杂质进入硼中等问题也很多。如图1-20所示，将内径为80毫米、深300毫米的石墨坩埚的外面用耐热合金保护起来，在其上部装上水冷铜管作为阳极，将800克氯化钾、200克氟氢化钾KHF_2、100克氧化硼，装入坩埚加热至800～850℃，使其熔融[67]。再将直径为10毫米的铁制电极悬挂在坩埚中央，并浸入熔融液下面约100毫米。电压为3.8～4.2伏，电流为90安培，经过2小时25分的电解，约可得到15.8克粉状硼（纯度98.35%）（电流效率为70.1%）。由于阳极效应，当电流不流时，应将阴极抽出，补充新的电解盐。除去表面的浮渣，可减少碳的混入。插入新电极开始电解，就会恢复到原来的电流。所取出的阴极，迅速撒上氯化钠冷却后，浸在水中，将硼从阴极上剥下来。用热水洗涤，浸泡在热的浓盐酸中约12小时，水洗，在110℃干燥，则为无定形硼。表1-4给出有代表性的实验例。

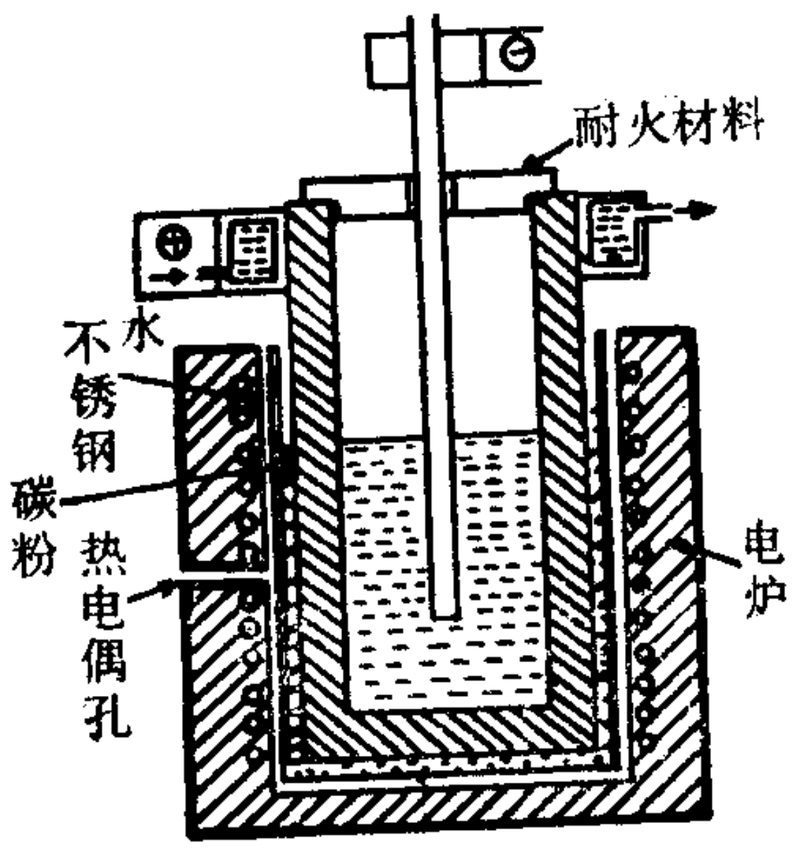


图 1-20　制硼的熔盐电解装置

性质　硼的熔点2177℃，沸点3658℃。比重2.37(结晶)，1.73(无定形)。虽可用氮化硼或氧化锆的烧结物作为熔解硼的容器，但通常是将硼粉烧结制成棒状，然后用浮动区域熔融法熔解[68]。通常得到的是无定形硼。在1550℃以上，将卤化物还原制得的为正方晶形硼，在1100～1500℃制得的为β-菱面体晶形硼，800～1000℃制得的为α-菱面体晶形硼。在800℃以下制得的为

---

❶ 从电解浴中取0.33克溶于100毫升的水中，然后测定pH值。

表 1-4 代表性实验例

实验者	电解液组成%（重量）					电解浴温度℃	电压伏	电流安培	电流密度安培/厘米²	电流效率%	阴极	纯度%	备注
	KCl	KF	KHF_2	B_2O_3	KBF_4								
矢野[69]	80		24	10		800～850	3.5～4.2	90		70.1	Fe	98.35	
矢野[70]				14	50	500～600	5～6	30		90	Mo	96.9	
矢野[71]				14.9	60	650	7～8	450			Fe	99	特种电解槽
Nies[72]	43.5	32		24.5		860	3.5～3.7	280～300	0.79	58	Fe	93.3	通入氯化氢
	91	7.2		1.8		871	3.6～3.8	290～300	0.79	47	Fe	96	
	70		22	8		827	3.5～3.7	295～360	0.84	79	Fe	95	
Hobbs[73]	20	20		10		850～900	3.6	175	1.09	65	Fe	91.3	
	20	20		10		850～900	4.0	200	1.47		Fe	98	
Cooper[74]	70			7.5	22.5	850		500			Fe	99.5	
	83				17	800～850	6～12	3000		75	Cu, Mo	99.4	
明石[75]	52	6			42	650	2.8～4	92	0.47		不锈钢	95.28	通入氩气
	52	6			42	850	2.4～3.6		0.54		蒙乃尔合金	98.32	通入氩气

无定形硼[76]。

【18】 **氢** (hydrogen)❶ $H_2=2.02$ ($H=1.0079$)

在实验室里如欲简便地制取氢气时，可用制法 1 。若有电解装置时，用制法 2 即可制取固定量的氢气。如需大量氢气，可用市售钢瓶装的氢气。如需极纯的，可用制法 3 提纯。

制法 1 用锌和硫酸制备

在基普发生器中加入锌棒或锌粒，将稀硫酸 (1:6) 或盐酸(1:1)加入其中使之作用。如果锌过于纯时，氢气的产生就慢。此时，可加数滴硫酸铜水溶液，使少量铜在锌的表面析出。这种方法虽属最容易的、简便的制氢方法，但多数情况下含有杂质。杂质有砷化氢、磷化氢、硫化氢、烃以及极少量的二氧化碳及氮等。作为一般使用时，只通过水及浓硫酸洗气瓶洗涤后即可满足需要。如需要更纯的氢气时，可采用下述方法：首先分别用各自的洗气瓶洗涤，用50%氢氧化钾水溶液洗去酸性气体；用中性高锰酸钾水溶液洗涤二次，以除去砷化氢、磷化氢、硫化氢、烃等；通过连二亚硫酸钠 $Na_2S_2O_4$ 的碱性水溶液（将50克$Na_2S_2O_4$溶于250毫升水中，再将500克NaOH溶于700毫升水的溶液取40毫升加到 $Na_2S_2O_4$ 溶液中）除氧；再依次通过氯化钙管及一根加热到800℃、长30～40厘米的装填着铂石棉的管，最后通过氯化钙管及五氧化二磷管干燥。

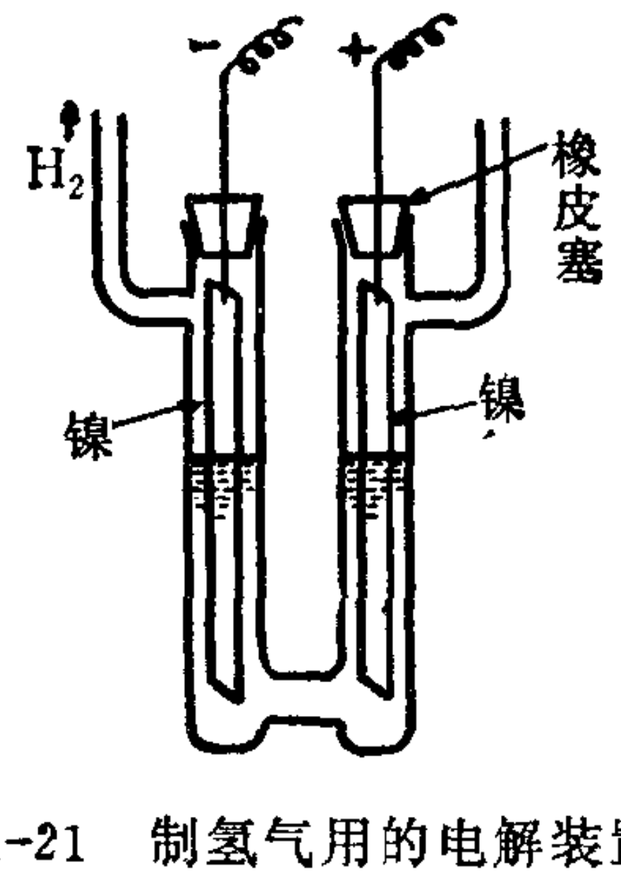


图 1-21 制氢气用的电解装置

制法2❷[77] 水的电解

阳极用镍、铁或铂，阴极用镍或铂，在图1-21所示的电解槽中，将浓度大约为15%的氢氧化钠水溶液进行电解。为防止过热，将电解槽置于有冷水流通的容器中。10安培电流在 1 小时内约可得 4 升氢气。这样制得的氢较纯，但由于含有少量的氧及其它气体，用氯

❶ 参看《新实验化学讲座》1卷“基本操作Ⅱ”，P. 556の气体の取极う法。
❷ 由于电解水同时制得氢和氧，所以在此例举的装置既可以制氢也可制氧。迄今有各种电解装置，在此仅举一例。同样可以用作制氧装置，请阅文献〔6〕氧的制备一节。

化钙管干燥后，通过装填有铂石棉或钯石棉并加热至300℃的 30 厘米长的派热克斯玻璃管，再用五氧化二磷干燥。如果要进一步除去痕量水蒸汽时，可使之通过用液体空气冷却的玻璃管。

制法3 钢瓶❶ 装的氢气

市售钢瓶装的氢气，一般纯度在99.5%以上，如为一般用途则可以直接使用。其中主要杂质为氧、氮、水。可以用和制法 2 相同的提纯方法进行提纯。这时，只需少量时用图1-22所示的装置就可得到极纯的氢气[78]，即将一端封闭的钯管加热到 600℃左右，只使氢可通过。

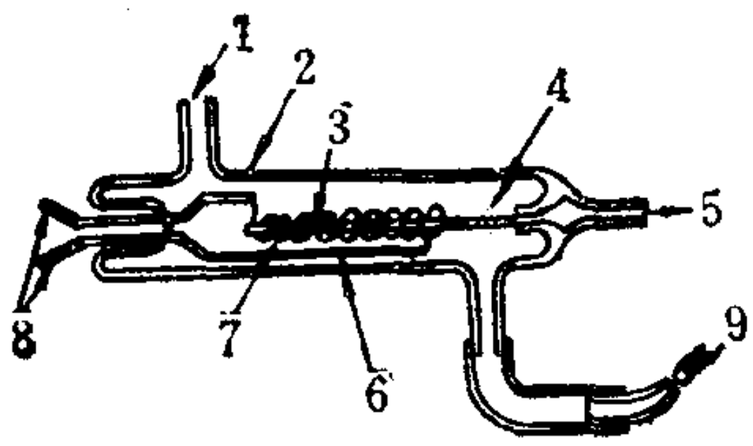


图 1-22 氢的提纯装置

1—氢入口；2—派热克斯管；
3—钯管；4—科瓦铁镍钴合金
封口；5—纯氢；6—加热器支
持线；7—钨丝；8—引线；
9—过剩氢燃烧口

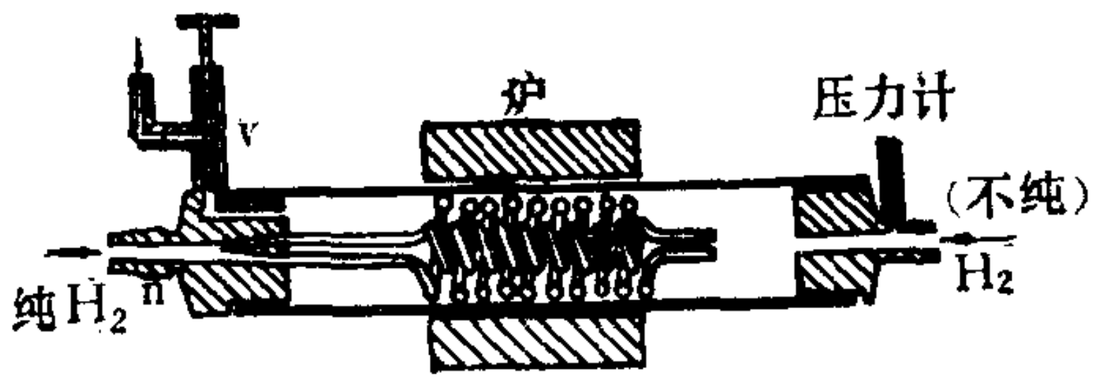


图 1-23 利用镍管提纯氢的装置

用图1-23所示的装置也可定量地制得极纯的氢[79]。准备好 5 根磨光的无缝纯镍管（壁厚0.1毫米，直径 2 毫米，长度 5 米），将镍管的一端封闭，分别卷成螺旋状，将它们吻合在一起。将开口的一端安装在如图所示的黄铜座上。在此座上装有标准连接件 n，以利装拆。为使这些管容易操作，在氢气流中，于1000℃温度下加热 2 小时。这样处理后，用手就可以很容易将管弯曲。将吻合在一起的螺旋管直接放在长 1 米、直径35毫米的石英管中。如图1-23所示，将两个座用云杉素固定在石英管上，出口一端的座上装有针形阀 V，此针形阀只是

---

❶ 氢用钢瓶涂以红色，总阀为左旋。

为控制管内的压力，当积存在反应器里的氢气中所含杂质向外排出时，随时将它们烧掉。入口端的座与水银压力计相连。这样只加热石英反应器的中间部位。镍管的连接部分仍保持低温。根据不同的操作条件，可以获得如表1-5所示的氢气量。氢气发生量虽与反应器中的压力成正比，但与温度并不成线性关系。如果改变压力，几乎可以在瞬间就得到所需的氢气量。如果在氢气源安装上准确的调节器，用这样反应器可以连续地操作250小时。但在操作以前，必须事先检查确保装置无泄漏。已发表的有各种各样的使同样镍管的装置❶。

表 1-5　反应器中的压力、温度条件与获得氢量的关系

温度 ℃	反应器中的压力，毫米汞柱				温度 ℃	反应器中的压力，毫米汞柱			
	15	20	25	30		15	20	25	30
	所获得的氢气量，毫升/分					所获得的氢气量，毫升/分			
750	20	27	34	41	860	34	45	55	68
815	27	36	43	52	900	41	54	68	84

还有一种利用氢化钛的提纯方法，这是一种适合于制备大量超纯氢气的方法[80]。由于氢化钛可在较低的温度（400～900℃）下分解，所以容易发生较高浓度的氢气。可用图1-24所示的装置。在石英反应

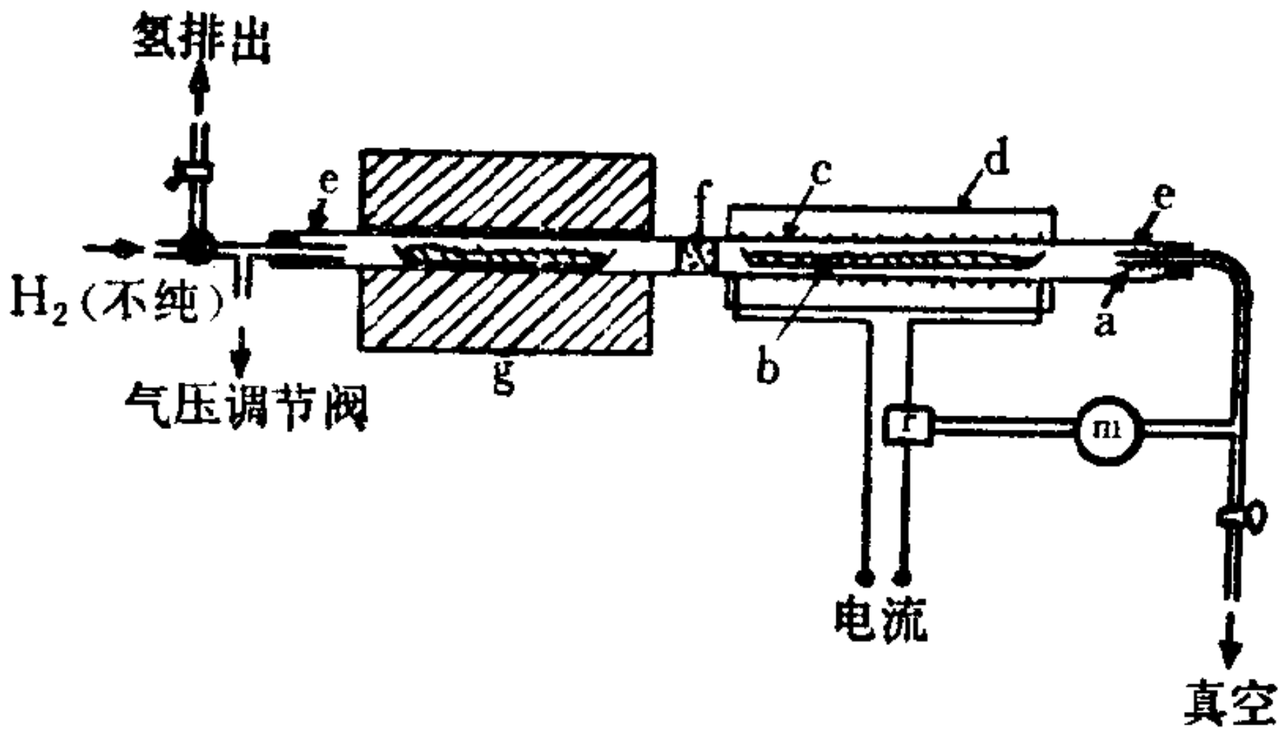


图 1-24　利用氢化钛的氢的提纯装置

管a（外径34毫米，内径30毫米，全长1500毫米）上缠绕650毫米加热用线圈c，再用薄石英片-水玻璃混合物将它固定起来，将钼制的

---

❶ 参见《新实验化学讲座》第一卷“基本操作Ⅱ”，p. 563以及K. Landecker, A. J. Gray, Rev. Sci. Instrum., 25, 1151(1954)所介绍的装置。

盘b放在加热部位。d为隔热用保温材料。m为开关，利用其对所发生的氢气流压力的敏感性，来控制加热的程度。此时，如果在一开始就准备好g部分，则在此可以直接进行氢化反应。把市售的普通纯度中等粒度的海绵钛装入钼制的盘内，于氢气流中在400℃干燥。接着将温度升至700℃以上，在氢气流中加热30分钟。然后，将装置充分抽成真空后，将生成的氢化钛加热至0.1个大气压。使开关m在这个压力下自行关闭。当温度迅速降低时则压力下降，因而氢气的体积也就减少（如果应用于在g部分进行氢化反应时，也是同样的。如果压力降到控制点以下，电流再次接通。即使是这种简单的开关控制装置，也可使压力波动控制在很小的范围内。放出所需要的氢气量以后，将钛再次在市售氢气中加热，然后将它冷却可以使氢化钛再生。用500克海绵钛，每次可以产生约100升纯氢。

实际合成的例子，参阅〔834〕等

性质 氢为无色、无味、无臭的气体。在高温下，还原作用特别显著。因此，将热的氢气通入浓硫酸时就会被 SO_2 所污染。氢的熔点为－259.14℃，沸点－252.9℃。临界温度－239.9℃，临界压力12.8个大气压。比重0.0700(－253℃)，标准状态下的氢一升重0.08987克。在水中的溶解度0℃时为0.02%(体积)，20℃时为0.018%(体积)，100℃时为0.016%(体积)(1个大气压)。爆炸极限下限为4.0%（体积)，上限为75%(体积)(在空气中)。

注意 氢与氧的摩尔比按2:1所组成的混合气为爆鸣气，发生极猛烈的爆炸，所以必须避免混入空气等。再者，当从钢瓶中喷出时，由于温度上升，在空气中有火源是危险的，所以操作时必须充分注意。

1.2 金 属 I

【19】 锂 (lithium) Li=6.941

市售的锂有试剂一级及默克公司的产品（包括锂丝)。市售锂通常制成固体，贮存在煤油中。

提纯方法〔81〕 用真空蒸馏法进行提纯。所用的蒸馏装置如图1-25所示，排气系统使用扩散泵（15～22升/秒)，在泵与蒸馏装置之间连

接一个捕集器。图中 f 表示钢铁、镍或铜制的冷却管（冷却管的下端经充分研磨过），r 表示一端封闭的石英管或瓷管（有磨口接头）。在其中，为防止石英管的腐蚀，装入铁制大坩埚。坩埚高度可达装置上段低温部分。往坩埚（壁厚 1 毫米、低碳钢制，预先在含有水分的氢气中灼烧）加金属锂，为了防止象氧化物、氮化物粉末那样的蒸馏残余物对蒸馏物的污染，在金属锂上铺上一层薄薄的钢纤维（纤维在事前充分脱脂，用与坩埚同样的方法，为了脱除磷及碳，在含有水分的氢气流中灼烧）。坩埚用小瓷片 P 垫起来，使之不与石英管的圆底接触。因此，即使温度急剧变化，石英管也不致破裂。冷却管通到磨口盖中心的玻璃管（10厘米）中，用油灰填缝以防漏气。冷却管的下端必须充分研磨，必须除净氧化物。再者，磨口部分用蛇管 w 冷却。

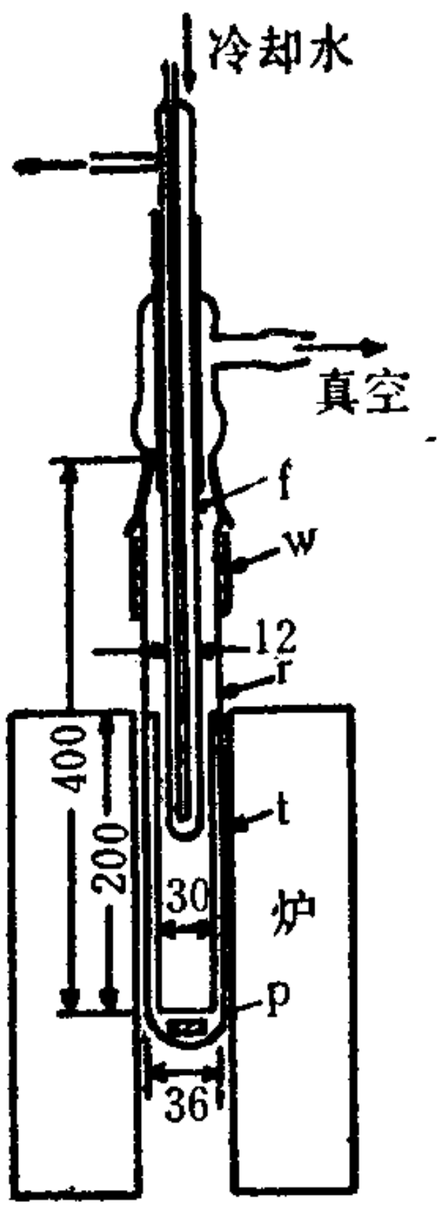


图 1-25　锂的蒸馏装置（图中单位为毫米）

首先，在最初为了除去挥发性比锂高的杂质，将锂的一部分在低温下长时间蒸馏，在冷却管上就可析出含挥发性杂质较多的锂。在此以后，将装置冷却并充满精制的氩气，与磨口盖子一起将冷却管换上新的。然后，抽成真空（$\leqq 10^{-3}$ 托❶），用比以前更高的温度进行正式蒸馏，即令是如此，为了分离不易挥发的杂质，也不能蒸馏到最后，所以有一部分锂未经蒸馏而残留下来。将装置充分冷却之后，充满氩气，打开磨口盖，用刮刀等从冷却管上将提纯的金属锂刮下来（以上操作最好在干燥箱中或甲苯中进行）。将这种蒸馏操作反复进行就可得到高纯度的锂。

如果需要更高纯度时，可以用热捕集法[82]、真空蒸馏法[82][83][84]、过滤法[82][83][84]等相互配合进行提纯。

性质　锂为银白色的软金属。比重0.534(20℃)。熔点180.54℃，

---

❶ 托，Torr，压力单位。——译注

沸点1317℃，室温时在干燥的空气中几乎不能被氧化。对水的反应也很慢，在碱金属中反应性最低。但是，与其它碱金属不同的是由于能与氮反应，所以气体介质应该使用氩或氦。在处理金属锂时，注意事项应与金属钠相同（参看〔20〕钠，但是，对锂来说，最好的灭火剂❶是干燥石墨粉）。

【20】 钠 (sodium)　　Na＝22.98977

市售的高纯度钠是特级试剂（纯度为99.93%以上），所含微量杂质为钙和钾，作为常用试剂完全可以满足需要。市售的钠以固体形式存放于石蜡、煤油或惰性气体中。

提纯方法〔85〕　可以利用真空蒸馏法提纯〔56〕。如图 1-26所示的装置（不含氧化钾的玻璃制）。排气系统用扩散泵（0.3升/秒），泵与蒸馏装置之间，接捕集器。将金属钠装入装置中时，以及取出装满蒸馏物的安瓿时，均应在氩气流中进行。所用的氩气应脱水（用干冰使水蒸汽凝结）及脱氧（用活性铜）。为了快速

蒸馏应注意以下各点：

（1）烧瓶A与烧瓶B，烧瓶B与安瓿之间的连接管应尽可能短，内径应大。

（2）为使蒸馏物迅速流出，连接管必须倾斜。

（3）为了防止蒸馏物液滴堵塞，安瓿上部的毛细管（图中C）内径必须在10毫米以上。

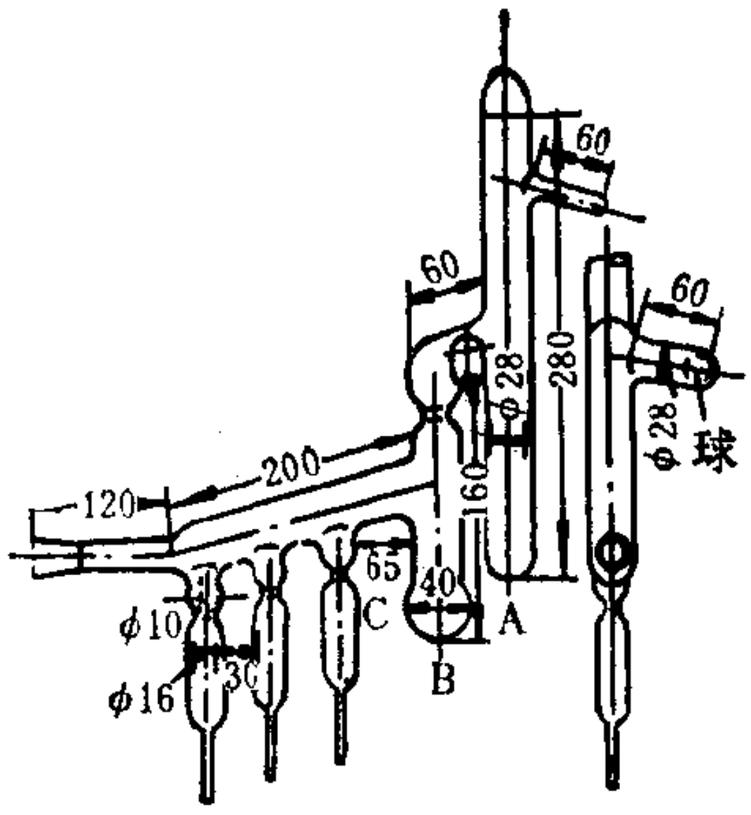


图 1-26　钠的蒸馏装置
（图中单位为毫米）

将金属钠装入装置之前，首先将装置抽成真空，并加热1～2小时使其干燥以后，充入脱水、脱氧后的氩气。然后，将烧瓶A的顶端截下，将预先在石油中除去了表面氧化物的金属钠装进去（以上操作最好在干燥箱中进行）。然后将前端的口熔封，将真空抽至10^{-5}～10^{-6}托，加热将钠蒸馏。由于将整个装置加热，

---

❶ 原文是消化剂。——译注

不要让最初的蒸馏物进入安瓿中。烧瓶A中的物质除残留一小部分残渣外，其余均向烧瓶B 中析出的话，用球（参看图）将烧瓶A封住，而使烧瓶B内的物质蒸馏，并析出于安瓿中。温度调节到在倾斜的连接管中金属钠一滴一滴地流动的程度。当蒸馏完毕，冷却后往装置内充填氩气，将安瓿熔融切断。

虽可按上述方法提纯，但除此以外还有类似的装置的提案[87]。如果需要更高纯度的钠时，可以采用冷捕集法[88、89]、热捕集法[88,89]、真空蒸馏法[88][90][91]、过滤法等[88][91]方法相互配合进行提纯。

性质 钠为极活泼的银白色、无臭金属。比重0.97(20℃)，0.93(98℃)，熔点97.83℃，沸点882℃。与空气接触即被氧化，从银白色变为灰色。还有，与水激烈反应而产生氢气，氢气与空气混合就会形成爆炸性的混合气，由于反应热而起火爆炸。因为金属钠的反应性很强，因此，在操作时，必须充分注意。

注意 处理固体钠的注意事项如下：

（1）绝对不能与水接触，不能在湿度大的场所处理钠。

（2）处理金属钠时，必须戴防护眼镜、手套、安全帽等防护用品。

（3）在室温时，固体金属钠的硬度同干酪差不多，很容易地用刀切断。此时，将精制矿物油涂抹在刀子及金属钠上面，可以防止在切断面生成氧化物。

（4）为了除去氧化物，最好使用溶有10～20%的异丙醇的煤油溶液。

（5）金属钠如是碎片，反应性就显著增大，所以必须特别注意。

（6）工具应该用干燥碳酸钠擦干，必须完全脱水。

（7）为使钠不被空气接触氧化，最好在预先脱水精制的惰性气体中于干燥室内操作。

（8）如用挥发性有机溶剂必须除去涂在钠表面的石蜡及煤油时，最好预先将金属钠碎片加到有机溶剂中充分脱水之后再用。

（9）不得使用水、四氯化碳、泡沫、二氧化碳、氯溴甲烷、碳

酸氢钠、碳酸氢钾作为灭火剂。而应使用干燥氯化钠粉末、干燥石墨粉、碳酸钠干粉、碳酸钙干粉、干砂等灭火。

另外，在实验室中保存钠时，用石蜡及煤油浸渍并放入密闭的玻璃容器中。再放到带有盖子的金属容器内贮存，必须与其它药品隔开。再者，在处理切下的碎屑及废钠时，如量小溶于乙醇溶液即可；量大则可在铁皿上燃烧❶，冷却后徐徐溶于水中，就可以用很短时间，简单而安全地处理。更详细的处理方法可参看有关文献[92][93][94]。

【21】 钾（potassium） K＝39.098

市售钾有一级试剂及默克公司制品。市售钾通常以固体形态贮存于石油或惰性气体中。

提纯方法[95] 用真空蒸馏法进行提纯[96]。使用派热克斯玻璃制的装置，有关蒸馏装置的构造及操作与钠的提纯方法相同(参阅〔20〕钠，除上述装置外，还有人提出了其它类似装置[97]。需要更高纯度的钾时，可以采用冷捕集法[94]、热捕集法[94]、真空蒸馏法[94][98]、过滤法等方法互相配合进行提纯。

性质 钾为极活泼的银白色的软金属（比钠稍硬）。比重0.875(20℃)。熔点63.65℃，沸点774℃。性质与钠非常相似，但较钠的反应性更强，与空气接触，就迅速被氧化而失去光泽，有时也着火。处理固体钾时的注意事项与钠大体相同，由于与水的反应性比钠更强，所以更应注意（参阅〔20〕）。但是，对钠最合适的灭火剂石墨粉对钾并不适合。另一方面，钾与空气中的氧反应生成的超氧化物，混有有机物时，可能发生爆炸性反应，必须充分注意。

【22】 铷（rubidium） Rb＝85.4678

市售的高纯度铷有特级试剂（纯度99.99%），这种产品作为通用试剂已足够。市售品都是贮存在石油、石蜡油中。

提纯方法[85] 可以利用蒸馏法进行提纯[87]。装置及操作与铯相同（参阅〔23〕铯）。需要更高纯度的铷时，可以用热捕集法[82]、真空

---

❶ 因为在$2Na+O_2\longrightarrow Na_2O_2$ $2Na_2O_2+2H_2O\longrightarrow 4NaOH+O_2$燃烧时产生的烟雾是有害的，所以应注意切勿吸入及接触皮肤。

蒸馏法[82]、过滤法[82]等互相配合进行提纯。

性质 铷为极活泼的银白色软金属。比重 1.5218 (18℃)。熔点38.980℃，沸点688℃。性质与钾极为相似，但比钾的反应性更强(碱金属中仅次于铯，最活泼)，与空气接触就着火。处理铷时的注意事项大体与钠相同，由于与水的反应性远比钠强,所以更应注意。但是，作为灭火剂的石墨干粉及干砂对铷并不适用。再者，铷与空气中的氧反应则生成超氧化物，如混有有机物等，就产生爆炸性的反应，所以必须十分注意。

【23】 **铯**（caesium） Cs=132.9054

市售的铯有一级试剂（纯度为99.9%），保存在真空袋中。

提纯方法[85] 可以用真空蒸馏法进行提纯。使用如图 1-27 所示的玻璃制蒸馏装置，真空泵与蒸馏装置之间加捕集器E。但是，图中

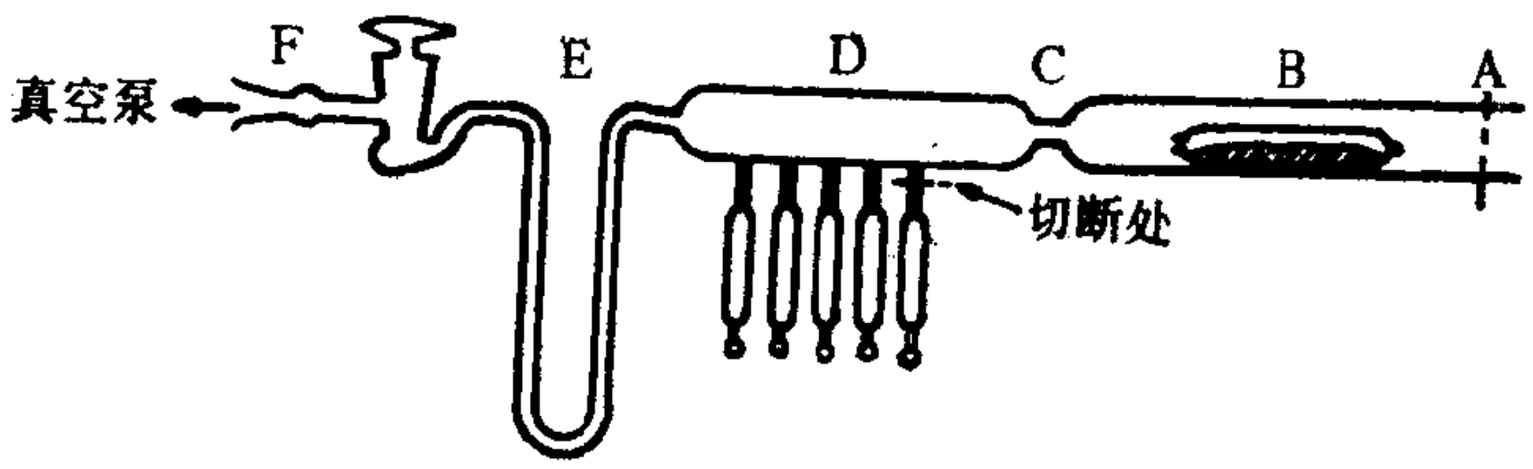


图 1-27 铯的蒸馏装置

的管B略向下斜。又，安瓿实际上熔接在与书面垂直的平面内（在蒸馏初期，安瓿保持水平，在一定的时间以后，再将蒸馏出来的铯灌满安瓿)。首先，用扩散泵将装置抽成真空（这时A处要封住)。将整个装置从A至E加热到400～450℃，使之干燥数小时。然后将提纯的氩气充满整个装置。切开A处，将装有带着挥发油的金属铯（预先除去表面氧化物，用挥发油洗涤后的铯）的容器送入管B中。待挥发油蒸发后，将管B再次封住，把装置抽成真空（$\leqq 10^{-4}$ 托)，用电炉在C附近进行加热，使铯在管D蒸馏析出。靠装置旋转，使熔融的铯从管D流到安瓿中。冷却后，装置充满氩气，将安瓿熔融切断。如果必须蒸馏数次时，可将数根管B同时焊接在装置上。以述方法虽可进行提纯，但如需更高纯度的铯时，可以采用热捕集法[82]、真空蒸馏法[82]、

过滤法[82]相互配合进行提纯。

性质 铯为极活泼的银白色的软金属。比重1.8920（18℃）。熔点28.592℃，沸点690℃。性质与钾很近似，但比钾的反应性更强(碱金属中最活泼者)，与空气一接触就着火。处理铯时的注意事项与钠大致相同，但与水的反应性比钠大得多，所以必须更加注意（参阅〔20〕钠)。但是，作为灭火剂的石墨干粉及干砂对铯不适用。再者，铯与空气中的氧反应则生成超氧化物，当混有有机物时，就产生爆炸性的反应，因此必须充分注意。

【24】 铍（beryllium） Be＝9.01218

市场出售的有金属铍。工业的主要原料为绿柱石（beryl)。$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ 或硅铍石（bertrandite）$4BeO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$。首先将这些矿石用氟化物或硫酸等处理，使其分解并抽提，制成氧化铍或氢氧化铍。继续用NH_4HF_2制成氟的络合物 $(NH_4)_2BeF_4$ 之后，再用镁还原为金属铍；或者，与氯反应生成氯化铍，然后再电解还原为金属铍。

提纯时，采用真空熔融或蒸馏等方法。市售铍的纯度；普通粉末状者为99.4～99.8%，块状者为99.40%。

性质 铍为灰黑色金属。熔点1278℃，沸点2970℃。比重1.85。在空气中铍的表面生成一层透明致密的氧化膜，非常稳定，如研磨，就会呈现镜子般的光泽而不消失。在盐酸、硫酸中激烈地溶解，更强烈地溶于浓硝酸，在纯水中，直到250～300℃时还显出耐腐蚀性。x射线的透过率很高，所以用于x射线发生装置的透射窗，由于吸收热中子的截面积大，所以常用作原子反应堆材料。最近，作为轻质构件材料而用于导弹运载火箭及双子星座宇宙飞船的外壳，另外，可与其他铜合金等制成各种合金，用途广泛。金属铍及其化合物毒性强，操作时必须注意。

【25】 镁（magnesium） Mg＝24.305

镁坯一般浇铸成块状（锭）在市面出售，其纯度在99.8%以上。日本工业规格JIS所规定的成分及规格如表1-6所示，作为一般用途，这种纯度完全可以满足。

表 1-6　镁坯的规格JIS H 2150

成分	Al	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Zn	Mg
第一种	<0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.01	<0.001	<0.05	>99.90
第二种	<0.05	<0.10	<0.05	<0.02	<0.05	<0.001	<0.05	>99.80

镁的工业制法[99]有电解法及热还原法。电解法是将氯化镁$MgCl_2$熔融电解。这种方法必需的氯化镁（无水物）可由氧化镁（镁氧粉）氯化制得，或者将氯化镁水溶液脱水干燥制得。电解法的工艺过程虽相当复杂，但适合于大规模生产。相对来说，热还原法适合于小规模生产。热还原法[100]是将白云石的烧结矿用硅在高温下还原蒸馏，所以工艺过程比较简单。所得到的镁坯的纯度一般较电解法高。

制法　用烧结白云石矿制备

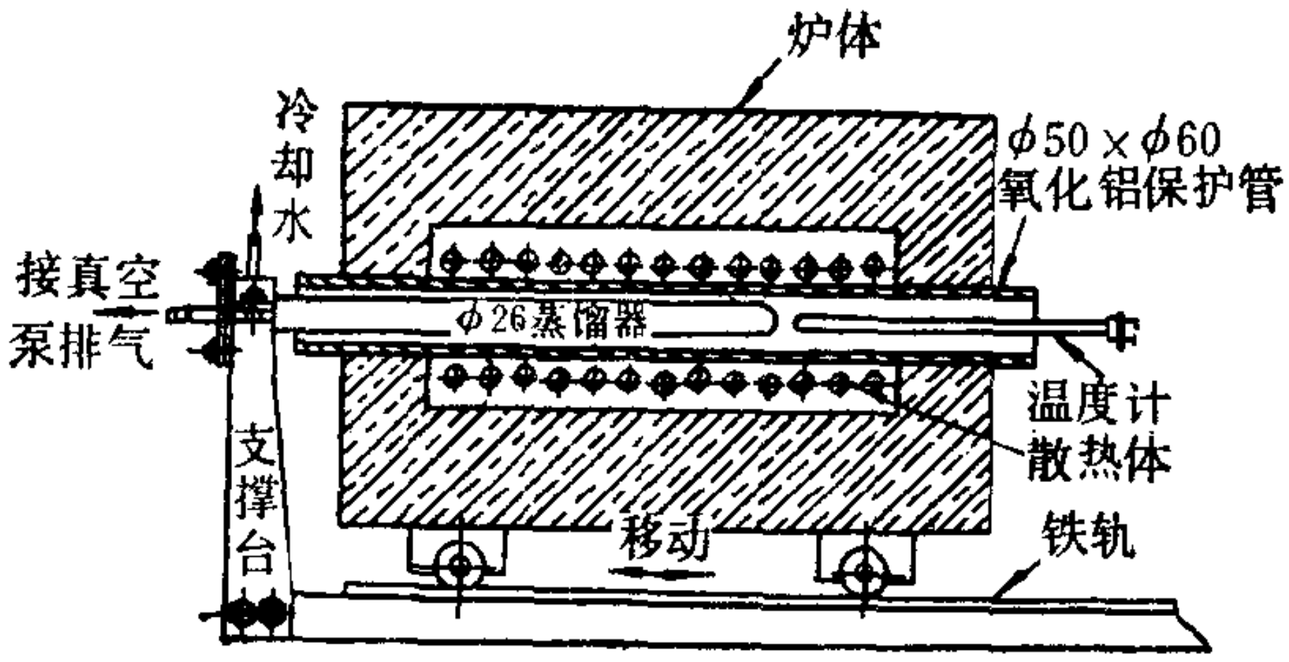


图 1-28　小型镁还原炉

将烧结白云石矿$CaO \cdot MgO$用硅（纯度95%以上）还原

$$2MgO + 2CaO + Si \longrightarrow 2CaO \cdot SiO_2 + 2Mg$$

所用装置如图1-28所示。蒸馏器为一端开口的钢瓶形容器，按水平方向固定在支撑台上。从外侧加热蒸馏器的电炉可以左右移动，并且容易加热及冷却。蒸馏器置于炉中的部分，由25%Cr—20%Ni，28%Cr—15%Ni等耐热合金钢制成。蒸馏器盖上的排气孔与真空泵连接，可以将反应系统迅速抽成10^{-3}毫米汞柱的真空。图1-28所示的小型蒸馏器的尺寸为26(内径)×520(全长)毫米，排气系统由排气速度为60升/秒的油扩散泵和排气速度为60升/分的旋转泵组成。蒸馏器的颈部

用水冷却，内部装有冷凝套管，套管的温度必须保持在正适合镁蒸气冷凝的300～500℃的范围内。为此，加热炉及隔热体的相应位置及冷却水量应充分考虑。

烧结白云石矿和硅用球磨机粉碎（粒度小于150目的分别为50%及80%）后，按2MgO:Si的摩尔比配料。这些配料用手动油压机以大于2吨/厘米^{2}的压力压缩成圆柱状团矿。将这些团矿装入蒸馏器，依次装入隔热体、冷凝器。盖好盖子，开始排气的同时加热蒸馏器。当温度上升时，在900℃保持一段时间，再将气体排出，当真空度确已达到10^{-2}～10^{-3}毫米汞柱以后，进一步升高温度进行还原反应。反应大约从1000℃时开始，为了加大反应速度，只要蒸馏器材质容许，可尽量提高温度，以1150～1200℃为还原温度。在还原温度下，按规定保持一段时间后，取下炉体，卸掉真空，揭开盖子，取出冷凝器。如果冷凝器的温度适宜、真空度良好，镁就在套管中集中凝集，取出时无着火的危险，可以安全操作。从套管剥离得到的镁是美丽的结晶型聚集物，纯度高。原料所含的杂质元素一部分转移到镁沉积物中，如锌、钠、钾等蒸气压高的元素分布在冷凝器的低温部分；如铜、锰等蒸气压低的元素多分布在高温部分。将所得到的沉积物熔铸为镁锭时，其纯度通常在99.95%以上。

实验用φ26×520毫米的蒸馏器如图1-29所示，一次加入10个直径为18毫米的团矿（总重约70～80克），在1200℃还原时，镁锭的收量：当还原时间为30分钟时为10～12克（镁收率为70%），还原时间为90分钟时为13～15克（镁收率为85%）。利用直径为26毫米的蒸馏

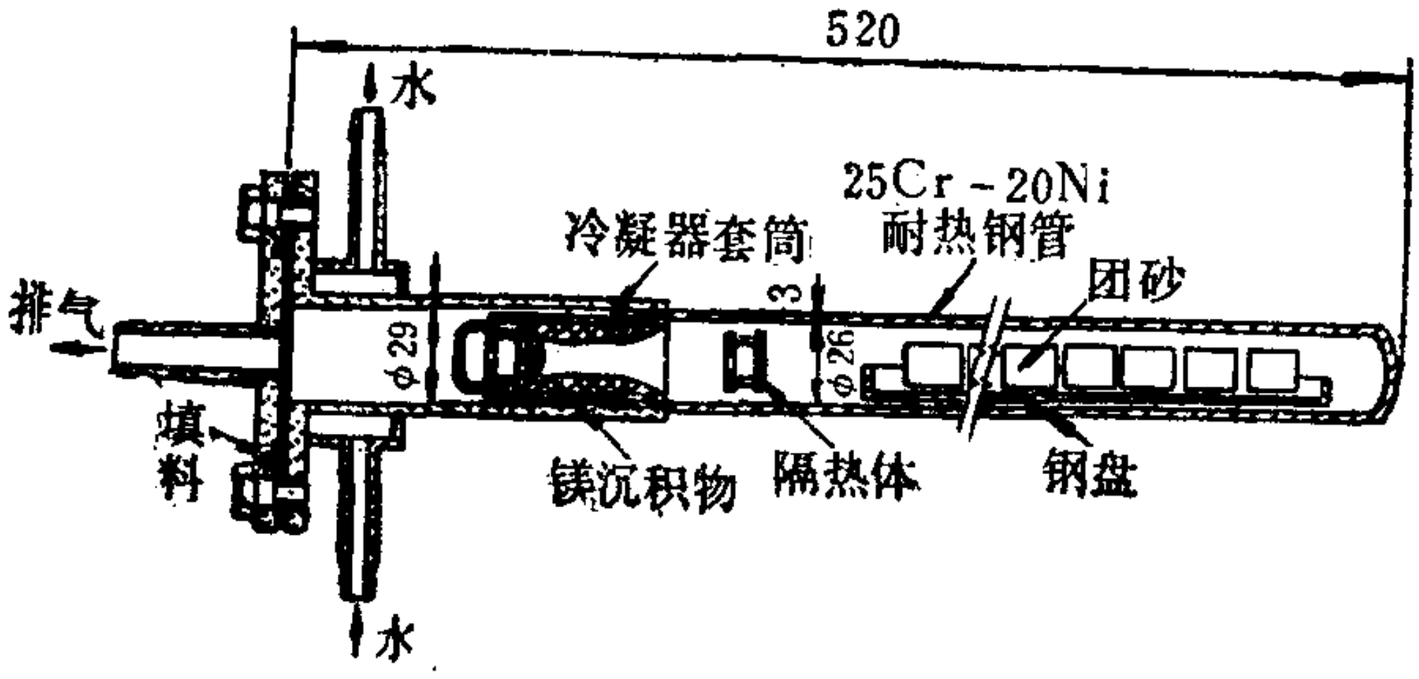


图 1-29　小型蒸馏器的详图（内径26毫米）

器时镁的收率与还原时间的关系如图1-30所示。将蒸馏器做成直径100×916毫米时，一次可装入2.5公斤直径为30毫米的团矿，在1200℃下还原蒸馏2.5小时，大约可得400克镁锭（镁收率约为70%）。

性质 镁的外观与铝极为相似，是一种银白色金属。比重1.74，是实用金属中最轻的，在干燥空气中并不丧失光泽，但在潮湿空气中就生成灰色氧化膜。块状在常温下稳定，但粉末及碎屑有着火的危险，所以处理时应加注意。在高温时，即使是块状也容易燃烧，所以

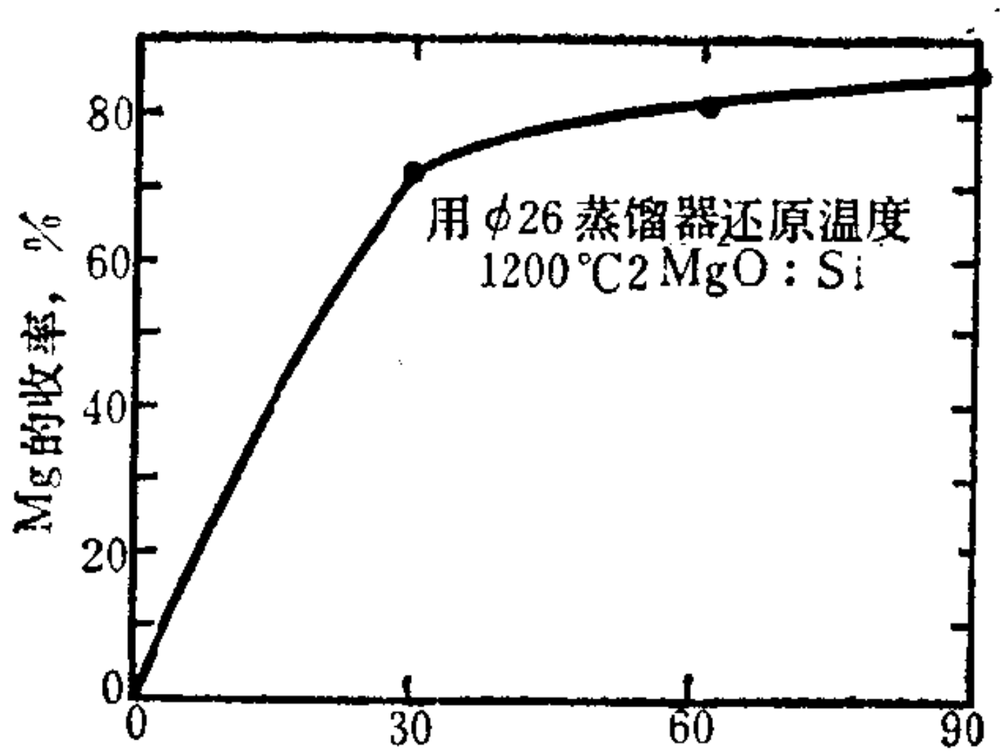


图 1-30 镁的还原曲线

处理时应更加注意。在高温时，即使是块状也容易氧化燃烧，所以应该在二氧化硫或六氟化硫气氛的保护下进行热处理等操作。镁的熔点为 651℃，沸点为 1100℃。大气中的熔融作业可在钢坩埚中用助熔剂进行。助熔剂[101]为氯化镁、氯化钾等盐类混合物，既可以防止燃烧，同时利用其精炼作用又可以从熔融液中沉淀除去氧化物及氮化物等杂质。将熔融液浇铸时，可用前面所述的硫系气体加以保护。

【26】 钙（Calcium） Ca＝40.08

钙的制法[102,103]有电解法及热还原法。电解法是用氯化钙 $CaCl_2$ 的熔盐电解。电解操作过程中，将阴极缓慢向上提拉的同时，使在阴极下端析出的钙逐渐增长。这是一种困难的操作。并且所得到的钙含氯化物、氧化物及氮化物的量也很高、纯度约为90%。相对来说，由于热还原法是将氧化钙用铝在高温下进行还原蒸馏，可以得到结晶状

的钙。纯度较高（99%），且工艺过程也比较简单，所以近年来几乎都采用这种方法。

制法 氧化钙与铝的反应，按下式生成钙蒸气及氧化铝

$$3CaO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Ca$$

实际的反应不是单纯的Al_2O_3而是生成如 $CaO\cdot Al_2O_3$、$2CaO\cdot Al_2O_3$、$3CaO\cdot Al_2O_3$ 等各种铝酸钙。如果还原温度、真空度等反应条件与制镁时相同，反应速度就相当慢。

将碳酸钙焙烧放出二氧化碳，用生成的氧化钙作为制钙的原料。在原料中希望尽可能不含有氧化镁，这是由于镁优先被还原而降低了钙的反应率的缘故。所以氧化钙中含MgO 最好控制在0.5%以下。作为还原剂的铝，最好是薄片或小颗粒状（－20 目左右），细微的粉末不好。制造团矿及还原工艺过程均以制镁的工艺为准（参看〔26〕镁）。在加铝制团矿时，较加硅制镁团矿的场合所用的压力低，故操作很容易进行。镁的小型还原装置（图1-28、1-29）可以照样用于钙的还原。但是，由于钙的凝结温度范围比镁高得多，所以应将蒸馏器放入电炉的更深处，冷却器内的温度稳定在450～700℃的范围内。作者用直径为26毫米的蒸馏器，配料比为3CaO:2Al或2CaO:Al的原料，一次投料70克（10个直径为18毫米的团矿）进行了还原蒸馏。在温度上升过程中，在 900 ℃时将吸附的气体逐出后，在1200℃的还原温度下保持一定时间。放冷后，取出凝结着钙的冷凝套管，称量所制得的沉积物。当配料比为3CaO:Al的情况下，还原时间用 1 小时，约可得12克沉淀物，其它条件相同而还原时间为 3 小时，约可得20克沉淀物，用 7 小时约可得 24 克。利用直径26毫米的蒸馏器时，钙的收率与还原时间的关系如图1-31所示。该图指出：CaO/Al的摩尔比为3/2比 2/1 时的收率稍稍要

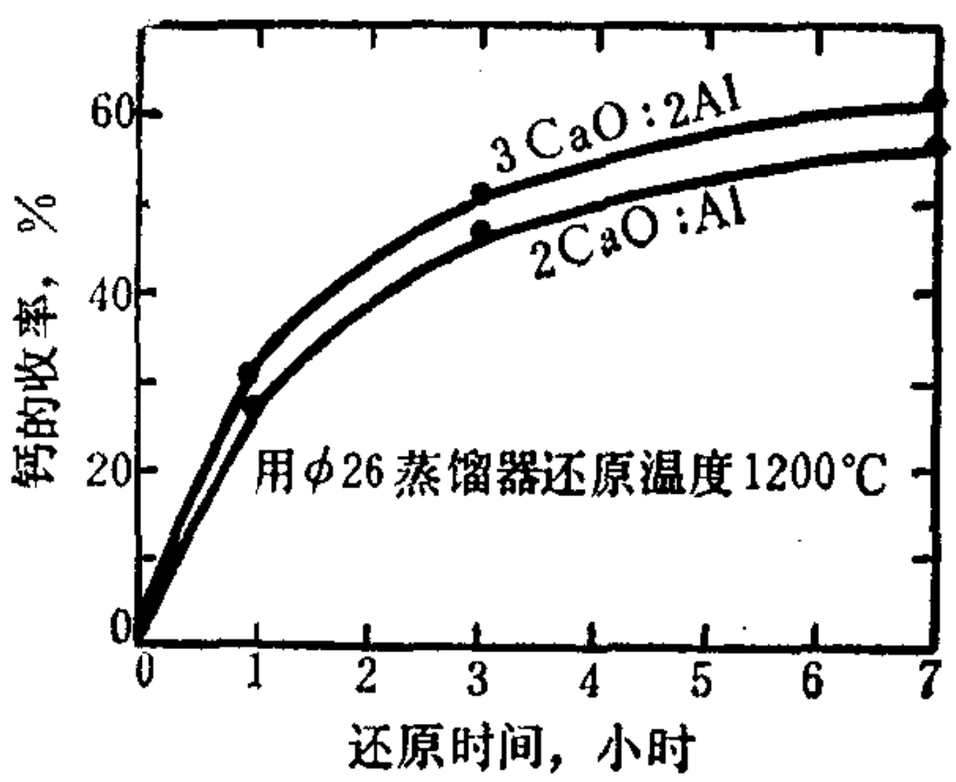


图 1-31 钙的还原曲线

高些。如果与镁用硅还原相比，可知反应速度及收率均非常低。又当用直径为100毫米的蒸馏器时，还原时间为6小时，对2公斤团矿（直径30毫米）可得约400克沉积物（收率40%）。结晶钙的纯度约为99%，杂质通常以镁为最多，其次是铝、氧、氮等。将含有大量氧化物及氮化物的钙，在850～900℃的温度下，可经真空蒸馏进行提纯。

性质 钙为比镁轻的银白色金属。硬度较镁软，比铅硬。钙的熔点为851℃，沸点1487℃。比重1.55。活性强，即使在常温下也能与大气中的水分反应。因此，必须在真空或充满氩气的密闭容器中保存。在大气中熔融铸锭时，由于没有有效的助熔剂，所以是非常困难的。熔融可在氩气氛中进行。

【27】 锶（strontium） Sr=87.62

制法[104]锶可用铝热还原氧化锶而制得。其反应可用下式表示：

$$3SrO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Sr$$

反应生成物应该为锶及氧化铝，但实际反应中，生成的不是单纯的Al_2O_3，而是生成$nSrO \cdot Al_2O_3$形式的铝酸锶。

氧化锶可由硝酸锶热分解而制得

$$Sr(NO_3)_2 \longrightarrow SrO + N_2O_5$$

当将硝酸锶放入坩埚中加热时，熔融后开始分解，最后固化，故再将温度升至900℃以上，就可能完全分解。得到的氧化物中，还有一些气体残留下来，所以还要放入耐热钢制蒸馏器中进行真空脱气处理。处理温度为900℃，真空度最终应为10^{-2}毫米汞柱。氧化锶的活性很强，因为可以迅速吸收大气中的水分及二氧化碳，所以保管时应注意。

可使用铝的细粒（－20目）作为还原剂。配料比可按上述反应式采用3SrO:2Al的比例。团矿可用手动油压压缩机压缩成型。还原装置可以原封不动地使用制镁时所用的装置(参阅〔25〕镁)。但是，由于锶的凝结温度范围为400～650℃比镁高，此点应该注意。再者，由于锶沉积物粘附在冷凝管上很难取下，所以可以按图1-32所示，将薄铁板制内筒按蒸馏器整个长度放入，可以得到较好的结果。先将蒸馏器的温度降至500℃以下，再将内筒取出切开后剥离沉积物。用直径

26毫米蒸馏器（图1-29），在1150℃进行的还原实验中，100克（10个直径为18毫米的团矿）试样得到的沉积物量，1小时约为45克、3小时约为52克。此时锶的收率与还原时间的关系如图1-33所示。图1-32为使用直径100毫米蒸馏器的实例，对2.3公斤试样（直线60毫米的团矿），1150℃，用12小时进行还原，可得沉积物1.12公斤(收率70%)。锶沉积物的纯度约为99%。

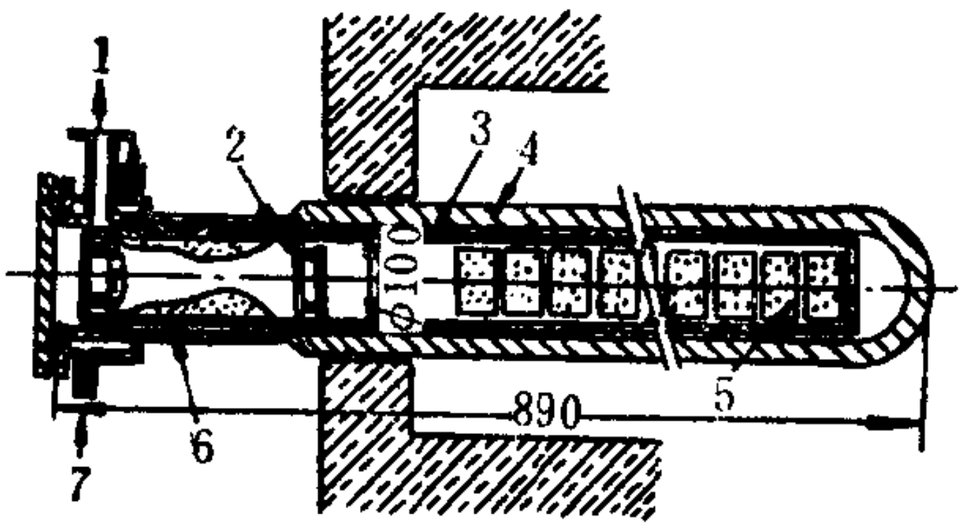


图 1-32 直径100毫米的锶（钡）蒸馏器

1—去真空系统；2—隔热体；3—内筒；4—耐热钢蒸馏器(28Cr-15Ni)；5—团矿；6—Sr(Ba)沉积物；7—冷却水

性质 锶为银白色的软金属。熔点774℃，沸点1364℃。比重2.5。化学性质居于钙与钡之间，因为活泼性强，所以必须封入充满石油或氩气的容器中保存。

【28】 钡 (barium) Ba=137.34

制法[103,105] 钡与锶一样，可将氧化钡用铝还原而制得。还原反应可以下式表示：

$$3BaO + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3Ba$$

实际的反应生成物为 $nBaO \cdot Al_2O_3$ 形式的各种铝酸钡。

氧化钡可由硝酸钡分解制得，其实验操作与锶的场合完全相同（参阅〔27〕锶）。

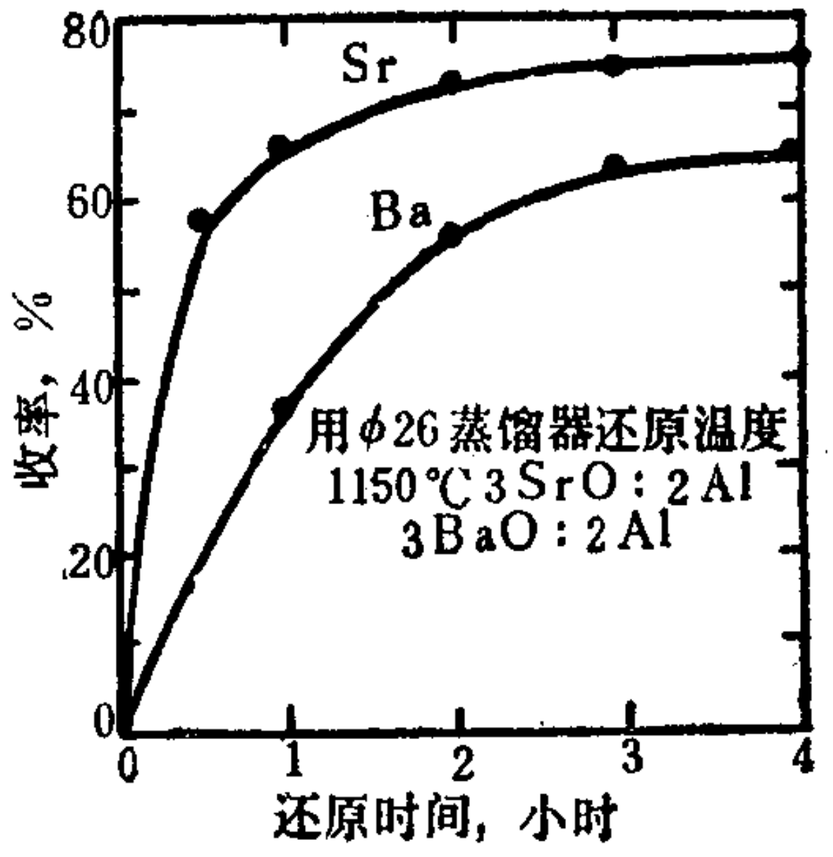


图 1-33 锶（钡）的还原曲线

$$Ba(NO_3)_2 \longrightarrow BaO + N_2O_5$$

还原剂可用铝的细粒，配料比可按上式3BaO:2Al进行。制造团矿、还原装置及实验操作与锶的场合完全相同。但是，冷凝器的温度范围为500～700℃，较锶略高。在用直径26毫米的蒸馏器（图1-29），于1150℃进行的实验中，对100克试样（直径18毫米团矿）所得到的沉积物的量，2小时为41克，4小时为50克（此时钡的收率与还原时

间的关系，示于图1-33)。再有，在用直径100毫米蒸馏器（图1-32)的实验中，对于2.5公斤（直径60毫米团矿）的试 样，1150℃，用 12小时还原蒸馏，可得1.2公斤沉积物（收率62%)。所制得钡的纯度约为99%，主要的杂质为锶、钙、铝。

性质 钡为银白色，类似铅的软金属，熔点717℃，沸点1638℃。比重3.5。化学活性非常强，在常温下很容易与水反应。因为也与氧、氮、二氧化碳反应，所以可保存在煤油及苯中，或浸没在液体石蜡中或封入充满氩气的容器中保存。

【29】 **铝**（aluminium） Al=26.98154

铝的工业制法，是根据拜耳法❶，从以氧化铝水合物为主要成分的铝矾土制造氧化铝，进一步电解氧化铝的熔盐为中心。

将铝矾土在加压罐中用氢氧化钠水溶液处理，使氧化铝成为可溶性偏铝酸钠，然后抽提，残余物为氧化铁、二氧化硅（硅石)、氧化钛（Ⅳ)(二氧化钛）等杂质。

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + 4H_2O$$

将透明的偏铝酸钠滤液稀释冷却时，偏铝酸钠就被水解成为偏铝酸钠水合物而析出。一般情况下，可以三水合物作为晶种添加进去以促进反应。

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH$$

将析出的氧化铝水合物从母液中滤出，煅烧为非水合物。

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

然后利用所谓荷尔制铝法，用氧化铝-氟化物的混合物熔盐电解制铝。通常所用的电解浴是以冰晶石$3NaF \cdot AlF_3$为主要成分并添加萤石CaF_2等。在这种电解浴中使氧化铝熔融，并在 960～980℃下进行电解。

市售铝的日本工业标准JIS及化学成分[106]见表1-7。

用通常的电解法制造纯度在99.9%以上的高纯度铝是困难的。在工业方面铝的精炼是采用所谓三层式电解法。阳极为粗铝与铜的合

---

❶ 即拜耳炼铝法(Bayer's Process)。——译注

表 1-7 化学成分(%)

种　类	分析元素			控制元素	分析元素及控制元素合计	Al
	Si	Fe	Cu	Ti、Mn 分别为		
特1类	<0.05	<0.07	<0.01	<0.01	<0.10	>99.90
特2类	<0.08	<0.12	<0.01	<0.01	<0.15	>99.85
1　类	<0.15	<0.20	<0.01	<0.02	<0.30	>99.70
2　类	<0.25	<0.40	<0.02	<0.02	<0.50	>99.50
3　类	<0.50	<0.80	<0.02	<0.03	<1.00	>99.00

金，阴极用是高纯铝，在含有铝离子的电解浴中进行电解时，在阴极就可析出99.99%以上的高纯铝。具有代表性的电解浴组成为：$BaCl_2$ 60%、NaF17%、$AlF_3$23% 或 $AlF_3$48%、NaF18%、$BaF_2$18%、CaF_2 16%，电解温度约为 750℃。用这样三层式电解法所制得的精炼铝符合日本工业标准JIS[107]，其化学成分如表1-8所示。

表 1-8 精炼铝的化学成分(%)

种　类	Si	Fe	Cu	Al
特种	<0.002	<0.002	<0.002	>99.995
1类	<0.005	<0.005	<0.005	>99.990
2类	<0.020	<0.020	<0.010	>99.950

性质 铝为银白色金属（面心立方体）。熔点660.4℃，沸点2467℃，比重2.70（20℃）。为电、热的良导体。

【30】 镓（gallium） Ga=69.72

镓在每吨地壳中约占15克，这个数值与铅和钼近似，但尚未发现以镓为主成分的矿石，现在制造镓均是以(1)锌矿；(2)铝矾土；(3)煤烟尘等为原料。

以锌矿为原料时。将焙烧的锌矿用硫酸浸取，取其抽提溶液中和洗涤时生成的铁沉淀物（约含0.07%镓）作为原料，将此沉淀物用氢氧化钠水溶液浸取，使铝及镓溶解。将其中和生成氧化物，再加入盐酸就成为三氯化镓$GaCl_3$水溶液，用乙醚抽提法进行提纯以后，就成为氢氧化镓，将其溶于氢氧化钠水溶液，再进行电解。

以铝矾土为原料时，从偏铝酸钠 $NaAlO_2$ 溶液中回收镓，如果溶液中镓的浓度低或杂质多，可使镓与铝的氢氧化物共沉淀，将此共沉物溶于氢氧化钠水溶液，然后电解。如果溶液中镓浓度高，可以采用直接电解的方法。

以煤烟尘为原料时，向含镓约0.25%的烟灰中加入碳酸钠、氧化铜及碳，放在反射炉中熔炼。向三氯化铁$FeCl_3$溶液中加入该熔炼物，再通入氯气使镓溶解生成三氯化镓$GaCl_3$溶液，用乙醚抽提法提纯后，就成为氢氧化镓，再溶于氢氧化钠水溶液中，然后电解。

用上述方法得到的镓纯度为99～99.9%。

将这种镓用电解法、减压蒸馏法、分步结晶法、区域熔融法等进一步提纯，就成为高纯度镓。

日本产的镓纯度达到了七个9，其中的杂质为 Si<0.06ppm、Mg<0.03ppm、Al<0.03ppm、Ca<0.10ppm，其它如 Be、B、C、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sr、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Ba、Ta、W、Au、Hg、Tl、Pb、Bi 等均检查不出来。

性质 镓为灰白色软金属（斜方晶系）。密度 5.908 克/厘米^3(20℃)，熔点 29.76℃，沸点约 2403℃，可溶于酸、碱水溶液。高压下蒸气压很小，固化时有膨胀的特点。

【31】 铟 （*indium*） In=114.82

现在尚未发现以铟为主要成分的矿石。由于铟含于闪锌矿一类的锌矿石中，所以在炼锌工业中，将在抽提锌时的铁沉淀物与铅精矿一同用铅熔矿炉处理，从制粗铅时的浮渣（含铟2.5～3.0%）制铟。

把石灰石、焦炭与上述浮渣混合，用电炉处理，制成含 Pb80%、Sn10%、Sb4.5%、In4～5%的阳极，以氟硅酸为电解液电解时的阳极泥含铟约 33%，在阳极泥中加入浓硫酸，在约 300℃时进行氧化、焙烧，再用水抽提，在除去铜及其它杂质以后，加锌或铝将铟置换沉淀出来。将沉淀出来的铟（海绵状）在氢氧化钠的覆盖下进行熔融，可以得到大约99.5%的铟。

用电解精炼这种粗铟就可以得到99.9%以上的产品，进一步电解

可以得到99.999%的铟。由于这种电解精炼法不能除去镉，所以事前必须进行高温熔融，使镉挥发掉。电解精炼的条件为：电解液组成，铟为40～65克/升、NaCl90～100克/升；pH为 2.0～2.2；温 度 40℃以下；电流密度1.1～2.2安培/分米^2。

市售铟的质量如表 1-9 所示，用区域熔融可以制得更高的纯品。

表 1-9 铟的质量(ppm)

In%	Pb	Cd	Cu	Fe	As	Sb	Tl	Sn	Ni
99.999	<1	—	<0.5	<0.5	—	—	—	—	—
99.999	0.5	1～2	0.5	<1	检测不出	检测不出	<0.5	—	—
99.999	<1	<1	<1	n.d	—	—	—	—	—
99.999	<1	—	<1	—	—	—	<1	<1	—
99.999	1	2	1	—	—	—	1	1	2

性质 铟为带浅蓝色的银白色金属（正方晶系）。密度7.28克/厘米^3（20℃）。熔点约为156.6℃，沸点2013±10℃。

【32】 铊（thallium） Tl=204.37

铊矿石作为工业上制造铊的原料的。还有，很早有用铜转炉烟灰、制造硫酸时的铅室泥、烟灰作为原料来制造的。

以铜转炉烟灰为原料时，用硫酸抽提烟灰生成硫酸铊，再用锌粉制成海绵状的约含38%的铊，再次用硫酸溶解，加入碳酸钠生成碳酸铊，向其中加入硫酸所制得的溶液，再用锌处理，这样就可得到纯级为99%的铊。向这种99%铊中加入氰化钾，用电炉熔融处理，就可得到纯度为99.9%以上的铊。

以铅室泥作为原料时，用热水将铅室泥抽提后，加盐酸使之生成氯化铊，用热硫酸分解氯化铊使之生成硫酸氢铊，再将硫酸氢铊溶于水中，用硫化氢除去杂质，再在这样制得的硫酸铊溶液中加入锌粉，就可制得铊。

性质 铊为银白色金属（六方紧密堆积晶系）。密度 11.85 克/厘米^3（20℃）。熔点约303℃，沸点约1666℃。

【33】 锡（tin） Sn=118.69

锡矿石中最重要者为锡石 SnO_2，纯锡石约含 78%的锡。在这 种

锡中，砂锡的品位高，但在所谓的山锡中含锡40～60%。这些矿石中还含有钨、铜、铅、铁、铋、砷、锑及硫。

锡的炼制过程有以下三步：(1) 用焙烧、抽提等方法除去矿石 中杂质；(2)在控制所得到精矿中的杂质的还原条件下，使锡还原 成 为粗锡；(3)将粗锡提纯，则得精锡。

从杂质少的砂锡炼制的粗锡，利用溶解分离法提纯可以得到符合日本工业标准 JIS 的锡[108]；但是利用山锡炼制得到的粗锡，可以 采用电解精炼法使之提纯，这时的精炼条件如表1-10所示。

表 1-10 电解精炼锡的主要条件(ppm)

电解液组成，克/升			电解液温度 ℃	槽 电 压 伏	电流密度 安培/分米²	电流效率 %
Sn	H_2SiF_6	H_2SO_4				
30	20～30	30～50	30	0.15	0.5 (DK)	—
20～30	35～40	40～45	30	—	0.7 (DK)	—
20～30	35～40	40～45	33～35	—	—	—
20～30	35～40	40～45	30	0.2～0.28	0.5～0.7(DK)	90～94

注：DK为阴极电流密度。

市售的锡日本工业标准JIS及其化学成分如表1-11 所示。这种规

表 1-11 锡锭的规格

种 类	化 学 成 分， %					
	Sn	Pb	Sb	As	Cu	Fe
1类A	99.90以上	0.020以下	0.020以下	0.020以下	0.030以下	0.020以下
1类B	99.90以上	0.038以下	0.020以下	0.031以下	0.030以下	0.020以下
2 类	99.80以上	0.050以下	0.050以下	0.050以下	0.050以下	0.050以下
3 类	99.50以上	—	—	—	—	

表 1-12 1类A锡的质量(ppm)

Sn，%	Pb	Cu	Fe	Ag	In
99.999	1～2	＜1	—	—	—
Sn，%	Pb	Cu	Fe	Ag	In
99.999	＜1	＜0.5	1～2	0.5	＜1

格中的 1 类A的质量如表1-12所示。

性质 锡为银白色金属（正方晶系及立方晶系等）。密度 7.3 克/厘米^3（20℃）。熔点约232℃，沸点2480±25℃。

【34】 铅（lead） Pb=207.2

铅矿石有硫化矿和氧化矿，现在主要使用的是方铅矿 PbS。

在铅炼制方面有高炉法、电炉法、吹床法等，但是现行的主要是高炉法。高炉法冶炼时的主要化学反应如下：

焙烧过程

$$2PbS + 3O_2 \longrightarrow 2PbO + 2SO_2$$

熔矿过程

$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$

及

$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

这种炼制过程得到的为粗铅，由于含有金、银、锑、铋及砷等，所以必须进一步精炼以回收这些金属。

粗铅的精炼法有干法及电解法。干法对银的回收率也高，虽有可以大规模精炼、经济性好等优点，但有分离不净铋的缺点，所以日本主要采用电解法。

在电解法中，有所谓Bett法，即以氟硅酸作为电解浴的方法及以氨基磺酸铅为电解浴的方法。电解精炼的条件如表1-13所示。

表 1-13 铅电解精炼的主要条件

电解液组成，克/升			电解液温度 ℃	槽电压 伏	电流密度 安培/分米^2	电流效率 %
Pb	H_2SiF_6	NH_2SO_3H				
80～100	90～140		34～40	0.6～0.7	0.98～2	90～95
56～90	90～140		34～37	0.38～0.65	1.2～1.46	—
79～104	124～150		38～39	0.41～0.46	0.97～1.6	—
60～100	50～100		30～50	0.3～0.7	1.5～2	—
80		75～85	20～35	—	1.2～1.5	96～97

在市售的铅中日本JIS规格[109]，其化学成分如表 1-14 所示。铅的质量如表1-15所示。

性质 铅为带蓝灰色，有金属光泽的金属（面心立方）。密度

表 1-14 铅锭的规格

种类	化学成分，%							
	Pb	Ag	Cu	As	Sb+Sn	Zn	Fe	Bi
特类	99.99以上	0.002以下	0.002以下	0.002以下	0.005以下	0.002以下	0.002以下	0.005以下
1类	99.97以上	0.002以下	0.003以下	0.002以下	0.007以下	0.002以下	0.004以下	0.010以下
2类	99.95以上	0.002以下	0.005以下	0.005以下	0.010以下	0.002以下	0.005以下	0.050以下
3类	99.90以上	0.001以下	0.010以下	0.010以下	0.015以下	0.010以下	0.010以下	0.100以下
4类	99.80以上	—	0.05以下	0.010以下	0.04以下	0.015以下	0.02以下	0.10以下
5类	99.50以上	—	0.05以下	0.010以下	0.15以下	0.015以下	0.05以下	0.15以下

表 1-15 铅的质量(ppm)

Pb,%	Cu	Fe	Ag	As	Sb	Bi	Sn	Zn	Cd
99.999	<0.5	<0.5	—	—	—	<1	—	—	—
99.999	<0.5	<0.3	检测不出	<0.3	检测不出	0.1～0.2	—	—	—
99.999	<0.5	<0.5	检测不出	—	检测不出	检测不出	—	检测不出	<0.1
99.999	<1	—	<1	—	—	<2	<1	—	—
99.999	<0.2	—	0.1～0.2	—	—	<0.5	—	—	—
99.999	<1	<1	<1	—	—	<1	—	—	—
99.999	0.1～0.2	—	0.1～0.2	—	0.2	—	—	—	—

11.34克/厘米^3(20℃)。熔点约327.4℃，沸点1755±10℃。

【35】 锑 (antimony) Sb=121.75

锑伴生在铜、锌、铅、金、银、镍、钴及锡的矿石中，重要的矿石为辉锑矿Sb_2S_3。

锑的炼制法有干法及湿法。干法中的一种为熔解分离法，这是一种将高品位矿（Sb在40%以上）在隔绝空气下加热到比熔点（546℃）稍高的温度，将硫化锑Sb_2S_3从脉石中分离出来的方法。将这样得到的含Sb_2S_3为90～97%的锑富矿（含锑50%以上）置于坩埚或反射炉中用铁屑还原，就可以得到大约99.5%的锑。另外，干法的另一种为焙烧还原法。一边将空气送入矿石中，一边加热使之生成氧化锑

Sb_2O_3，再用炭还原。这种方法可以得到90～92%的粗锑。

由于粗锑含有铁、砷、铜、铅及硫黄，所以可用反射炉或坩埚以助熔剂熔融至接近于赤热状。助熔剂可用硫酸钠、碳酸钠、碳酸钾、氯化钠、纯氧化锑矿或锑玻璃等，此外，也可加入木炭。经过这样处理，铁、砷、铜及硫黄均可被除去，但是除铅很困难。

利用电解精炼可将含Sb为87～94%的锑精炼到99.8%左右。此时电解液的组成为：Sb100克/升、$H_2SO_4$100～200克/升、HF40克/升。阴极可用铜板，在常温，槽电压约0.4伏，电流密度为1安培/分米^{2}的条件下电解。

日本锑工业标准的JIS规格[110]及其化学组成如表1-16所示。锑的质量如表1-17所示，利用区域熔融法精炼可以得到纯度更高的锑。

表 1-16 锑锭的规格

种类	化学成分，%								
	Sb	Pb	As	Fe	S	Cu	Ni	Bi	Sn
特类	99.50以上	0.20以下	0.10以下	0.05以下	0.10以下	0.05以下	0.05以下	0.01以下	0.05以下
1类	99.00以上	0.60以下	0.20以下	0.10以下	0.20以下	0.10以下	0.10以下	0.04以下	0.10以下
2类	98.50以上	—	—	—	—	—	—	—	—

表 1-17 特类锑的质量（ppm）

Sb,%	Pb	Fe	As	Cu	Ag	Bi	Sn	Si
99.999	—	<1	<3	<0.5	—	—	—	—
99.999	检测不出	检测不出	<1	检测不出	检测不出	<1	—	—
99.999	<1	—	—	<1	<0.5	<0.2	<1	<1
99.999	—	<1	<15	<2	—	<1	—	—
99.9999	0.1～0.2	—	<0.5	0.1～0.2	—	—	0.1～0.2	—

性质 锑为有光泽的银白色金属（六方晶系或菱面体晶系）。密度6.68克/厘米^3(20℃)。熔点约630.5℃，沸点1635±8℃。

【36】 铋 (bismuth) Bi=208.9804

铋与锑一样伴生在铜、锌、金、银、镍及钴的矿石中。重要的矿

石为辉铋矿Bi_2S_3。

铋可以利用与锑几乎相同的炼制方法获得69～95%的粗铋。粗铋的精炼有干法及湿法。干法有：将粗铋与灼热的木炭一起在低温下熔融的熔解分离法，以及按粗铋中所含铅量加入碱式氧化锑与氢氧化钠、氯化钠、氯化钾的混合物一起熔融的助熔剂精炼法。另外，也有用氯气处理粗铋除铅及除锌的方法。这些方法，可以得到纯度99.999%以上的铋。

在湿式精炼法中，以硝酸氧化铋的沉淀法、电解法较好。电解精炼的条件如表1-18所示。

表 1-18　铋电解精炼的主要条件

电解液组成，克/升		电解液温度 ℃	槽电压 伏	电流密度 安培/分米²	电流效率 %
Bi	H_2SiF_6				
80	350	20	0.3	0.4～0.8	—
70	330	—	0.3	0.43	95
20～30	200～400	—	0.3～0.5	0.3～0.4	90
50	320	—	0.18	0.3	92
87	297	—	0.12	0.28	88.5

铋的质量如表1-19所示。用区域熔融法可以得到更高纯度的铋。

表 1-19　铋的质量(ppm)

Bi，%	Ag	Cu	Pb	Fe	As	Sb	Ni
99.999	＜1	＜0.5	＜1	—	—	—	—
99.999	＜1	＜1	＜0.5	＜1	检测不出	检测不出	—
99.999	＜0.2	＜0.2	检测不出	检测不出	—	检测不出	—
99.999	＜1	—	＜1	＜1	—	—	＜1
99.9999	＜0.3	＜0.5	—	—	—	—	—
99.9999	0.1～0.2	0.1～0.2	＜0.1	＜1	—	—	—

性质　铋为有金属光泽的银白色金属（六方晶系或菱面体晶系）。密度9.8克/厘米³(20℃)。熔点约271.4℃，沸点1560±5℃。

1.3 金属 Ⅱ

【37】 稀土元素

Sc=44.9559, Y=88.9059, La=138.9055, Ce=140.12, Pr=140.9077, Nd=144.24, Pm=(145), Sm=150.4, Eu=151.96, Gd=157.25, Tb=158.9254, Dy=162.50, Ho=164.9304, Er=167.26, Tm=168.9342, Yb=173.04, Lu=174.97

稀土元素的两、三种性质如表1-20所示。稀土元素的标准电极电位大，有较强的还原力，其强度堪与碱土金属匹敌，较其它可形成三价离子的金属更强。因此，稀土元素在常温下用水溶液电解法是无法得到的。再者，从非水溶剂的电解析出法，在理论上是可能的，但尚未进行系统的研究，未能得到满意的结果。

表 1-20 稀土元素的性质

	密度 克/厘米³ (25℃)	熔点 ℃	沸点 ℃	升华热 千卡/克分子(25℃)	标准电极电位 伏(25℃)
Sc	2.989	1539	2832	91.0	
Y	4.457	1523	3337	99.6	−2.37
La	6.166	920	3454	103.0	−2.4
Ce	6.771	798	3257	111.60	−2.335
Pr	6.772	931	3212	89.09	−2.2
Nd	7.003	1010	3127	77.3	−2.246
Pm	7.22	1169	(2460)	(64)	
Sm	7.537	1072	1778	49.3	−2.2
Eu	5.253	822	1597	42.5	−2.2
Gd	7.898	1311	3233	95.75	−2.2
Tb	8.234	1360	3041	93.96	−2.2
Dy	8.540	1409	2335	71.2	−2.2
Ho	8.781	1470	2720	71.7	−2.1
Er	9.045	1522	2510	74.5	−2.1
Tm	9.314	1545	1727	58.3	−2.1
Yb	6.972	824	1193	38.2	−2.1
Lu	9.835	1656	3315	102.16	−2.1

注 1卡=4.184焦耳。

现在，稀土元素的制造法有熔盐电解法及金属还原法两种正在应用中[111][112][113]。

a. 熔盐电解法

熔盐电解法分为用卤化物作为电解浴及用氧化物为电解浴的两种方法。这些电解浴通常由共熔混合物所组成的熔盐所构成，在比所需金属的熔点稍高的温度下电解。如果电解温度高时，电解槽用耐热、耐腐蚀材料的选择就很困难。另外，也容易产生电解浴的挥发损失等随着高温操作带来的麻烦。因此，熔盐电解法主要用于低熔点的轻稀土金属的构造。

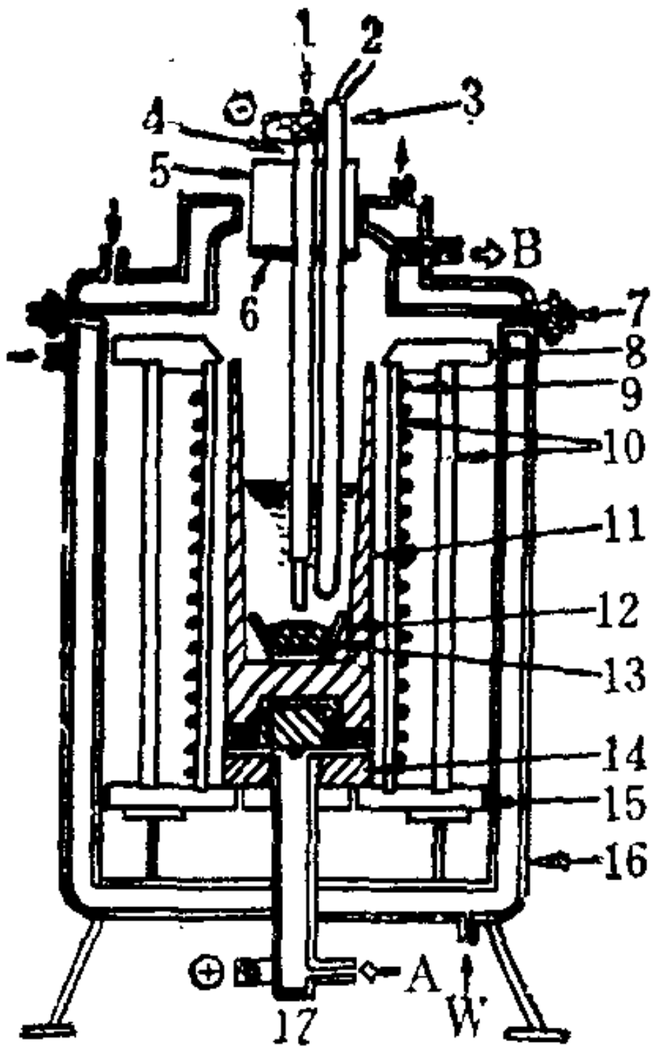


图 1-34　电解装置

1—钨棒（阴极）；2—Pt-Pt·Rh热电偶；3,4—氧化铝保护管；5—橡皮塞；6—防护板；7—填料；8—绝缘体；9—镍铬丝；10—炉芯管；11—石墨坩埚（阳极）；12—氧化铝坩埚；13—生成的金属；14—石墨的连接体；15—耐火砖；16—不锈钢炉体；17—阳极导体；A—氢气入口；B—排气及真空泵；W—冷却水

（1）**无水氯化物的水解**　作为卤化物，推荐氯化物及氟化物。氟化物比氯化物更容易成为无水盐，同时吸湿性小而稳定，但是当无水氟化物熔盐电解时，由于有电解槽及其它耐火材料的限制，效率不太高，所以只用无水氯化物进行熔盐电解。

只用无水氯化物的电解浴电解时，差不多金属都不能采用。当添加碱金属或碱土金属氯化物（及氟化物）后，可使电解浴的熔点下降同时使粘度降低，并使电解浴的电导率增加。

现举无水氯化物的熔盐电解为例[114,115,116]：

图1-34为密闭型电解装置，外面用水夹套冷却。用石墨坩埚（外径60毫米、高150毫米、内径上部50毫米，下部 40 毫米、深度 120 毫米）作电解槽并兼作阳极。阴极使用钨棒（直径 3 毫米×300毫米），外部用氧化铝管保护，为了得到规定的电流密度，只按所需的长度，

将阴棒的尖端浸没在电解浴中，进行电解。用氧化铝坩埚作为生成金属的接受器，坩埚设置在电解槽底部的中央，阴极的正下方。加热可用镍铬丝或铁铬铝电阻丝，将 Pt-Pt·Rh 热电偶插入氧化铝保护管内，插入电解浴中以检测温度，用温度自动调节器控制所要求的温度。在石墨连接体的四周开像图那样的小孔（直径3毫米），在下部连接空心铁管作为阳极导体，使炉内与外部相通。电解中所产生的氯气从盖上的排气孔排出。

电解时，将RCl_3及KCl按规定量充分混合后，装入电解槽中，上部用橡胶塞密封，关闭下部氩气入口，用与排气孔相连接的真空泵将装置内抽成负压，在这以后，从下部送入氩气。在惰性气流中将电解质熔融完毕，稍稍加大氩气流速，迅速取下密封用橡胶塞，换上装好阴极及热电偶的橡胶塞进行电解。

在RCl_3—KCl系的电解浴中，以 RCl_3·2KCl的组成为最好。关于Ce、La、Nd的电解条件及结果汇总列于表1-21。

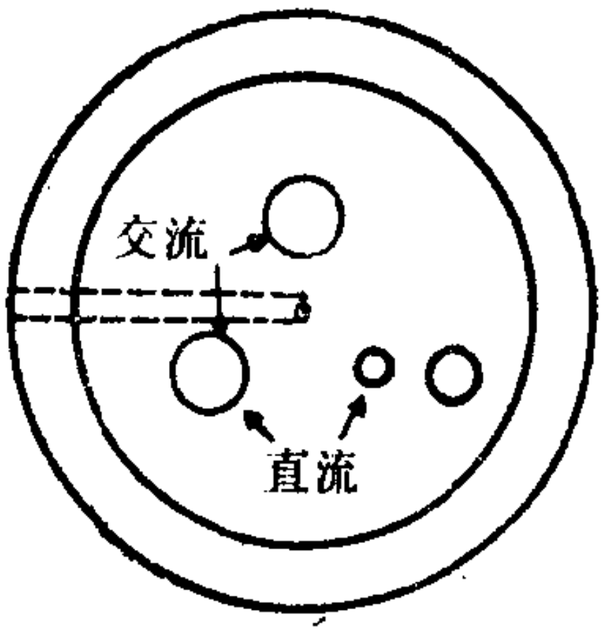
表 1-21 **氯化物**(RCl_3—KCl系) **的熔盐电解的最佳条件及结果**

	Ce	La	Nd
电解质组成 RCl_3，克	110	180	180
电解质组成 KCl，克	66.5	110	108
电解温度，℃	850	920	1050
电解电压，伏特	3.4～3.8	3.3～4.2	3.4～4.5
电解电流，安培	6.0～6.2	9.9～10.1	10.0～10.2
阴极电流密度，安培/厘米²	2.4	4.2	6.3
电解时间，小时	2	3	2
金属收量，克	18.3	44.7	17.4
阴极电流效率，%	84.9	86.4	48.2

对于 Ce、La 来说，阴极电流效率最高，在约 3 小时的电解中，可以得到30～40克块状金属。但是，Nd 的电解，较前两者困难得多，即使是在高温下电解，除块状金属外，还容易生成树枝状及粉末状金属，电流效率也低。但是得到的金属的纯度高，杂质有 Fe0.02～0.03%、Al0.03～0.04%、Si0.01～0.02%。

熔盐电解规模过小时，给热效率及其它电解操作带来困难，反而难以实验。根据作者的经验，上述实验规模是最低的，使用约2～3公斤电解质的规模[117]容易进行，电解10小时，可以得到大约 80% 的电流效率。

制造高熔点金属时，多采用下述方法，用镉、锌或镁-镉 合 金等熔融阴极，采取将稀土金属与它们制成合金进行电解，电解后再经真空蒸馏对稀土金属进行提炼。用这种方法，可以得到Gd、Eu、Dy[118]、Pr、Y、Sm[119]、Sc[120]。



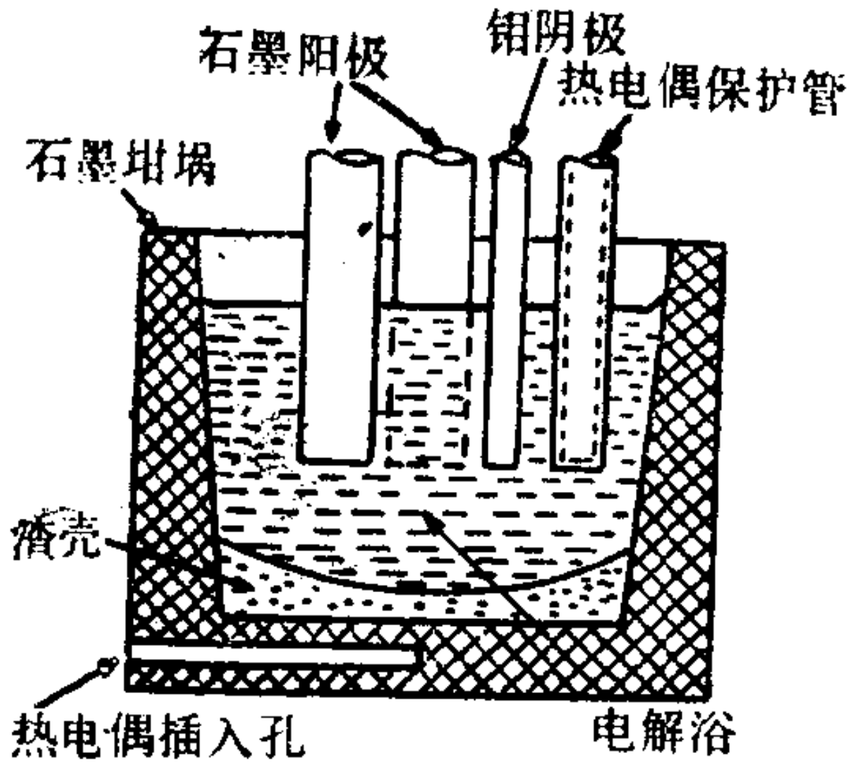


图 1-35　电解装置

（2）氧化物的电解　将稀土元素的氧化物溶解于氟化物的混合电解浴中，将它们电解制得稀土金属的方法，美国矿物局（Reno）进行了一系列的研究[121~130]，取得了较大的成果，介绍于下。

用石墨坩埚（内径15厘米、深15厘米、壁厚1.5厘米，底厚为2.5厘米）作电解槽。用两根石墨棒（直径2.5厘米）为阳极，用一根钼棒（或钨）（直径 1 厘米）为阴极，装置如图 1-35 所示。石墨坩埚用耐火砖等进行保温。上述装置，设在可以调节温度及环境气氛（真空及惰性气体）的实验装置（钢制圆筒腔、直径 6 厘米、高86厘米）内，可以远距离操作。

组成电解浴的各种氟化物，分别在280℃真空干燥后，充分混合，再装入电解槽。首先将整个装置抽成真空以后，再用氦气置换，在两根阳极棒之间插入石墨电阻棒，通交流电加热熔融。电解浴充分熔融之后，取出电阻棒，往其中加入10～20克稀土元素氧化物，按要求的电解温度保持电解浴的熔融，通直流电进行电解。在阳极产生 CO 及

CO_2，在阴极析出稀土金属。不用金属接收器，使熔融电解浴的上部及下部形成温度梯度，在下部使之形成渣壳（凝固相），在此使熔融金属集结为块状，并避免与石墨坩埚接触，防止金属的污染。在这样的操作过程中，象图1-35那样测定电解浴中部及底部的温度，必须密切注意控制温度。

在电解过程中，为了与电解析出的金属量保持平衡，自动地按定量加入稀土元素氧化物。稀土元素氧化物在氟化物电解浴中的溶解度约为2%[131]。

制备各种稀土元素的最佳的电解质组成、电解条件及结果归纳于表1-22中。所得到的稀土元素均为99.8%～99.9%的高纯产品。对于铈、镨（Pr，用Ce_2O_3、Pr_2O_3比用CeO_2、Pr_6O_{11}效率高，同时也没有阳极效应等障碍。

又，在制备高熔点金属（Gd、Y、Dy等）时，为了获得高温的加热法及选择耐热耐腐材料，以及确定渣壳的形成温度等存在很多问题，电流效率也不高[126][127][130]。

阴极，可以使用Fe、Ni、Cr、Co等，将它们与稀土金属制成合金的方法，也是可能的。Sm、Gd、Dy、Y等的合金，在900～1300℃

表 1-22 氧化物(R_2O_3-氟化物系列）的熔盐电解的电解条件和结果

		Ce	La	Nd	Pr	Gd	Y
稀土元素氧化物添加量（克）		940	1320	312	196		
氟化物电解浴的组成	RF_3，%	73	60	90～70	60	50	50
	LiF，%	15	27	10～30	40	50	50
	BaF_2，%	12	13				
电解温度	上部，℃	850	946	1098	1030	1370	1620
	底部，℃		711	740	800	810	1075
电解电压，伏		11	12	27	19	27	
电解电流，安培		249	159	55	50	95	
阴极电流密度，安培/厘米^2		10.2	6.2	6.9	6.0	31.4	
电解时间，分		132	180	120	66	42	
金属收量，克		797	451	151	85	65	18
阴极电流效率，%		84	55	78	83	50	

比较低的电解温度范围内电解时，可以获得40~60%的电流效率[127]。

如大量制备稀土金属时，可参阅有关连续电解装置的报告[124][125][129]。

b．金属还原法

将稀土元素的卤化物用碱金属或碱土金属还原的方法，很久以前就是稀土金属的制造法。这种方法，除不适用于Sm、Eu、Yb外，其它稀土类元素都适用上述三种元素用这种方法只能还原为+2价状态，得不到金属，所以采用镧系金属还原它们氧化物的方法。

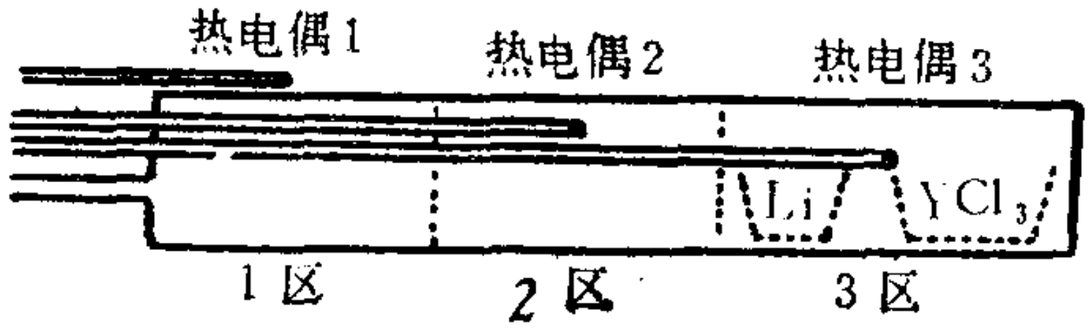


图 1-36　还原装置（氯化物用锂还原）

（1）氯化物的锂还原法[113][132][133]　以Y为例来说明。还原装置如图1-36所示，可划分为三部分，在3区中放入两个钽盘（直径10厘米），在钽盘中分别装入YCl_3及Li。反应管的全长为56厘米，在1区、2区各长18厘米，3区长20厘米[132]。

将装置抽成真空以后，放入已预热的炉子中，经15分钟加热到950℃。加热后5分钟，锂蒸气在细管中凝结固化，将装置密封起来。在装置内锂蒸气与YCl_3进行反应。

$$YCl_3 + 3Li(气) \xrightarrow{950℃} Y\text{-}3LiCl$$

在950℃加热2小时反应后，将装置从炉中稍向外引出一点，吹入空气，1区、2区、3区的温度分别为400～500℃、950℃、1000℃，使这样的温度梯度保持12小时，使LiCl蒸馏出来并在低温部分凝结。

$$Y\text{-}3LiCl \xrightarrow{1000℃} Y(结晶) + 3LiCl(气)$$

从炉中取出装置，使之冷却。将热电偶2的部分切开，通入氩气，就可以在钽盘中得到钇的海绵状结晶。装置内衬以钽箔，如再衬

以钛箔，除去气体杂质，就可得到高纯度钇。

如果用305克YCl_3、40克Li，就可以得到约125克金属钇，这种钇用电弧熔融，纯度可达99.9%。

（2）**氟化物的钙还原**[113]~[136]将真空蒸馏所提纯的钙粒按化学计量量多10%加到无水氟化物中，充分混合后装到钽制容器中。慢慢地把装入该容器中的反应物加热到600℃，在此期间将容器抽成真空，使反应物脱气。然后，通精制氩气，使容器内压力达到500毫米汞柱。再将反应物加热到800～1000℃，就开始反应。此反应为放热反应，可迅速反应完毕。为了使生成的金属同熔渣有效地分离，有必要使温度比生成金属的熔点至少高50℃，在最高温度下保持15分钟左右即可。

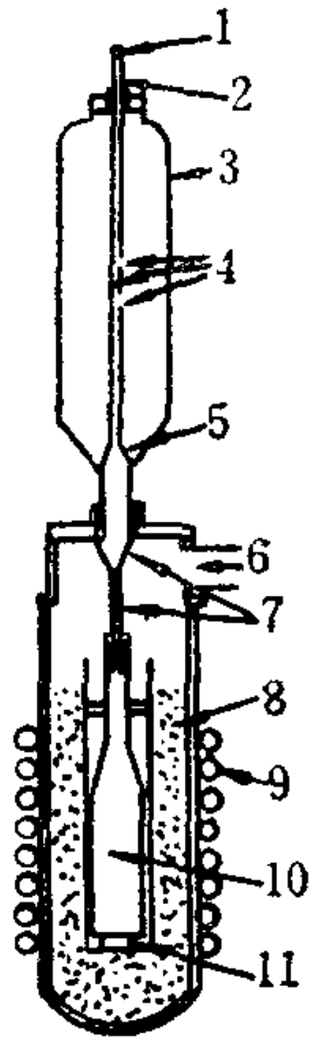


图 1-37 还原装置（氟化物用钙还原）

1—窥视玻璃；2—阀控制管；3--派热克斯玻璃料斗；4—通真空系统的通气口；5—充气阀；6—真空及氩气系统；7—钽入口；8—粒状石墨绝缘材料；9—感应线圈；10—钽坩埚；11—坩埚台

$$2RF_3 + 3Ca \longrightarrow 2R + 3CaF_2$$

金属的收率为97～99%，因为含有0.1～2.0%的杂质钙，所以可用真空熔融法除去。由于钽对稀土金属的溶解度，温度愈高愈大，所以希望反应能在尽可能低的温度下进行。

还原装置示于图 1-37[113]，用内径为 5 厘米、高为20厘米的钽容器，就可得到约 300 克金属。真空熔融制得的金属中的杂质为 Ca100 ppm、N50ppm、O300～1000ppm、C75ppm、F50ppm。

如果用锂代替钙作为还原剂，也能得到同样的结果[113]。

（3）**稀土金属-镁合金法**[113][137] 在氟化物的还原法中，这是一种制备高纯度稀土金属的方法：加镁使稀土金属与镁24%（重量）生成低熔点的合金，然后蒸馏这种合金，再除去镁。

还原装置如图1-38所示[137]。将块状钙和镁装入钽或钛（大量时）

的容器中，在上部的料斗中填装RF_3及$CaCl_2$的混合物。将装置抽成真空后放到煤气炉内，当装置内温度达到800℃时，就可通入氦气使之达到0.7～3.5个大气压。如果Ca-Mg相的温度达到900℃，就可以将RF－$CaCl_2$混合物加到下部去。反应终了时，从炉内取出装置，将它安置在稍有倾斜的实验台上，以便于将生成的金属和熔渣分离。

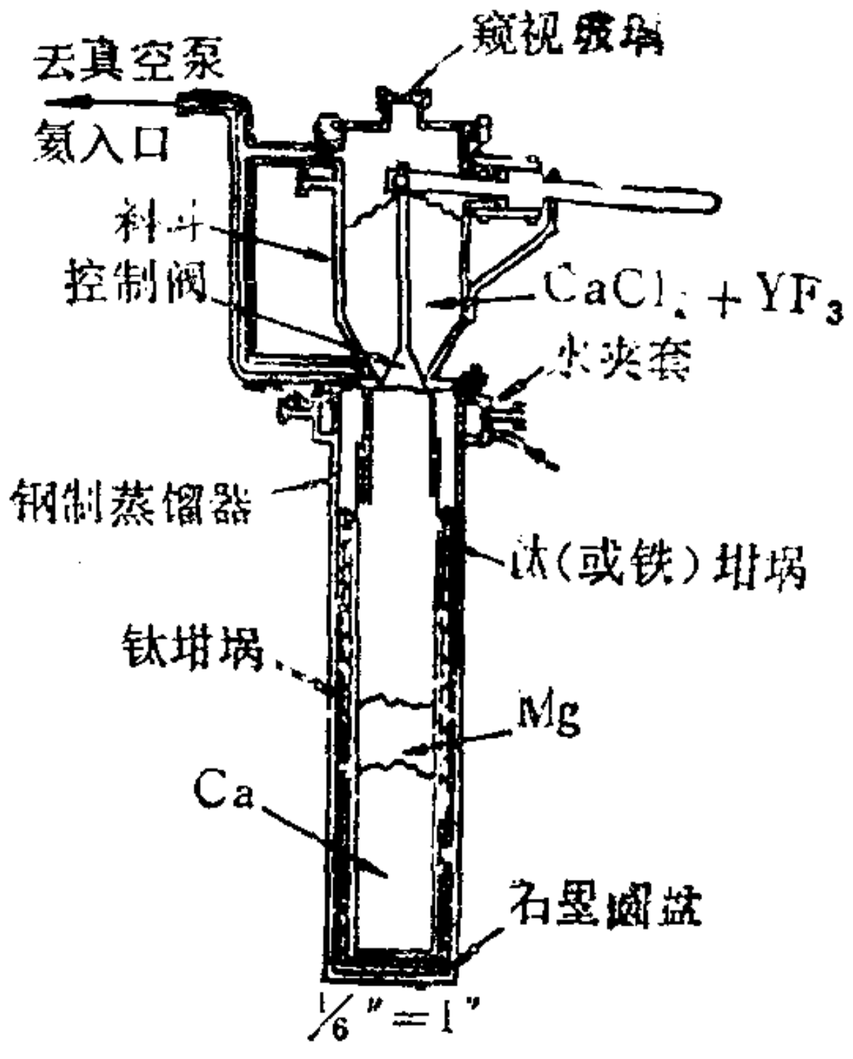


图 1-38 还原装置（钇-镁合金法）

以钇的制备作为代表例，用1500克YF_3、1350克$CaCl_2$、680克Ca、290克Mg，其中$CaCl_2$与CaF_2形成低熔点共熔混和物，以YF_3计，当$CaCl_2$为52%(重量)时，熔渣与生成的合金最容易分离。加入的钙量比化学计算量多10%时，收率可达99%以上，所得到的合金含钇24%（重量），镁0.1～0.2%（重量），及若干钙。

将Y-Mg合金在干燥室中粉碎为直径1.3厘米的粗粒，将它放入钛容器中，将系统抽成10^{-4}毫米汞柱的真空，在900℃下蒸馏4小时，在950℃下蒸馏20小时，除去镁、钙，所得的钇海绵含Mg+Ca0.01%（重量），在惰性气流中用电弧熔融就可成钇锭。

另外，也有采用将Y-Mg合金浸透到YF_3-$CaCl_2$、YCl_3的熔融液中的精炼方法。

用锂在1000℃还原时，生成低熔点（熔点870℃）的LiF熔渣，不使用$CaCl_2$为助溶剂也能办到。再者，使用这种方法，就能降低氧含量。用Ca+Li（重量比为7:2）为还原剂时，就生成低熔点的CaF_2-LiF熔渣，这种方法也不需要用$CaCl_2$（作助熔剂）。也有将YF_3-MgF_2-LiF的混合盐在1000℃用Li还原而制取Y-Mg合金的方法[113]。

（4）氯化物的还原法[113][138][139] 镧的还原性强，并且蒸气压小，相对来说，由于Sm、Eu、Yb三种金属的蒸气压大，根据下面的还原反应可以得到它们的金属物

$$Sm_2O_3 + 2La \longrightarrow 2Sm + La_2O_3$$

把比化学计算量多10%的La加到Sm_2O_3中，并混合均匀，装到如图1-39所示的还原装置中去。装置上部用空气冷却。把钽容器（内径2.5厘米、高20厘米）的下部加热到1450℃，保持30分钟，上述反应就开始进行，生成的Sm金属变成蒸气而上升，在上部空气冷却部分以结晶状析出。用20克Sm_2O_3、20克La就能得到纯度为98%以上的金属Sm。收率为80%。将此蒸馏精炼，可得高纯度金属Sm。空气冷却部分的温度以300℃～400℃为最适宜，所得到的晶体状金属在空气中稳定。但是，如果低于这个温度，则生成的金属以粉末状析出，容易着火，处理困难。

Yb的制造条件与上述相同即可[138]。但是，对于Eu，由于金属Eu非常活泼，所以操作及处理必须经常在惰性气体气流中进行[139]。

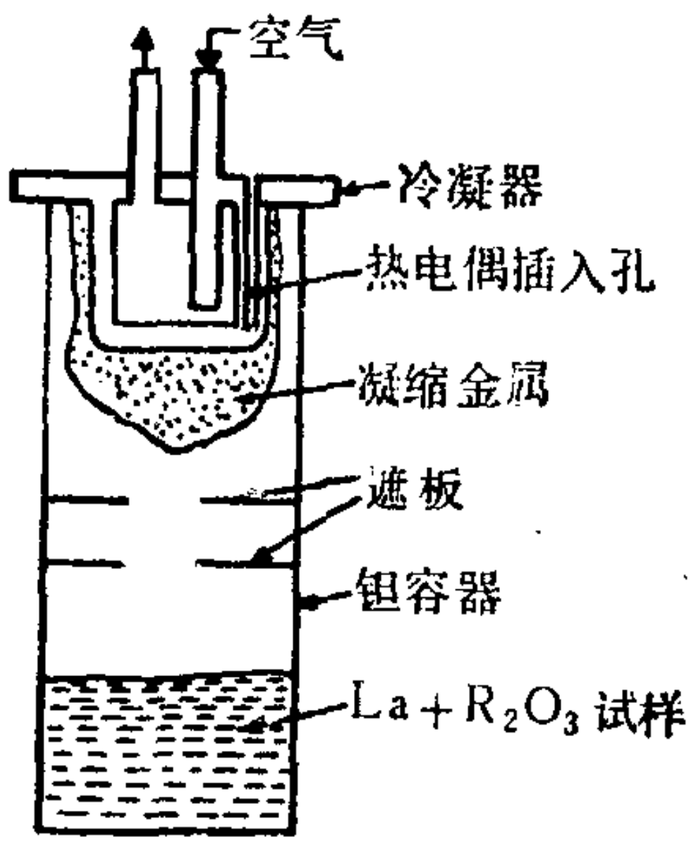


图 1-39 还原装置
（氧化物的还原法）

c．稀土金属的精炼

精炼时，必须巧妙地利用稀土金属及杂质的熔点、沸点、蒸气压等的差别进行处理[140]。参照表1-20将稀土金属大致分类，汇总为几组精炼法，方法如下：

La、Ce、Pr、Na 熔点低、沸点高、蒸气压低。可用真空溶解处理法。

Y、Gd、Tb 熔点稍高、可以蒸馏，蒸馏后再用高温熔融处理法。

Sc、Dy、Ho、Er、Lu 熔点时的蒸气压高，可用锂还原氯化物升华精炼。氟化物在金属蒸馏时与金属一同气化。

Sm、Eu、Tm、Yb 熔点低、沸点低、挥发性大。可以简单地利用升华进行精炼。

（1）**蒸馏**[113][134][141] 蒸馏装置的一例如图1-40所示[134]。用感应炉在真空（$<5\times10^{-4}$毫米汞柱）下进行蒸馏。如欲顺利地进行

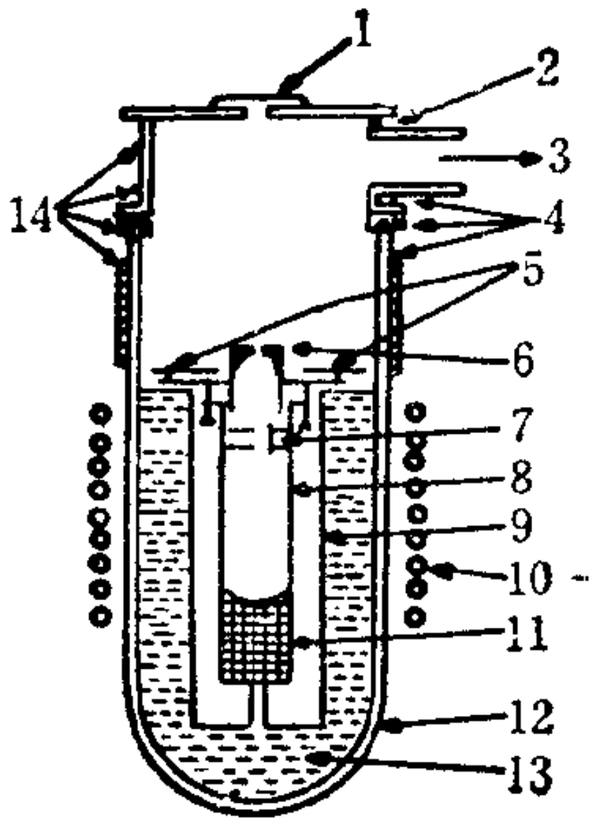


图 1-40 稀土元素的蒸馏装置

1—窥视玻璃；2,4—冷却盘管；3—通真空系统；5—钽防护板；6—蒸馏液；7—遮板；8—蒸馏柱；9—钽加热器；10—感应线圈；11—金属钇；12—石英管；13—绝缘材料；14—冷却盘管

操作，必须在1700～2400℃，将装置中装的试样十分细致地脱气。为了制取结晶状高纯度金属，控制冷凝器的温度及蒸馏速度是重要的，它们的数值举例如表1-23所 示[113]。利用蒸馏可使钙、钽、氧等杂质减少至120ppm 以下，可用钽、钨坩埚。

（2）电解精炼法 这是一种用熔盐电解法等制得的粗金属作为阳极，再经电解在阴极析出精炼金属的方法。

例如，用BaCl-KCl-LiCl(64:17:19) 的 混合盐为电解浴 时，向其中加入 1%$CeCl_3$，在直径为10厘米的电解槽中熔融，用直径为 1.3 厘米的金属铈棒为阳极，用直径为0.5厘米的钽棒为阴极，于0.17伏、2.5安培、700℃，在惰性气体气氛中进行电解精炼，可使杂质约减少到四分之一[124]。再者，关于钇的精炼，适用电解浴为KCl-YCl_3、在780℃、惰性气体气氛中、采用0.4～0.6伏、阴极电流密度0.11安培/厘米^{2}的电解条件[113]电解。

表 1-23 稀土金属的蒸馏条件

金 属	加热器温度 ℃	冷凝器温度 ℃	蒸馏速度 ℃	金 属	加热器温度 ℃	冷凝器温度 ℃	蒸馏速度 克/小时
Y	2000～2200	1300～1400	1300～1400	Er	1600～1700	900～1000	150
Tb	1900～2100	1200～1300	1200～1300	Tm	1400～1500	800～900	1100
Dy	1600～1700	900～1000	900～1000	Lu	2000～2200	1300～1400	25
Ho	1600～1700	900～1000	900～1000				

固体电解分离法[142]。如是将直流电场接在金属 棒上，利用杂质因离子种类不同而向两极移动的现象，将金属棒例如钇、铈安装在用水冷却的两极，在惰性气体气氛中，加热到比熔点低约 200℃ 的温度

下通过数百安培的电流。在阴极，可除去氧、氮、铁、铬、镍等杂质，制得精炼金属。

也有钆的实例[143]，是一种饶有趣味的精炼法。

（3）其它方法[144] 还有诸如利用电弧熔融的高温熔融法、浮动区域熔融法、熔盐浸取法等。

【38】 钛（titanium） Ti=47.90

制造钛的原料主要是金红石矿TiO_2，或将钛铁矿$FeTiO_2$用电炉炼制，将铁还原分离，用得到的高钛渣（$TiO_2$92%以上）来制备。

首先，将金红石矿或高钛渣在有焦炭存在下，于1000℃左右氯化，制造氯化钛。

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + CO_2$$

由于所制得的四氯化钛含有四氯化硅、三氯氧化钒、三氯化铁、三氯化铝等杂质，所以应用分馏法进行精炼。这时，由于三氯氧化钒的蒸气压接近四氯化钛，所以必须预先用硫化氢使钒成为非挥发性的化合物。

然后，将精制四氯化钛在稀有气体气流中用镁或钠还原而制取钛。用镁作还原剂时，在900℃左右的温度下，进行下述反应，可制得海绵状钛。

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$$

由于生成的海绵状钛中还含有副产品氯化镁及未反应的镁，所以必须将海绵状钛在10^{-4}～10^{-6}托的真空下，加热至约1000℃使杂质从钛中分离出来。

以钠为还原剂的场合，在大约230℃时进行如下反应：

$$TiCl_4 + 2Na \longrightarrow TiCl_2 + 2NaCl$$

随后在约930℃时

$$TiCl_2 + 2Na \longrightarrow Ti + 2NaCl$$

进行上述反应，而制出钛[145]。另外，在800～900℃的温度下，也能将四氯化钛用钠一次还原制成钛。生成的钛，用稀盐酸抽提以除去副产物氯化钠。

用镁还原四氯化钛制得的海绵状钛，日本工业标准JIS[146]、化

学成分以及布氏硬度列于表1-24。

表 1-24 海绵状钛的规格

种类 / 化学成分，%	1类TS—105	2类TS—120	3类TS—140	4类TS—160
Fe	<0.10	<0.15	<0.20	<0.20
Cl	<0.10	<0.12	<0.15	<0.15
Mn	<0.01	<0.02	<0.05	<0.05
Mg	<0.06	<0.07	<0 08	<0.08
Si	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
N	<0,02	<0.02	<0.03	<0.03
C	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
H	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
O	<0.08	<0.12	<0.15	<0.25
Ti	>99.6	>99.4	>99.3	>99.2
硬度 H_B (10/1500)	<105	106～120	121～140	141～160

如果需更高纯度的钛时，可以用碘化物法进行提纯。利用这种方法所得到的钛的分析数据列于表1-25[147]。

表 1-25 由碘化物法制得的钛的分析数据

化学成分	分析值，%	化学成分	分析值，%	化学成分	分析值，%
C	0.01～0.03	Cu	0.0015～0.002	Mo	0.0015
O	0.005～0.01	Fe	0.0035～0.025	Ni	0.003
N	0.001～0.004	Mg	0.0015～0.002	Si	<0.03
Al	0.013～0.05	Mn	0.005～0.013	Sn	<0.01

性质 钛为银灰色金属。α-型钛为六方晶系，β-型为立方晶系（体心）。转变温度为882.5℃，密度4.54克/厘米^3，熔点1725℃。耐海水腐蚀性很强。

【39】 锆（Zirconium） Zr=91.22

制造锆使用锆石$ZrSiO_4$为原料。

原子反应堆所用的锆（适用于原子反应堆的材料规格）的制造工艺过程如图1-41所示。

将锆与炭一起用电炉处理可得到碳化锆（含锆80～90%）。将这种碳化锆在500℃氯化，可得到粗四氯化锆$ZrCl_4$。

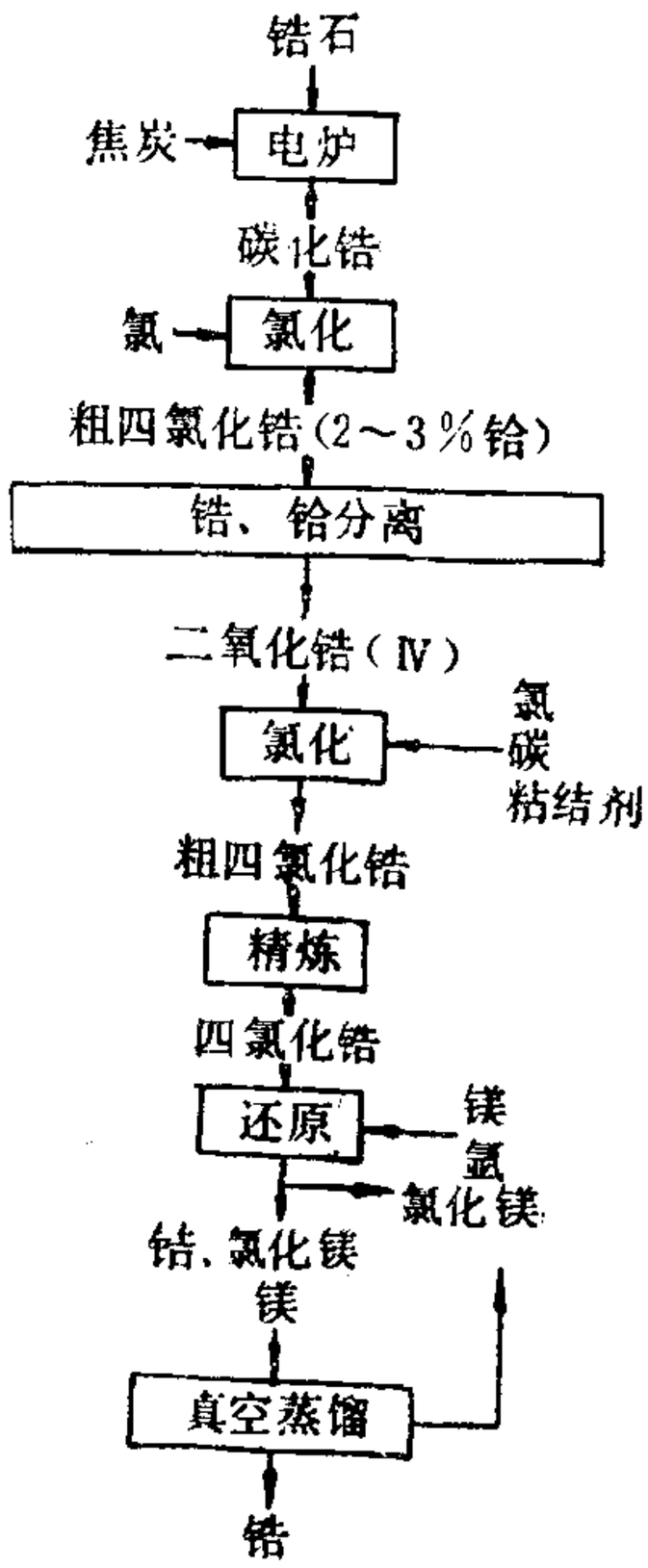


图 1-41 锆的制造工艺流程

为了制造原子反应堆用锆，必须把非常难分离的铪分离干净，所以首先将粗四氯化锆用水溶解，再从水溶液分离铪。现行的有代表性的溶剂抽提分离法是以异已酮（甲基异丁基甲酮）为溶剂[148]，其工艺过程如图1-42所示。

抽提液的组成最好是ZrO_2约12%、NH_4SCN1.2～1.3摩尔，调合液最好是ZrO_2约8.4%，HSCN约2摩尔。在抽提工艺过程中，异已酮与水溶液的对流比（体积比）通常以2:1为宜，由于这种抽提的分离系数约为5，所以对流抽提段数需要15～20段。根据这样的操作，所含铪的大约99.75%可转移到异已酮中，但是由于有30%的锆也转移到异已酮中，可将这部分锆用盐酸再生返到母液中。含铪的异已酮，用硫酸洗涤分离，返回抽提工艺过程中。

利用这样方法可以制造不含铪的氧化锆，把这种氧化锆在炭的存在下加热到900℃，再使之氯化生成$ZrCl_4$，用升华提纯法从这种四氯化锆$ZrCl_4$中将杂质分离除去。将这种精制$ZrCl_4$在约850℃时用镁还原，副产品氯化镁在约900℃时可经真空蒸馏分离除去，最后得到锆（海绵状）[149]。

一般工业用锆，由于不需要将铪分离，所以其制造工艺过程不包

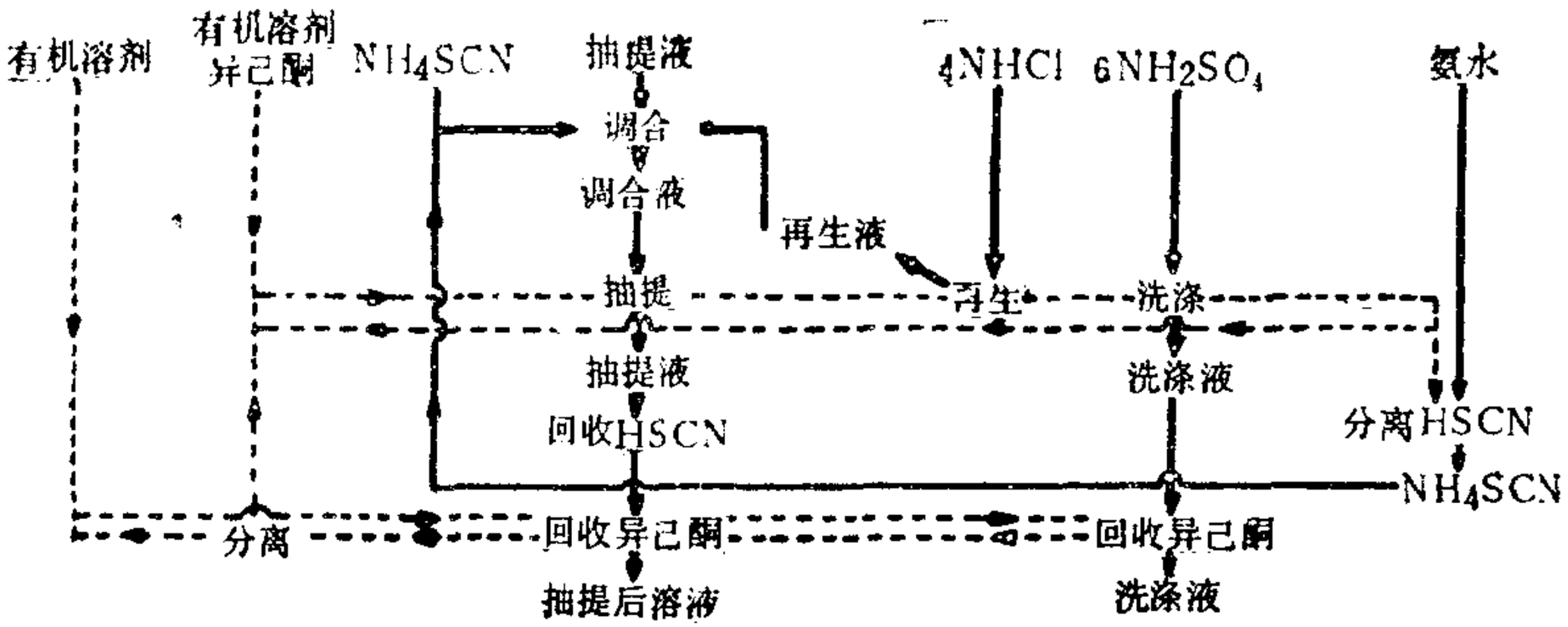


图 1-42　异己酮为溶剂的锆、铪分离流程图

括铪的分离过程。

锆的规格，日本采用“日本矿业标准”。锆的矿业标准及作为参考的ASTM❶ 标准并列入表1-26。

如果需要更高纯度的锆时，可以利用碘化物进行提纯。表1-27所示为美国的Westinghouse所提纯的锆结晶棒的代表值[150]。

性质　锆为有银白色光泽的金属〔紧密堆积六方晶系（α），体心立方晶系（β）〕。转变点870±3℃。密度6.50克/厘米^3(20℃)。熔点1855±15℃。锆对强酸、强碱具有很好的耐蚀性。由于锆粉末有着火性，所以必须在氩气气氛中处理。

【40】　铪（hafnium）　Hf＝178.49

铪多与锆共存，没有单独存在的铪原料。现在铪的制造原料是在制造原子反应堆用锆的工艺过程中分离出来的粗氧化铪HfO_2(含 50～90%)。

为了以粗氧化铪为原料制取精制氧化铪，最好使用离子交换树脂的方法[151]。可使用苯乙烯系阳离子交换树脂，洗提液可使用 0.5～0.6M稀硫酸。用这种方法可以高收率制得99.5～99.7%的氧化铪。可以利用与锆同样方法从这种氧化铪制造金属铪[152]。

利用电子束熔融或碘化物法进行精炼，可以得到更高纯度的铪。

---

❶ ASTM为American Standard of testing materials的缩写，即美国材料试验标准。——译注

表 1-26 锆的标准（日本矿业标准）

化学成分 ppm	原子反应堆用锆 规格 批量	原子反应堆用锆 规格 小量	原子反应堆用锆 ASTM (B349—67)	工业用锆 规格 批量
Al	75	300	75	100
B	0.5	1.0	0.5	
Cd	0.5		0.5	
C	250		250	250
Cl	1300	1800	1300	1300
Cr	200	400	200	200
Co	20	40	20	
Cu	30		30	
Hf	100	400	150	<3%
Fe	1500	5000	1500	1500
Mg	600		—	600
Mn	50	200	50	
N	50	200	50	50
Ni	70	280	70	
O	1400	2800	1400	
Pb	100	200		
Si	100	400	120	
Ti	50	200	50	50
V	50	200		
W	50		50	
U	3.0		3.0	
Zr	>99.6%			Zr + Hf>99.6%
粒度	英寸 筛目 ½～20 (12.7毫米～0.83毫米)		—	英寸 筛目 ½～20 (12.7毫米～0.83毫米)
布氏硬度 H_B 10/3000	150		150	150

注：原子反应堆用锆，对于Ca、Li、Mo、P、Na、Zn、Sn、稀土元素有保证值。
工业用锆，对于Mn、Ni、Pb、V、O有保证值。

将四氯化铪$HfCl_4$用镁还原所得到的铪（海绵状），在电压10千伏、电流320毫安培、真空度 10^{-4}～10^{-5}毫米汞柱下，用电子束两次熔融，所得结果见表1-28，可以看出铁、氧含量较少，硬度也小。

表 1-27 用碘化物法制得的锆的质量

化学成分	ppm	化学成分	ppm	化学成分	ppm	化学成分	ppm
Si	30	Ti	10	Mo	<10	O	200
Fe	200	Ca	<50	Ni	30	H	20
Al	30	Mn	<10	Cr	30	C	100
Hf	40	Mg	<10	Sn	<10		
Cu	<0.5	Pb	<10	N	10		

表 1-28 用电子束熔融得到的锆的质量 (ppm)

杂 质	A	B	A	B	A	B	A	B
Al	160	95	46	<20	20	<20	120	120
Cl	125	<50	40	<50	27	<50	120	<50
Cr	52	15	170	30	132	<30	312	<30
Fe	188	31	1973	<100	1169	<100	3126	<100
Mn	11	—	23	<10	16	<10	—	—
N	13	12	56	70	25	20	15	23
O	775	375	2020	570	2330	920	825	630
Mg	70	<50	220	17	310	10	70	<50
布氏硬度	176	121	234	173	236	147	230	198

注：A，精炼前的锆；B：精炼后的锆。

日本锆的规格（日本矿业标准）见表1-29。

表 1-29 锆的规格

化学成分	ppm	化学成分	ppm	化学成分	ppm
Hf	95.3%最少	Fe	750	Na	500
Zr	4.5%最多	Mg	600	Ta	200
Al	100	Mo	20	Ti	100
C	500	Nb	100	W	150
Cl	500	N	100	U(总)	10
Cu	100	O	1500	^{235}U	0.07

注：布氏硬度240。

性质 铪是有银白色光泽的金属〔紧密堆积六方晶系（α），体心立方晶系（β）〕。转变点1750±20℃。密度13.28克/厘米^3（20℃）。熔点2230±20℃。铪与锆同样耐腐蚀性好。

【41】 钒（vanadium） V=50.9414

钒矿石有绿硫钒石V_2S_5+nS、钾钒铀矿 $K_2O\cdot 2UO_3\cdot V_2O_5\cdot 3H_2O$等，但是也能以制造铀、铅、锌时的副产物为原料生产五氧化二钒V_2O_5。

钒主要由五氧化二钒经钙还原制得，但是这种方法制得的钒纯度在99.8%以下，所以制造高纯度钒时，用镁还原三氯化钒VCl_3的方法[153]被人们所重视。用这种方法制钒时，首先把V_2O_5在碳存在下，于约为750℃，进行氯化，生成四氯化钒VCl_4。这种场合，由于生成VCl_4的同时也生成三氯一氧化钒VCl_3O，所以可将VCl_3O在碳存在的情况下，于约750℃进一步氯化，则成为VCl_4。然后，在干燥二氧化碳气流下，使VCl_4在其沸点（148.5℃）温度下回流，再加热分解为VCl_3。将得到的VCl_3进一步蒸馏分离，可得纯度为99.8%的VCl_3。将这种VCl_3在约850℃时用镁还原，就可以得到质量好的钒。

如果进一步用电子束熔融精炼，就可以得如表1-30所示的高纯度的钒。

表 1-30 用电子束熔融精炼的钒的质量（ppm）

电子束熔融时间，分	O	N	C	H	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti
电子束熔融前	1300	80	460	50	60	150	40	20	200	10	100	60	50
5	950	100	350	10	60	20	30	10	200	5	<100	80	30
10	550	110	170	5	30	20	30	20	120	5	<100	60	30
15	450	120	130	5	20	20	30	20	110	5	<100	90	30
20	300	140	140	2	20	20	30	10	100	5	<100	90	30
30	240	140	120	4	10	20	30	20	70	5	<100	90	30

性质 钒为有光辉的银白色金属（体心立方），密度6.1克/厘米^3

(20℃)，熔点1835±10℃。

【42】 铌（niobium） Nb=92.9064

在生产铌的原料中，使用的有铌铁矿〔(Fe·Mn)(Nb、Ta)$_2$O$_6$；含Nb_2O_5约65%，Ta_2O_5约5%〕及烧绿石〔Na·Ca·Nb_2O_5；含Nb_2O_5 26～73%，Ta_2O_5 0.2～22%〕。

铌矿石的分解法有碱熔法及用氟氢酸进行酸性溶液的处理法，当用溶剂抽提法使铌钽分离时，采用后一种处理方法较好。

图1-43为利用铌钽共抽提的方式进行铌钽溶剂抽提分离的工艺流程图。将矿石溶于氟氢酸中就制成含H_2NbF_7及H_2TaF_7的水溶液，用异己酮（甲基异丁基甲酮）为溶剂，将铌和钽均抽提于异己酮中，抽提后的溶剂，用稀硫酸逆流洗涤，铌就进入水溶液中而分离出来。

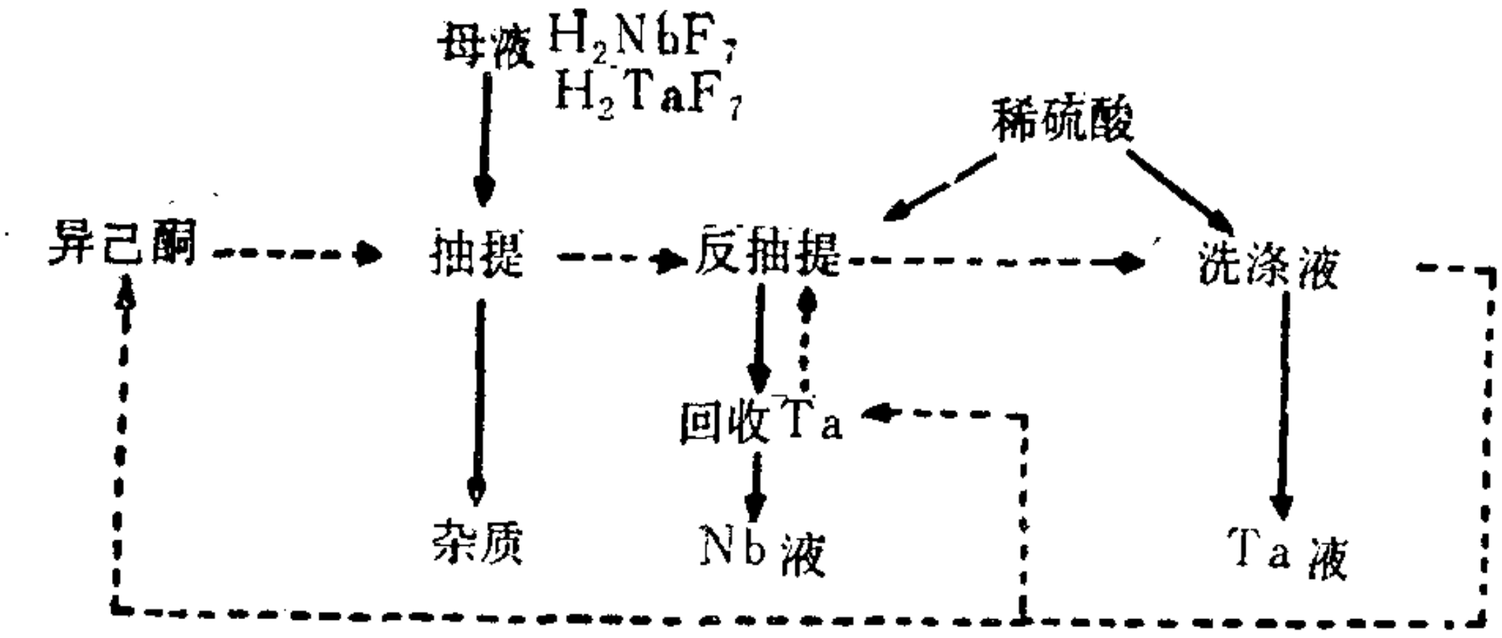


图 1-43 以异己酮为溶剂时，铌钽的分离流程图

用这种溶剂抽提时，铌、钽及其它元素的分配系数如表1-31所示。由于铌与钽的分配系数较其它元素大，这两种元素优先移入溶剂

表 1-31 溶剂抽提时的分配系数

化学成分	分配系数	化学成分	分配系数	化学成分	分配系数	化学成分	分配系数
Ta	250	Mo	0.1	U	0.007	Mn	0.0035
Nb	25	Ti	0.011	Fe	0.007	Ga	0.002
W	0.35	Zr	0.008	Sn	0.007	Al	0.0015

中。如果使抽提后的溶剂与稀硫酸逆流接触，如图1-44所示，由于氟氢酸浓度的改变而使铌、钽的分配发生变化。这是因为 H_2TaF_7 不变化，而 H_2NbF_7 转变为 H_2NbOF_5 的缘故。所以利用这种方法可以有效地分离。

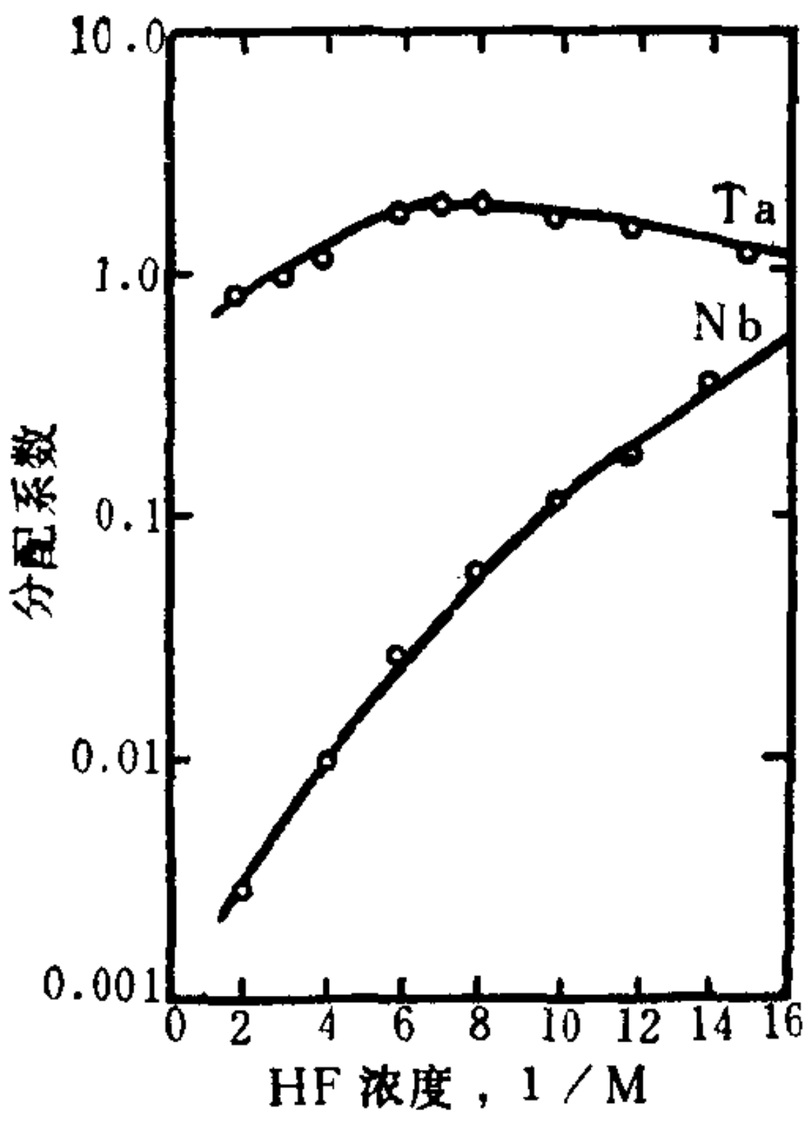


图 1-44 氢氟酸浓度与铌、钽的分配系数

关于铌的制造，主要是采用将五氧化二铌与碳的混合物在真空中加热至2000℃的方法，或者将五氧化二铌与碳化铌的混合物加热到1600～1800℃的方法。

铌可以用电弧熔融或用电子束熔融进行提纯[154]。

表1-32所示为铌的质量标准。

性质 铌为有钢灰色光泽的金属（体心立方晶系）。密度8.57克/厘米^3（20℃），熔点2520±10℃，铌对酸的耐腐蚀性大。

【43】 钽（taantalum） Ta＝180.9479

一般用钽铁矿〔(Fe、Mn)(Ta、Nb)$_2O_6$；含 Ta_2O_5 53～84%，Nb_2O_5 2～27%〕作为制钽原料。

分解钽铁矿、分离钽与铌的工艺过程与制铌时的情况大致相同（参阅〔42〕铌）。

钽的工业制造法有：K_2TaF_7 的钠还原法或熔盐电解法以及氧化钽（V）的碳化钽还原法。最近主要采取K_2TaF_7的钠还原法。

将K_2TaF_7与钠交错装入高压弹式容器中，从外部加热，就会发生放热反应。

$$K_2TaF_7 + 5Na \longrightarrow Ta + 2KF + 5NaF$$

反应生成物用乙醇处理，就可除去过剩的钠，再用温水洗涤除去副产的氟化物。制得的钽经酸洗、水洗后进行干燥。表1-33所示为钽的质量标准。钽可以用电子束或电弧熔融精炼。经电子束精炼的钽的质量

表 1-32 铌的质量标准（ppm）

	Wh	PW	K	W	Dp	JM	NC	E	HCS		P	H
	sp	sp	sp	ty	sp	ty	ty	ty	sp	ty	sp	ty
Nb, %	99.3	98		99.8		99.5	99.6					
Ta	1600	2000	1000	500		2000	3000	1400	1600	1400	3000～15000	500
Fe	500	500	1000	100		700	300～800	300	300	300	800	15
Ti	500	500		150			500	100	100	100	30	20
Zr	1000	1000		500		1000						60
Si	300	300	1000	100		500	500	500	500	500		180
C	500	200	80	100	20		4000		700		400	300
N	800	500	800	120～170	30				300		500	150
O	3000	2500	1500	600～1500	200				4000			980
Al	1000	100		20		100						10
Cr	100	100		20								20
Cu	100	100		40								
H	50	50	50				3000		40		100	10

注：Wh：Westinghouse，PW：Pratt & Whitney. K：Kaweki. W：Wah Chang，Dp：Du pont，JM：Johnson Matthey，NC：New Metal & Chemical，E：Eletrometallurgie，HCS：Herman C Starck，P：Plansee，H：Hoboken

sp：规格，ty：代表值。

表 1-33 钽的质量标准

杂质组分 ppm	粉末A	粉末B	铸块C	铸块D	杂质组分 ppm	粉末A	粉末B	铸块C	铸块D
Nb	<30	<25	<30	<30	C	<50	10	<50	<50
Fe	15	5	6	5	O	1780	745	80	50
Si	<50	6	<50	<50	H	<2	15	<2	3
Ni	<1	1	1	8	N	<30	35	70	<30

注：粉末为电容器级。

示于表1-34[154]。

性质 钽为银色金属（体心立方晶系），密度 16.6 克/厘米^3。熔点约3000℃。钽对强酸、特别是对硫酸的耐腐蚀性强。

【44】 铬（chromium） Cr=51.996

铬铁矿$FeO\cdot Cr_2O_3$是唯一的铬矿石。

表 1-34 用电子束熔融精炼的钽的质量标准（ppm）

	原料钽	精炼钽			原料钽	精炼钽	
		一次熔融	二次熔融			一次熔融	二次熔融
O	196	17	16	Mn	<5	<5	<5
H	50	—	—	Mo	<10	<10	<10
N	28	14	35	Nb	30	<25	<25
C	17	3	3	Ni	6	<5	<5
Cr	12	<5	<5	Si	77	3	4
Cu	1	1	<1	Ti	<10	<10	<10
Fe	40	8	10	W	<40	<40	<40

铬铁矿的处理，可按下述方法进行：（1）碱法，将矿石经碱熔融，使矿中的Cr_2O_3氧化为铬酸盐，用水只将铬抽提出来；（2）氧化溶解法，为了破坏铬铁矿中的尖晶石结构，加入适当的氧化剂，使其溶解于浓硫酸中；（3）还原溶解法，将铬铁矿在酸溶液中还原为可溶的金属（高碳铬铁合金Cr 68～70%、C 4～6%），然后再溶于酸中。

铬的制造法有（1）铝还原法（铝热剂）；（2）硅还原法；（3）电解法等。所制得的铬的质量情况如表1-35所示，如需高纯度铬时，可用电解法。

表 1-35 铬的质量（%）

	Cr	Fe	C	Si	P	S	Al	Mn	Cu	Pb
电解铬	99.80	0.14	0.01		无	0.025	无	无	0.001	0.002
硅还原法	98.00	0.75	0.18	0.60	0.03	0.008	0.02	0.07	0.01	0.001
铝还原法	97.80	0.85	0.15	0.50	0.02	0.018	0.03～0.05	0.40	0.01	0.001

电解法有电解重铬（Ⅵ）酸盐溶液及铬（Ⅲ）酸盐溶液的方法，前者虽可制得高纯品。但是，因为六价铬有毒，因而以三价铬的电解为宜。将三价铬作为补偿液进行电解的场合，阴极液为40克/升 Cr，90克/升NH_4；阳极液为22克/升Cr，18克/升NH_4，200克/升 H_2SO_4，阴极用不锈钢、阳极用Pb-Ag合金，在温度 59±1℃，槽电压4.8伏，

电流密度8.6安培/分米^{2}下电解。

日本电解铬的质量情况[155]如表1-36所示。

表 1-36　铬的质量

	普通品		脱气铬块		高碳品	
	A	B	A	B	A	B
Cr	99.2	99.5	99.3	99.7	88	89.46
C	0.02	0.018	0.07	0.029	8～11	9.95
Si	0.01	0.003	0.05	0.009	0.6	0.06
P	0.005	0.002	0.005	0.002	—	—
S	0.03	0.020	0.02	0.015	—	—
Fe	0.20	0.09	0.40	0.19	0.75	0.17
Al	0.01	0.003	0.01	0.005	—	—
Cu	0.005	0.0004	0.005	0.0004	—	—
Pb	0.003	0.002	0.003	0.0012	—	—
H	0.008	0.007	0.001	0.0007	—	—
N	0.03	0.024	0.05	0.007	—	—
O	0.55	0.30	0.06	0.016	—	—

注：A—规格；B—代表值。

日本的铬JIS规格[156]，及其化学成分如表1-37所示。

表 1-37　铬的规格

种类	符号	化学成分，%						
		Cr	C	Si	P	S	Fe	Al
金属铬	MCr	99.0以上	0.04以下	0.2以下	0.05以下	0.05以下	0.5以下	0.3以下

注：P可以规定在0.02%以下。

性质　铬为略带暗灰色的银白色金属（体心立方晶系）。密度7.19克/厘米^3（20℃）。熔点1890±10℃。

【45】 钼（molybdenum）　Mo＝95.94

钼的制造原料主要使用辉钼矿（MoS_2）。

将辉钼矿在600℃以下的温度下进行氧化焙烧，制成三氧化钼。由于在制得的三氧化钼中含有易溶于氨水的铜等杂质，所以用硝酸处

理，以除去这些杂质。此外，也有利用上述方法制得的焙烧矿在空气流中加热至1000～1100℃，使三氧化钼气化再行捕集的方法。这种方法，能得到99.975%三氧化钼。

然后，将精制三氧化钼、在氨水中边加热溶解，边滤除不溶性杂质。再将这样制得的溶液加热浓缩，就析出仲钼酸铵。

将仲钼酸铵直接用氢还原，或用酸处理或加热分解得到的三氧化钼再用氢还原，均能制得钼粉。通常，氢还原分两个阶段进行。

$$MoO_3 + H_2 \longrightarrow MoO_2 + H_2O$$

$$MoO_2 + 2H_2 \longrightarrow Mo + 2H_2O$$

第一阶段的还原，温度为600～700℃，接着在1000～1100℃时进行第二阶段的还原。表1-38为钼的质量情况。

表 1-38　钼中的杂质

杂质	ppm	杂质	ppm	杂质	ppm	杂质	ppm	杂质	ppm
O	500～1500	H	痕迹	W	10	Fe	40	Si	10
C	＜100	K	10	Al	10	Ni	10	Cu	10
N	20～30	Na	10	Ca	10	Cr	20	Mg	10

性质　钼为银白色金属（体心立方）。密度10.22克/厘米^3。熔点约2610℃

【46】 钨（wolfram）　W＝183.85

主要的钨矿石有黑钨矿（Fe、Mn）WO_4及白钨矿$CaWO_4$。

以黑钨矿为原料时，在矿石中加入碳酸钠及少量氯化钠或氟化钠，在800～1000℃熔融，使其生成钨酸钠，用水抽提。或者用浓氢氧化钠水溶液在加压下或1个大气压下煮沸，以钨酸钠抽提出来。白钨矿作原料时，用盐酸分解可以析出钨酸。

调节溶液的pH值，可以除去用上述方法得到的钨酸钠溶液中所含的硅，对于磷、砷可以利用添加氯化镁、氯化铵溶液的方法除去，钼可以利用添加硫化钠使之成为硫化物而除去。进一步，在精制钨酸钠溶液中加入氯化钙，生成的钨酸钙沉淀析出，在沉淀中加入盐酸使其析出钨酸，将此溶于氨水中，然后加热浓缩或中和而析出仲钨酸铵。

钨粉可由精制仲钨酸铵直接用氢还原制得；或者将仲钨酸铵用酸处理或热分解制得三氧化钨，再用氢还原来制取。一般情况下，用氢还原可分两、三个阶段进行。例如，第一阶段还原在450～600℃，第二阶段还原在750～1100℃时进行。

日本钨粉工业标准JIS规格[157]，纯度分为一级、二级、三级；按粒度进一步分为A、B、C、D、E。化学成分如表1-39所示，氧含量如表1-40所示，粒度见表1-41。

表 1-39 钨的化学组成（%）

级别	化学成分	
	纯度①	不挥发分
一级	99.9以上	0.02以下
二级	99.0以上	0.10以下
三级	98.0以上	未规定

① 纯度是减去Fe,Mo,不挥发分之差。

表 1-40 钨的氧含量（%）

级别	氧		
	粒度A	粒度B	粒度C，D，E
一级	0.8以下	0.4以下	0.3以下
二级	1.0以下	0.5以下	0.5以下
三级	未规定	未规定	未规定

表 1-41 粒度（微米）

粒度等级	粒度	粒度等级	粒度
A	<1.0	D	4.0 以上 < 8.0
B	1.0 以上 <2.0	E	8.0 以上 <16.0
C	2.0 以上 <4.0		

性质 钨为有金属光泽的灰钢色金属（体心立方）。密度19.26克/

厘米³，熔点3380℃。

【47】 **锰**（manganese） Mn＝54.9380

锰矿石大致分为氧化锰矿、碳酸锰矿及硅酸锰矿三种。

锰在工业方面可由下述方法制造，将锰的氧化物用其它金属在高温下还原的干法及作为湿法的电解法。

干法有用硅-镁合金或金属硅还原的电炉法及用铝还原的铝热剂法，但用这种干法所得产品质量不好，如得高质量产品可用电解法。

电解法中也有（1）硫酸盐电解法；（2）氯化物电解法。但是（1）法已成为主要的工业制法。这种电解法的主要条件见表1-42，所制得锰的质量[155]如表1-43所示。

表 1-42 锰电解所采用的主要条件

		阳 极	阴 极	阳 极	阴 极
电解液组成 克/升	Mn	10～18	25～35	8～10	34～36
	H_2SO_4	25～35		43～50	
	$(NH_4)_2SO_4$	120～140	125～135	135～140	135～140
	pH	1～1.4	7.0～7.6	—	—
电解液温度，℃		35～40		32～36	
槽电压，伏		5		5～5.3	
电流密度，安培/分米²		3.3～3.4		—	
电流效率，%		65～70		60～65	
电极材料	阳 极	铅合金		1%Ag-Pb合金	
	阴 极	不锈钢(18Cr12Ni2Mo)		不锈钢(18Cr12Ni2Mo)	

表 1-43 锰的质量（%）

		Mn	Fe	C	Si	P	S	H	N
普通品	A	99.9	0.002	0.01	0.01	0.0015	0.04	—	—
	B	99.96	0.0003	0.004	0.002	0.0001	0.017	—	—
脱氢品	A	99.9	0.002	0.01	0.01	0.0015	0.04	0.0006	—
	B	99.96	0.0004	0.005	0.002	0.0001	0.022	0.0001	—
氮化品	A	92～94	0.01	0.01	0.01	0.005	0.04	—	5～7
	B	93.6	0.0005	0.004	0.002	0.0001	0.021	—	6.37

日本工业标准中有锰的规格[158]，表1-44为产品的化学组成。

表 1-44 电解锰的规格

种　类	符　号	化　学　成　分，%					
		Mn	C	Si	P	S	Fe
电解锰	MMnE	余　量	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.04以下	0.01以下

性质 锰为银灰色金属〔体心立方（α、β、δ），面心立方(γ)〕，α、β的转变点为$82^{7}\pm3$℃，β、γ的转变点为1100±3℃，$\gamma\delta$的转变点为1138±0℃。密度7.42克/厘米^3(20℃)，熔点1244±2℃。

【48】 铼（rhenium） Re＝186.207

含铼的主要矿石为辉钼矿MoS_2，其中含有Re_2S_7或ReS_2，其含量为0.1～21克/吨。

焙烧辉钼矿，其中所含的硫化铼就被氧化为七氧化二铼。这种七氧化二铼在300℃以上显著地气化。烟尘中的铼用水抽提并除去不溶性杂质。一边向抽提液中通入空气，一边加入氯化钾，生成高铼酸钾而沉淀出来。由于所制得的高铼酸钾不纯，可用重结晶法提纯。然后将高铼酸钾用氢还原制成铼粉。

$$2KReO_4 + 7H_2 \longrightarrow 2Re + 2KOH + 6H_2O$$

一般情况，在高铼酸钾熔点550℃以下的温度下进行第一阶段还原，然后再在550℃以上的温度下进行第二阶段的还原。

如欲制得更高纯度的铼时，可将高铼酸钾直接制成高铼酸铵，再用氢气还原；或者将高铼酸钾用氢还原制得金属铼，从金属铼制成高铼酸铵，再用氢气还原。

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 \longrightarrow 2Re + 2NH_3 + 8H_2O$$

再者，将上述方法所制得的铼，在1000℃用氢处理以除去氧，在750℃进行氧化，制得六氯化铼，将六氯化铼水解则成为二氧化铼。再将此二氧化铼❶先在400℃、接着在600℃用氢还原，可以制得纯度为99.95%的高纯度铼。这种方法称为氯化物法。

---

❶ 原文为氧化铼(V)，有误。——译注

用上述各种方法制得的铼所含杂质见表1-45[159]。

表 1-45　用各种方法制得的铼中的杂质（%）

杂　　质	过 铼 酸 钾	过 铼 酸 铵	氯 化 物 法
Si	0.005	0.028	0.015
Fe	0.050	0.024	0.012
Al	0.009	0.094	0.008
Mn	0.007	0.002	0.007
Mg	0.002	0.038	0.005
Ca	0.008	0.017	0.002
Cu	0.001	0.002	0.0002
Mo	0.150	n.d	n.d
K	0.410	n.d	n.d
Na	0.150	n.d	n.d
Ni	0.003	n.d	n.d
Cr	0.004	n.d	n.d
合　　计	0.799	0.205	0.0492

注：n.d代表检测不出来。

性质　铼为银白色金属（六方晶系）。密度21.0 克/厘米^3。熔点3180℃。

【49】 铁（iron）　　Fe=55.847

市售的纯铁有下列各种：

（1）阿姆柯铁：为ARMCO公司（America Rolling Mill Co.）的制品，是利用碱性平炉所制造的纯铁。纯度为99.7～99.8%，并不比其它纯铁的纯度高多少。

（2）瑞典铁：为瑞典产品，是以瑞典的优质铁矿石为原料用木炭还原而制得的纯铁。

（3）羰基铁粉：这是一种将铁的羰基化合物进行热分解而制得的粉末状铁。因为其中含氧及碳为1～2%，所以可用真空加热法除去。

（4）电解铁：日本产的电解铁纯度高。经再电解就可以制得更高纯度的铁出售。

（5）约翰逊-马瑟纯铁：这种铁是英国Johnson & Matthey公司的产品，由于它是分光光度分析用标准试剂，所以对有关金属杂质有严格限制，纯度极高。

（6）其它：美国的Westinghouse公司的普隆（Puron）铁等作为研究用的高纯铁，在市场上是著名的。

上述各种纯铁中的杂质见表1-46。

表 1-46 纯铁的质量情况（%）

	C	N	O	S	P	Mn	Si	Cu	Ni
阿姆柯铁	0.01	0.003	0.07	0.02	0.004	0.02～0.06	0.001	0.04	0.02
瑞典铁	0.02	0.003		0.02	0.024	0.14	<0.01		0.03
羰基铁粉	0.03	0.02	0.02						
再电解铁	0.004		0.05	0.004	0.003	0.005	0.004	0.003	
约翰逊-马瑟铁	0.03	0.01	0.01			0.0003	0.0008	0.0002	0.0002
普隆铁	0.005	0.004	<0.00009	0.003	0.1	0.001	0.001	0.08	0.15

性质 铁是有灰白色光泽的金属〔体心立方（α，δ），面心立方（γ）〕，α、γ的转变点为911℃。密度7.87克/厘米^3（20℃）。熔点1536±1℃。

【50】 **钴**（cobalt） Co=58.9332

钴矿石有硫化钴矿Co_3S_4、辉钴矿CoAsS、钴土$CoO\cdot 2MnO\cdot 4H_2O$等。

用原矿制造钴时，可以进行银、镍、砷、铜等的回收，但是因矿石种类不同，炼制方法也就不同。

有代表性的炼制方法之一就是从扎伊尔及北罗得西亚的含钴氧化铜矿进行炼制，矿石中钴含量在6%以上，铜、铁不多于钴含量1.5倍的场合，将矿石与焦炭、石灰一起在电炉中熔炼，就生成合金及熔渣。用这种方法所得到的合金称之为假银，其中含Co42%、Fe39%、Cu15%、S1.6～2%。用20%硫酸浸取这种假银，精炼则成为氧化钴。又，钴含量在6%以下的场合，用硫酸浸取，再将精炼的溶液电解。从北罗得西亚的硫化矿炼制时，采用将硫化矿氧化焙烧，用硫酸浸取后电解的方法。

电解条件为：电解液Co60克/升、硼酸10克/升。pH3.3，温度60℃。槽电压1.8伏，电流密度1.72安培/分米^2。

钴的质量如表1-47所示。关于制造更高纯度钴的方法，曾有人对用异己酮作为溶剂的溶剂抽提精炼法进行了研究[160]。

表 1-47 钴的质量情况（%）

	Co	Ni	Fe	Cu	S	C
电解钴	99.6	0.33	0.003	0.004	0.002	0.015
	99.5	0.45	0.005	0.005	0.001	0.1
团矿粉	99.8	0.1	0.005	0.001	—	—
	99.3	0.5	0.05	0.02	0.01	0.03

性质 钴为有光泽的灰白色金属〔紧密堆积六方结晶（α），面心立方晶体（β）〕，α、β的转变点为417±7℃，密度8.9克/厘米(20℃)。熔点1492℃。

【51】 镍（nickel） Ni=58.70

炼制镍的主要原料为硫铁镍矿（Fe、Ni）S、硅镍矿〔所谓硅镁镍矿（Ni、Mg）$SiO_3 \cdot xH_2O$〕，硫铁镍矿由Ni1～3%、Fe30～40%、$SiO_2$20～25%、S15～25%及其它元素组成；硅镍矿由Ni2.8～3.5%、Fe7～15%、$SiO_2$35～40%、MgO25～30%及其它元素组成。

用硫铁镍矿炼制时。将硫化镍NiS精矿投入反射炉或高炉进行熔炼则生成镍锍，将这种镍锍放入转炉内，加入硅石进行熔炼，铁经氧化并和SiO_2一起成为熔渣而被除去，于是得到含铜的转炉镍锍。接着，用缓冷选矿法将铜变成硫化铜Cu_2S而除去，用反射炉熔融，制成电解精炼用阳极。此阳极的组成为：Ni75～76%、Cu2～3%、S20～22%及其它。

用硅镍矿炼制时。将矿石烧结以后，加石膏、石灰石、焦炭到高炉内进行熔炼，可制得镍锍（Ni+Co 20～25%、Fe55～60%、S13～15%）。将镍锍与硅石一起熔炼以除去铁，则成为电解精炼用的

阳极。此阳极的组成为Ni77～79%、Cu0.5%以下、S19～20%及其它。

镍的制造法主要以电解精炼法为中心。电解精炼时以Hybinett法为基础，其电解精炼的主要条件如表1-48所示。

表 1-48 电解精炼镍的主要条件

电解液组成，克/升			电解液温度 ℃	槽电压 伏	电流密度 安培/分米^2	电流效率 %
Ni	H_3BO_3	pH				
40	20	5	55	2.5	1.2	93
40	20	5.2	52	2.4～2.5	1.25～1.3	—
40	25	—	55～60	2.65～2.95	1.15～1.35	—
40	25	—	50～55	3.5	1.1	—
46～50	25	—	50～55	—	1.2～1.5	—

日本镍的工业标准规格[1610]及其化学组分如表1-49所示。

表 1-49 镍锭的规格

种类	符号	化学成分，%								
		Fe	Cu	Pb	Mn	C	S	Si	Co	Ni+Co
特类	N 0	0.02以下	0.005以下	0.001以下	0.002以下	0.02以下	0.001以下	0.005以下	0.30以下	99.95以上
1类	N 1	0.02以下	0.005以下	0.0015以下	0.002以下	0.02以下	0.001以下	0.005以下	—	99.95以上
2类	N 2	0.04以下	0.03以下	0.005以下	—	0.02以下	0.005以下	—	—	99.85以上
3类	N 3	1.00以下	0.80以下	—	—	0.25以下	0.05以下	—	—	98.00以上

惰质 镍为银白色金属（面心立方）。密度8.9克/厘米^3（20℃）。熔点1453±1℃。

【52】 铂族金属

Ru=101.07、Rh=102.9055、Pd=106.4、Os=190.2、Ir=192.22、Pt=195.09

铂族金属通常以微量含于超碱性火成岩中，这些岩经自然风化、崩裂，进一步被冲刷而生成冲积矿床，通常用这种矿床制造铂族元

素。有时也从属于伟晶岩矿床或接触矿床的铜、铁、镍等的硫化矿床中制取。

从矿石制取铂族的方法有干法，即从天然铂或砷化矿等制备的干法（将原矿石装入石灰制的炉内，用氫氧焰或城市煤气高温熔融氧化的方法）；也有处理白金矿及天然铂合金的方法有合金法（在原矿石中混入5倍以上的铅或锌，在石墨坩埚中加热至600℃使之熔融，然后很快地溶于酸的方法）等。

另一种方法是：在从铜、镍的硫化矿中制取铜、镍的工艺过程中，将其副产物作为制取铂族金属的原料。这种方法称作 INCO（International Nickel Co）法，这种方法是将含铂族元素的转炉锍（Ni+Cu约80%）粉碎，用Mond法（制羰基镍的方法）等抽提镍、铜以后的残留组分作为原料。用这种铂族原料制备粗铂族的工艺流程图如图1-45所示。

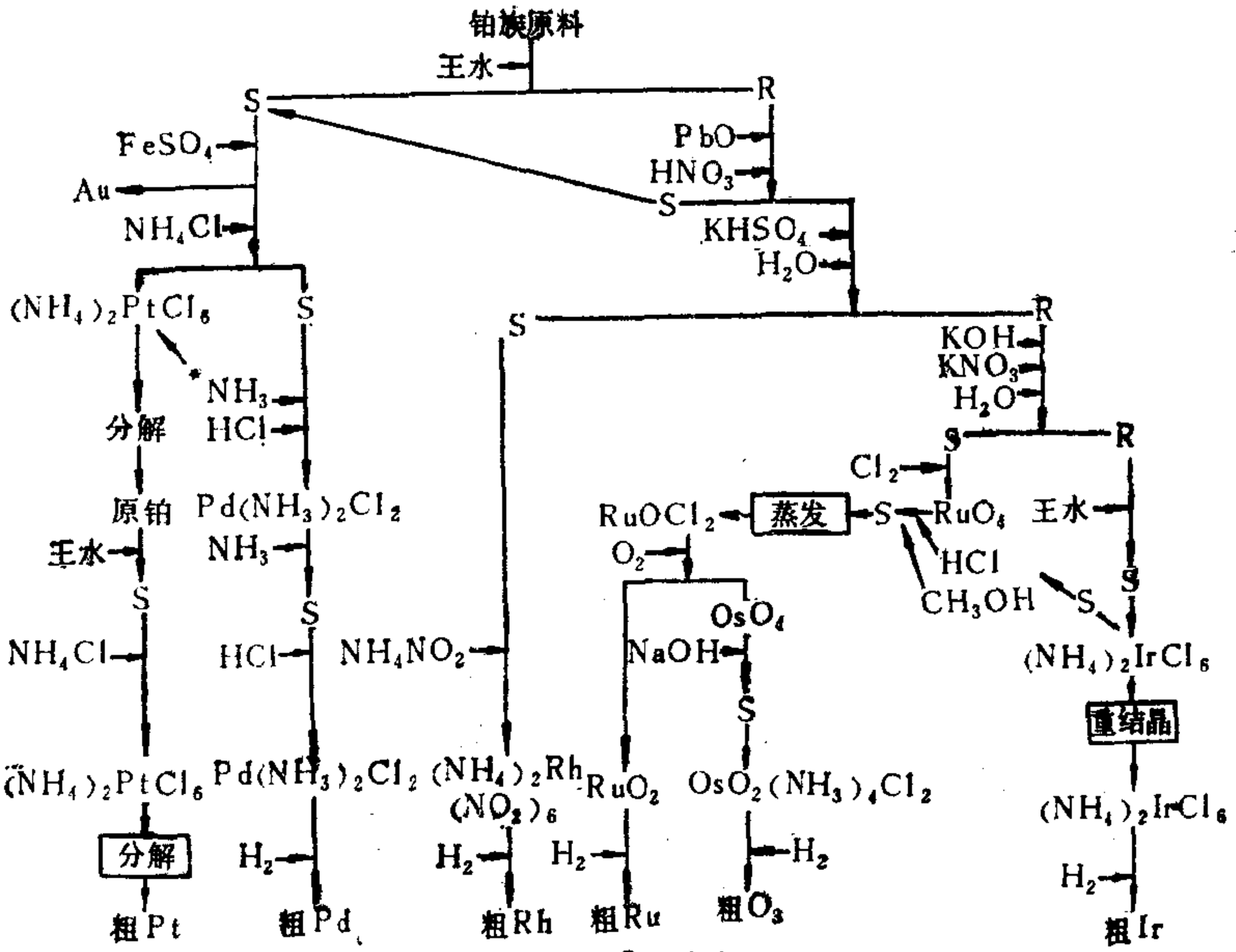


图 1-45 INCO法的工艺流程

S—溶液；R—残留分

这种方法制得的虽是粗铂族金属，但是能用精密的化学处理的方法予以精炼。利用反复进行氯络铂酸铵的沉淀操作，可以制得约99.99%的铂。再者，将氯络铂酸溶液在槽电压约1.5伏、电流密度为2～3安培/分米^{2}的情况下（最好用交流）电解，可以得到约99.98%的电解铂。钯、铱、铑、钌及锇也可用与铂同样的方法制备。反复进行氯络钯酸铵、氯络铱酸铵、氯络铑酸铵、氯络钌酸铵及氯络锇酸铵的沉淀操作，进行精炼，再用氢还原，就能得到约99.95%的钯、约99.9%的铱、约99.99%的铑等高纯产品。

性质 如表1-50所示。

表 1-50 铂族金属的性质

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
色 调	灰 色	白灰色	银白色	灰蓝色	钢白色	蓝白色
结晶构造	紧密堆积六方	面心立方	面心立方	紧密堆积六方	面心立方	面心立方
密度，克/厘米^3	12.43 (20℃)	12.44 (20℃)	12.16 (22℃)	22.5 (20℃)	22.4 (17℃)	21.45 (20℃)
熔点，℃	2250±10	1970	1552	3045±30	2543	1769

【53】 铜（copper） Cu=63.546

铜可用黄铜矿$CuFeS_2$、辉铜矿Cu_2S、赤铜矿Cu_2O等为主要原料进行炼制。

铜的炼制方法有干法及湿法，而以干法为主。在这种干法中有：（1）高炉法，适用于较小的规模，且矿石性状多种多样的场合；（2）反射炉法，适用于粉状矿石的方法；（3）自熔炼制法在无燃料的情况下进熔炼的一种方法；（4）氧炼制法，免去高炉、反射炉、自熔炉等的矿石熔解过程，只用转炉从矿石制粗铜的方法；（5）连续炼制法，制冰铜的过程及由冰铜制粗铜的过程不是间歇而是连续进行的方法。（2）及（3）为大规模炼制方法。

熔炼的目的是：将铜矿石熔融使金属硫化物（为Cu_2S+FeS称为冰铜）从脉石中分离出来。将精铜矿用高炉或反射炉等处理而制成冰

铜，再将冰铜的高温熔体直接装入转炉，往转炉中通入空气，使铁及硫氧化除去而得到粗铜。因为这样制得的粗铜含有金、银等，所以可以利用电解精炼得到电解铜，与此同时回收金、银。

在日本，电解精炼的条件如表1-51所示。日本的槽电压平均为0.34伏，较其他国家的平均0.22为高。这主要是因为日本的阳极中的铅含量较其他国家的铅含量平均值0.065%约高0.219%的缘故。

表 1-51　电解精炼铜的主要条件

电解液组成，克/升		电解液温度	槽电压	电流密度	电流效率
Cu	H_2SO_4	℃	伏	安培/分米²	%
52.3	199	58.5	0.33	1.82(DK)	93.6
45.8	205	56.3	0.27	1.81(DK)	91.2
46.1	149	52.4	0.36	2.04(DK)	92.2
41.1	204	51.3	0.35	2.02(DK)	90.1

注：DK—阴极电流密度。

关于铜的规格（作为原料铜）[162]，电解铜为 JIS H-2121，铜线锭为JIS H-2122，韧铜为JIS H-2123，磷脱氧铜为 JIS H-2124，无氧铜为JIS H-2125。

电解铜的化学组成如表1-52所示。在铜线锭及韧铜中Cu在

表 1-52　电解铜锭的规格

化学成分	%	化学成分	%
Cu	99.96以上	Pb	0.005以下
As	0.003以下	S	0.010以下
Sb	0.005以下	Fe	0.01以下
Bi	0.001以下		

注：Ag作为Cu处理不易检测。

99.90%以上，磷脱氧铜中Cu在99.90以上、P为0.004～0.040%，无氧铜中Cu为99.96%。更高纯度的铜为真空熔解铜，这种铜中的氧几乎检测不出来，再者，由于真空熔解，易挥发的杂质（如铅-铋等）被除去，可以得到99.99%～99.999%的高纯品。

性质 铜为略带红色的金属（面心立方晶系）。密度8.9克/厘米^3(20℃)。熔点1083.3℃，沸点约2582℃。

【54】 银（siliver） Ag＝107.868

银矿石有辉银矿（As_2S）等，与金一样，可以用氰化法制得银，但工业上的制法如图1-46所示，从炼铜、铅的沉淀物中回收。

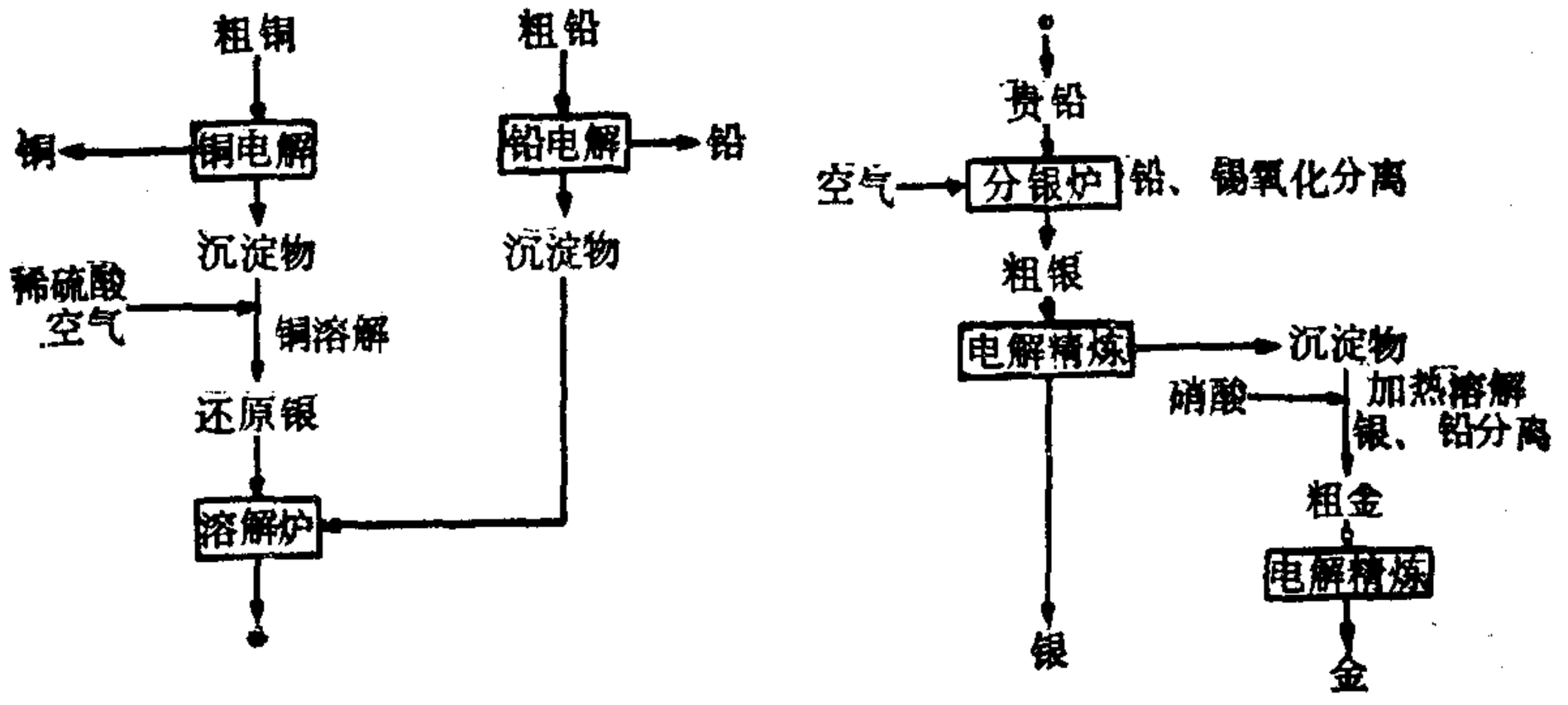


图 1-46 从粗铜、粗铅中回收金银的流程图

从这种工艺过程所得到的粗银约为98.5%，将这种粗银进行电解精炼就可得到99.95%～99.98%的银。如需更高纯度的银时，可再电解就能得到99.999%以上的产品。

电解精炼银时，采用的是Moeblus法，这种方法又可分为：固定阴极式、旋转阴极式和上下冲动阴极式等方法。电解精炼银的条件如表1-53所示。

银的日本工业标准JIS[163]，其化学组成如表1-54所示。

性质 银为美丽的白色金属（面心立方），密度10.49克/厘米^3(20℃)。熔点960.7℃，沸点2150±20℃。

表 1-53　电解精炼银的条件

电解液组成，克/升		电解液温度	槽电压	电流密度	电流效率
Ag	HNO_3	℃	伏	安培/分米²	%
40	4	60	3	3.2 (DK)	97.5
50	3	35	1.1	1.75 (DK)	97.5
50	10	45	2.5	2.7 (DK)	95
50	3	45	2.5	2.5 (DK)	96
50	5	50	2.3	4.55 (DK)	90

注：DK—阴极电流密度。

表 1-54　银锭的规格

种　类	化学成分，%					备　注
	Ag	Pb	Bi	Cu	Fe	
一类银锭	99.99 以上	0.001 以下	0.001 以下	0.003 以下	0.002 以下	主要用于感光材料
二类银锭	99.95 以上	0.005 以下	0.005 以下	0.030 以下	0.003 以下	其它一般工业用

【55】 金（gold）　　Au=196.9665

金虽有以天然金形态产出，但可以从含金石英质矿、含金粘土质矿及硫化金矿等矿石中制得。

这种炼制法主要为氰化法。氰化法的反应如下：

$$2Au + 4NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH + H_2O_2$$

$$2Au + 4NaCN + H_2O_2 \longrightarrow 2Na[Au(CN)_2] + 2NaOH$$

所生成的$Na[Au(CN)_2]$可依下列反应使金游离出来：

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow 2Au + Na_2[Zn(CN)_4]$$ ❶

金与银一样，也可从炼制铜、铅的副产物中制取（参阅〔54〕银）。这种过程所得到的金纯度为96～99%，将此进行电解精炼，就可得到99.99%以上的金。需要更高纯度的金时，经进一步电解就能得到

❶ 利用Zn产生氢可用于还原。

99.999%以上的高纯品。

用 $HAuCl_2$ 与盐酸的混合液电解精炼金的条件如表1-55所示。

表 1-55 电解精炼金的主要条件

电解液组成，克/升		电解液温度 ℃	槽电压，伏		电流密度 安培/分米²	交流/直流 %	电流效率 %
Au	HCl		直流	交流			
100	100	70	0.8	3.0	7.3 (DK)	2.4	100
82	100	85	0.2	0.25	2.2 (DK)	1.6	98
65	50	70	0.6	1.8	5.5 (DK)	2.1	97.5
100	100	70	0.55	5.4	6.7 (DK)	1.4	100
90	200	60	0.3	—	4.75(DK)	—	99

注：DK—阴极电流密度。

性质 金为深黄色金属(面心立方)。密度19.26克/厘米³(20℃)。熔点1063℃，沸点2710℃。

【56】 锌 (zinc) $Zn=65.38$

锌以闪锌矿 ZnS 为主要原料进行炼制。

炼制法有干法及湿法。在干法方面有水平罐法、竖罐法、电热蒸馏法、ISP (Imperial Smelting Process) 法等；湿法方面有电解捕集法。现在电解捕集法得到了广泛的应用。

无论是干法还是湿法，都是将精矿焙烧制成氧化锌。用干法时，将焙烧矿进一步烧结或用团矿法制成块状，在罐中或电热炉中用碳还原为锌。ISP法是一种以同时炼制锌及铅为特点的方法。

电解捕集法，将焙烧的粉状锌矿用电解尾液即含硫酸锌的稀硫酸溶液抽提，向制得的硫酸锌水溶液中加入二氧化锰将铁氧化以后，使铁、砷、锑等沉淀除去。然后加入锌末及亚砷酸，以除去铜、镍、钴，再次加入锌末，使镉析出除去之后的清液作为电解液进行电解。

锌是一种远比氢（的电极电位）低的贱金属❶，但是电解时，在锌的表面由于氢过电压高而电解析出。为了用高电流效率进行电解，必须注意电解液浓度、电解液的精制度、电流密度等。电解捕集的条

❶ 原文此处有误。——译注

件如表1-56所示。

表 1-56 锌电解捕集的主要条件

	电解液组成，克/升		电解液温度 ℃	槽电压 伏	电流密度 安培/分米²	电流效率 %	电极材料	
	Zn	H_2SO_4					阳极	阴极
浓酸法	50	270	30～35	3.4	10.9	88～93	1%Ag-Pb	Al
中酸法	47	196	38	3.48	5.6	93.6	1%Ag-Pb	Al
稀酸法	55～62	112～114	30～36	3.7	4.6	90～93	0.75%Ag-Pb	Al

锌的JIS规格[164]及其化学组分如表1-57所示。将最纯的锌(Zn 99.995%以上）经低压蒸馏可以得到99.9999%以上的锌。

表 1-57 锌锭的规格

种类	截面符号	化学成分，%				
		Zn	Pb	Fe	Cd	Sn
最纯锌锭	○○	99.995以上	0.003以下	0.002以下	0.002以下	0.001以下
特种锌锭	○	99.99以上	0.007以下	0.005以下	0.004以下	—
普通锌锭	□	99.97以上	0.02以下	0.01以下	0.005以下	—
蒸馏锌锭 特级	△	99.6以上	0.3以下	0.02以下	0.1以下	—
蒸馏锌锭 一级	1	98.5以上	1.3以下	0.025以下	0.4以下	—
蒸馏锌锭 二级	2	98.0以上	1.8以下	0.1以下	0.5以下	—

注：防腐用锌，可使用Fe在0.001以下的最纯锌锭。

性质 锌为蓝白色金属（紧密堆积六方晶系）。密度7.13克/厘米³（20℃）。熔点约419.5℃，沸点约906℃。

【57】 镉（cadmium） Cd=112.40

镉矿石虽有硫化镉矿（CdS），但镉几乎都是以制锌、铅的副产物为原料制取的。炼制锌的副产物为：（1）电解法的抽提液用锌净

化时产生的沉淀物；（2）蒸馏法的烟灰等。

电解法的沉淀物由10～12%的Cd、6～8%Cu、30～35%Zn 组成。用含约10%硫酸的电解尾液抽提沉淀物。为了使铜还原，可加入必要的锌末除去铜。除铜以后的处理液中含有硫酸锌及硫酸镉，在其中加入锌末或锌片，则生成由70%Cd、约5%Zn所组成的镉（海绵状镉）。再将海绵状镉干燥、氧化、粉碎以后，用镉的电解尾液将镉溶解出来，再经电解而制取出镉。

镉的电解条件与锌近似，虽然电解液中的杂质的直接影响不象锌电解时那么明显。但是在电解液的循环中，有锌、钴、砷、锑等杂质的积累，所以必须及时更换电解液。电解捕集的条件如表1-58所示。

再者，利用蒸馏法的烟灰制备时，将这种烟灰经硫酸酸化再焙烧，这样制得的镉（海绵状），经减压蒸馏就能制成 99.999% 以上高纯度的镉。

表 1-58　镉电解捕集时的主要条件

电解液组成，克/升		电解液温度	槽电压	电流密度	电流效率	电极材料	
Cd	H_2SO_4	℃	伏	安培/分米^2	%	阳　　极	阴极
100～140	70～80	35	2.6	0.4	80～90	1%Ag-Pb	Al
40～70	110	20～30	2.5～2.6	0.6～0.7	85～95	1%Ag-Pb	Al
50～70	110	20～25	2.65	0.58～0.7	90	1%Ag-Pb	Al

镉的日本工业标准规格[165]及其化学组成见表1-59。镉的质量情况见表1-60。

表 1-59　镉锭的规格

种类	化学成分，%				
	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
镉锭1级	99.99以上	0.006以下	0.003以下	0.002以下	0.002以下
镉锭2级	99.96以上	0.020以下	0.015以下	0.005以下	0.005以下

表 1-60 镉的质量（ppm）

Cd,%	Pb	Cu	Zn	Fe	Ag	Bi	Tl
99.999	—	<0.5	<1	0.2	—	—	—
99.999	<1	<1	<0.5	<0.5	n.d.	—	—
99.999	<1	<1	—	—	<0.5	—	—
99.999	<1	n.d.	—	<1	—	—	—
99.999	—	<1	—	—	<1	<1	—
99.999	0.1～0.2	0.1～0.2	—	—	0.1～0.2	—	0.1～0.2

注：n.d.—检测不出来。

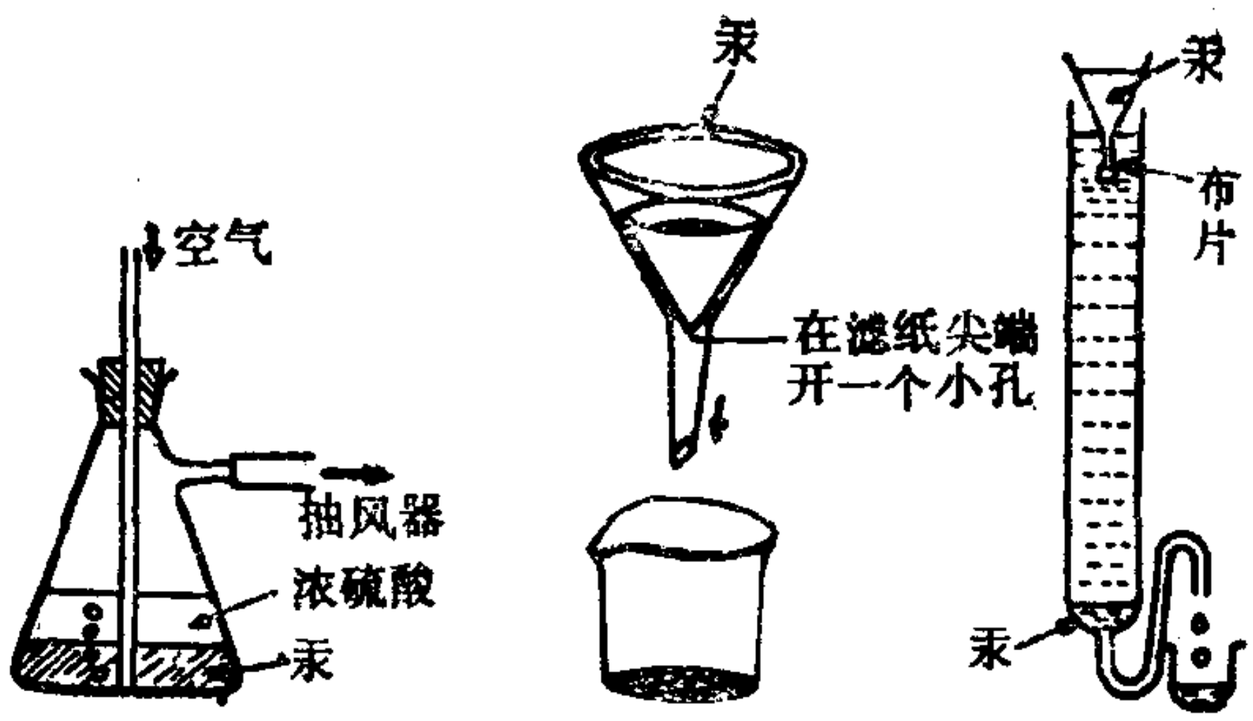
性质 镉为具有锡样白色的金属（紧密堆积六方晶系）。密度8.65克/厘米^3（20℃）。熔点约321℃，沸点约767℃。

【58】 汞（mercury） Hg=200.59

市售的汞是以辰砂HgS为原料的。将它在空气中加热至350～400℃使之产生汞蒸气进行蒸馏，或与生石灰或铁一起加热至500～700℃成为汞蒸气然后冷却而制得。在实验室，用市售的汞最为简便。市售的蒸馏汞已提纯到可直接用于压力计的程度，但是通常的汞除混入与其它金属形成汞齐之类外，多半还有尘土及其它杂质，需要进行提纯❶。试剂的规格为JIS K8572-61。

提纯方法1 混入的主要杂质有水、油、润滑脂等，溶解在汞中的杂质为锌、铜、铅、锡等，可用下述方法除去：混入的杂质可以用细孔滤纸或皮革等过滤除去；溶解的金属杂质，可以通入空气使其氧化而过滤除去，进一步加15～20%的硝酸、5%的硝酸亚汞 $HgNO_3$溶液振荡，再水洗，进行提纯。上述步骤，最好使用如图1－47（a）所示的装置。将汞放在广口厚壁玻璃瓶里，通入空气❷，则溶解的金属就成为氧化物而浮起，再用图1-47（b）所示装置过滤。最后，用图1-47（c）所示的装置，将汞滴入装 $HgNO_3$溶液的高60～100厘米、直径4～5厘米玻璃管中。玻璃管上部的漏斗顶端包有数层纱布或将漏斗顶端拉成细毛细管，使汞成为小珠落下。在玻璃管下端置有内径1毫米左右的小管。

❶ 参看《新实验化学讲座》，1卷“基本操作Ⅱ”，P.757。
❷ 因为汞极重，通空气时瓶的振动颇大，最好装在聚乙烯烧杯中以防止事故。

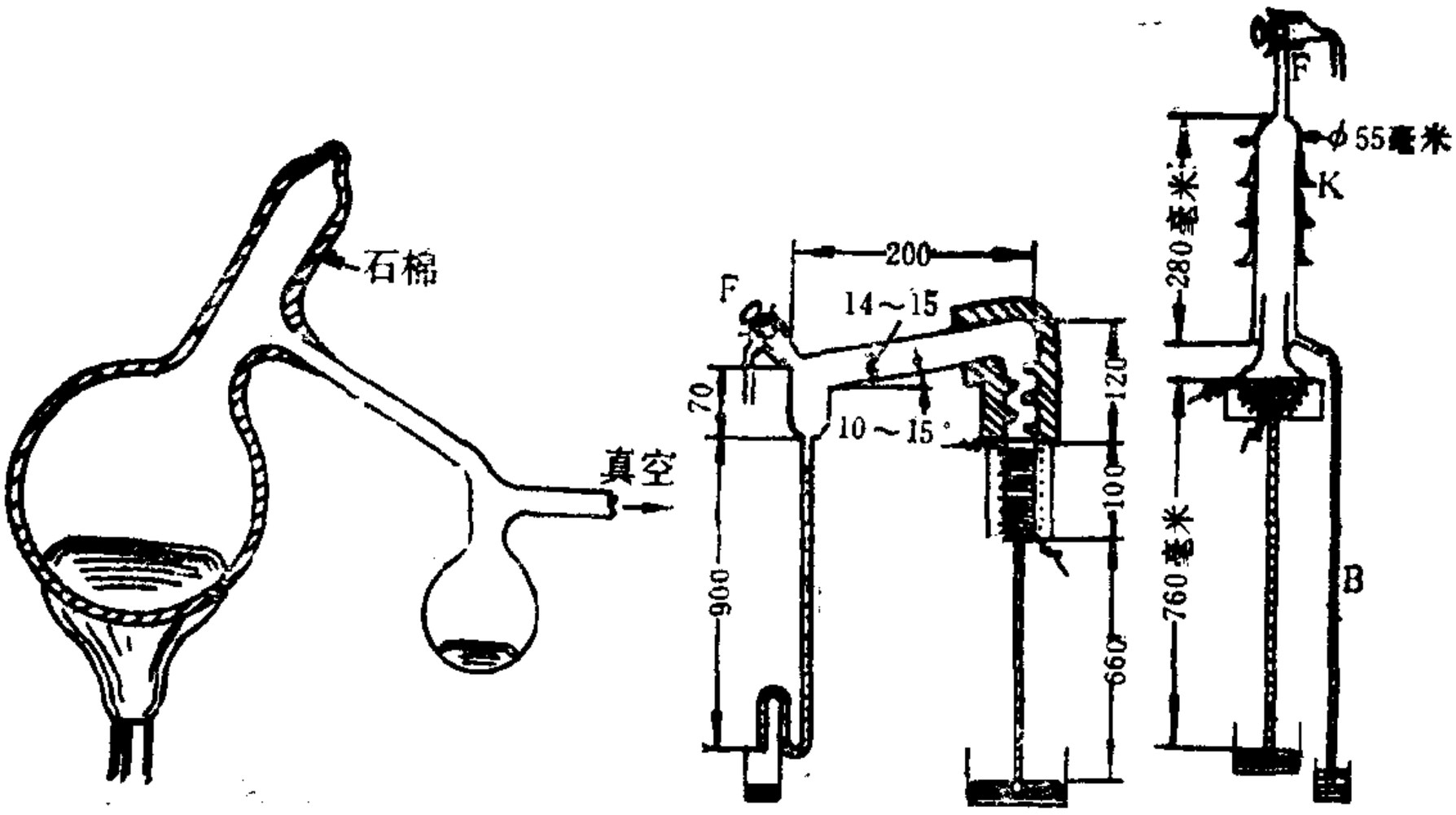


(a) (b)[166] (c)[166]

图 1-47 汞的洗涤净化装置

用冷的饱和高锰酸钾水溶液洗涤也是有效的方法。将汞和新配制的 $KMnO_4$ 溶液一起振荡，每30秒观察一次，反复进行，直到颜色不再改变为止，再依次用水及稀硝酸洗涤。

提纯方法2 在通常的情况下，用提纯方法 1 已经提纯过的汞，具有很高的纯度，但混入金、银以及能形成汞齐的物质时，用提纯方法 1 是无法除去的。为此，可采用蒸馏法进行提纯。在这方面，研究了各种装置，但基本上是由派热克斯玻璃容器和加热器所组成（如图



(a)[166] (b)[167] (c)[167]

图 1-48 汞的蒸馏装置

1-48所示)。其中（a），在需要量少时用之。

性质 汞为银白色的沉重液体，熔点－38.86℃，沸点356.66℃。比重13.558（15℃）、14.193（－38.87℃）。对100毫升水的溶解度为2×10^{-6}克（20℃）、6×10^{-5}克（100℃）。

注意 汞的毒性极强，即使是少量，如果长时间接触也是危险的。特别是蒸馏时，如果漏出汞，则很容易中毒。如果汞滴掉在地上，被灰尘所包裹，或与其它金属形成汞齐，蒸气压显著减小，危险性下降。但是汞蒸气毕竟是危险的。因此，当汞洒落时，尽可能认真地收集起来为好。为此，最好使用市售的滴液吸移管式的拾汞器或汞移液管。绝对不能用手拣拾。再者，大量处理时，必须戴用防护眼镜、防尘面罩、防毒面具，穿劳动卫生防护服等。

【59】 钍（thorium） Th=232.0381

注意 钍为放射性物质，关于它的处理，参照7.2。

制法 1[168][169] 用金属钙还原二氧化钍ThO_2。

在图1-49所示的反应器中，装入由100克ThO_2、43克蒸馏钙❶、30克无水氯化钙❷组成的混合物。将系统抽成真空以后，换以高纯度氩气，并保持常压，提高电炉温度，在950℃使其反应4小时或1050℃反应3小时。冷却后，将反应凝结物从容器上剥离下来，加以粉碎。放进烧杯中，用水浸取。因浸取之初放热、起泡，所以必须在烧杯外侧用水冷却。通常，在数小时之

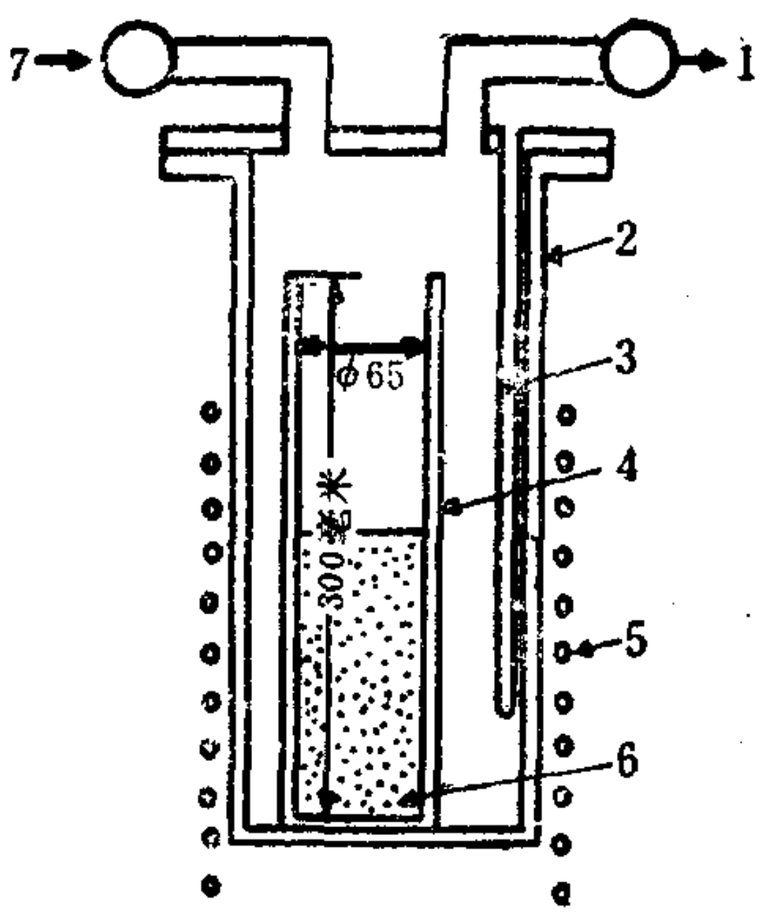


图 1-49 ThO_2的还原容器[169]

1—通真空泵；2—25-20不锈钢；3—热电偶；4—反应器（18-8不锈钢）；5—加热器（铬铝钴耐热钢螺带式）；6—试样；7—氩气

❶ 蒸馏钙可用蒸馏时所粘附的树枝状钙原样切成1～2厘米的小片，最好氧含量少些。

❷ 为了除去水分，将特级氯化钙试剂在10^{-2}～10^{-3}托的真空下加热到500℃，然后使用。

内，使反应物变成泥状，用倾析法除去大部分钙，接着用稀硝酸（1∶8）洗涤约十分钟。用水洗涤，进行抽滤。用丙酮、无水酒精脱水之后，进行真空干燥。

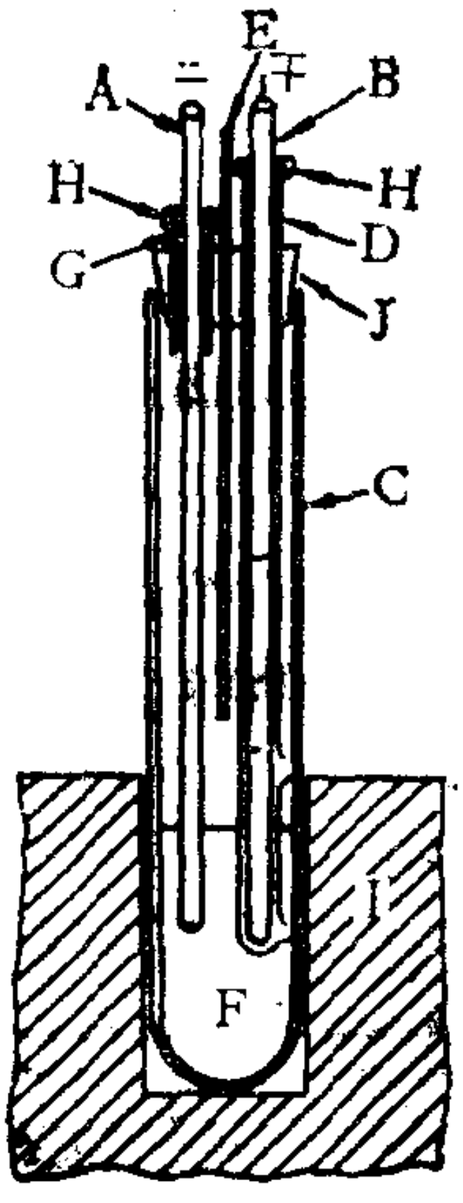


图 1-50　熔盐电解槽[170]

A—Mo棒(径1.27厘米)；B—Th棒(上部铜棒)；C—高硼硅酸耐热玻璃电解槽(外径7.94毫米；厚1.58毫米；长432毫米)；D—阳极保护管（派热克斯管，直径17毫米×长 406.4 毫米)；E—氩气导入管（派热克斯管，直径 9 毫米×长203.2毫米)；F—电解质（深127毫米)；G—派热克斯衬套（直径17毫米×长101.6毫米)；H—电极支撑；I—电炉；J—橡皮塞（№18）

制法 2[170]　熔盐电解法

在59%（摩尔）氯化锂LiCl、41%氯化钾KCl所组成的混合熔融浴中，将无水四氟化钍 ThF_4 或无水四氯化钍进行电解。钍盐的浓度为LiCl-KCl浓度的 30～35%（重量）。

图1-50所示的电解槽内保持为氩气气氛，首先加入钍盐，在钍盐之上加入 LiCl·KCl 盖住钍盐。将炉温升至550℃，在24小时之内保持不动，使钍盐熔融。在此期间，连续通入高纯度氩气❶ 以防止生成氧化物。然后改变炉温：以ThF_4为原料时，为400～450℃；以$ThCl_4$ 为原料时，为595～650℃。装入阴极钼棒，阳极钍棒或石墨棒进行电解。电压20伏，阴极电流密度0.15安培/厘米^2，电解6～8 小时。电解完毕，将阴极从熔盐中提上来，待冷后取出。因为在阴极上凝结着树枝状的钍结晶及凝固的碱金属盐，所以应用冷水浸取分离、溶解。用1:10的稀硝酸处理，接着用水冲洗，再用丙酮、酒精脱水以后，在真空中进行干燥。

经常还使用下面两种方法：$KThF_5$在NaCl中于 800～900℃ 进行

❶ 将焊接用氩气〔氧<0.002%（体积)；水分<0.02毫克/升〕通过高氯酸锰管，干燥后使用。氮可溶于结晶析出的钍中，所以是一种禁物。

电解的方法；$ThCl_4$在NaCl + KCl（重量比2:1）的混合盐中在800℃进行电解的方法[171]。因为在电解时产生氯气，故最好在电解槽上部安装排气管。

制法 3[171][173] **碘化物的热分解方法**

因为这种方法是利用四碘化钍与高温钨丝接触时分解为金属钍的反应，所以可以得到高纯度的金属。在图1-51中的派热克斯玻璃管A与钼筒B之间的环隙部分装入金属片。从派热克斯玻璃支管D将系统抽成真空的条件下，将反应管温度升到510℃进行脱气，在此期间用干冰冷却碘容器。脱气完毕将系统密封，加热碘容器，使碘从D进入反应管内，在260℃钍转变为碘化物。将炉温升至450～475℃，使钨丝F通电。钨丝的电阻值由于钍结晶的析出而逐渐变小，必须调节$I^{1/3}V$至恒定值，使钨丝的温度保持在1100～1400℃。目标开始时为66伏、0.7安培，4小时以后为32伏、20安培左右为宜。在12小时之内，可以制得约200克金属钍，收率为91%。也可用ThC_2作起始原料。在这种场合下，在350℃就能转变为碘化物[174]。

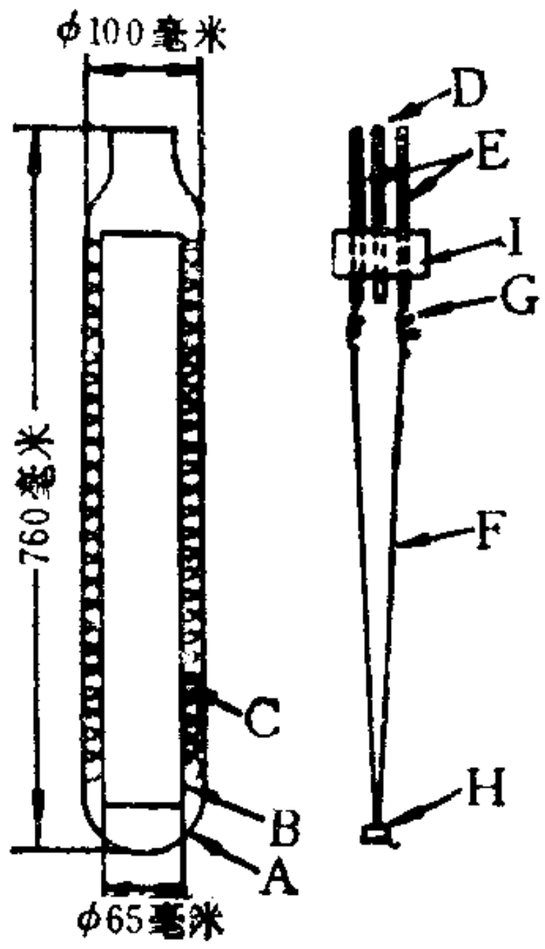


图 1-51 碘化法的装置[172]

A—派热克斯管；B—M_0筒；C—钍片（3.5～4公斤）；D—派热克斯管（直径18毫米、与碘容器连接。使用20～40克碘）；E—钨电极（直径64毫米）；F—钨丝（直径0.07毫米，全长120厘米）；G—钼丝（固定为螺旋状）；H—石英锤；I—盖(使反应管密封)。

除上述各种方法外，将ThF_4在高压容器中用金属钙还原[175][176]，是工业规模常用的方法。也有用$MgCl_2$——$CaCl_2$——CaF_2作为助熔剂，利用Mg-Zn将ThO_2还原的方法[177]。关于这些方法可参阅〔60〕铀。

性质 钍为银白色像铅那样软的金属（Vickers硬度指数为3.5）[178]。密度11.72克/厘米^3。熔点1750℃[179]。在1380℃以下时为α-Th（面心立方，a =5.084 Å）。在此温度以上到熔点之间为β-Th

（体心立方，a＝4.115 Å）[180]。块状的钍，即使放置在空气中，仅表面被氧化，但细粉状就有着火的危险。着火温度为280℃（在空气中）、450℃（在CO_2中）、500℃（在氮中）[181]。慢慢溶于稀盐酸、稀硝酸、稀硫酸。在浓硝酸、浓硫酸中迅速溶解。

【60】 **铀** (uranium)　　U＝238.029

注意　铀为放射性物质，关于它的处理，参阅7.2。

制法1[182][183]　用金属钙还原四氟化铀UF_4。

在高压反应容器中加热UF_4、钙、碘的混合物使之反应。图1-52所示为制造10克铀所用的高压反应装置之一例❶。原料可用含氧化物在1%以下的无水UF_4。将蒸馏的金属钙片在氩气流下捣碎成20～80目粉末❷。钙的用量较下式化学计算量多25%。

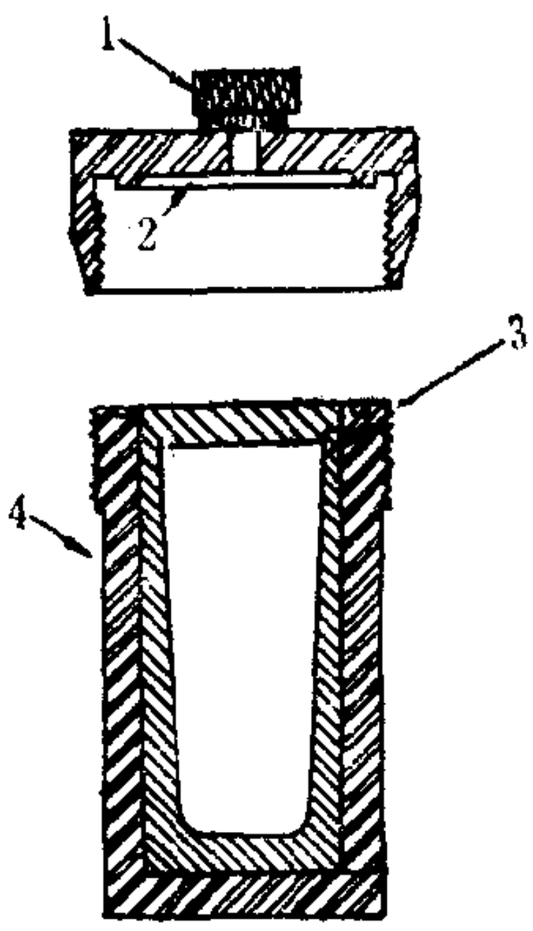


图 1-52　实验室规模还原用反应容器[182]

1—螺旋活塞（用于抽真空，然后通入氩气）；2—铜垫圈；3—氧化镁衬里；4—铁制反应容器

单位：毫米

$$UF_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2$$

碘用再蒸馏后的试剂（30～80目），每克分子UF_4加0.15克分子的碘。碘既是引发剂同时对降低熔渣的熔点也是有用的。将以上三种成分在氩气中混合后，装入高压反应容器。容器内的气体最好是氩气❸，但制备10克以上的铀时，即使直接用空气，收率也几乎不变。将反应容器密封，用感应炉加热。装量越少升温速度越需要快些。当10克量时，在开始2分钟内升到500℃，再在2分钟内升至775℃，以后4分

---

❶ 图中的氧化镁衬里是将MgO粉末在石墨模型中用中型石墨模捣结实，然后取出中型模，放入感应炉内，在2200℃加热20分钟，烧结而制得的。

❷ 制备500克以上的铀时，可直接使用钙片。

❸ 用威尔逊密封的真空控制阀将螺旋活塞放松威尔逊密封的真空控制阀，将容器抽成真空，然后充满氩气。

钟内升至800℃，然后切断电源。放冷后，反应生成物1:3的乙酸处理，除去附着于表面的熔渣及过剩的金属钙。用水洗涤，再用丙酮洗涤以后进行干燥。

利用钙的还原反应，不用高压反应容器，在惰性气流中，在常压下也可以进行[183]。多数情况下使用镁作为活性金属[184]。因为UCl_4有吸湿性不宜用❶。也有用金属钙还原UO_2的方法。但是，在还原氧化物时，生成氧化钙熔渣，由于其熔点高达2600℃，所生成的铀不能凝结，一直为粉末状，容易被氧化[185]，可是，由于添加$CaCl_2$可以改善一些[186][187]。在实验室规模，另外也有使用锂[183]、钠[188]（进行还原）的。

制法2[177][189]　在熔盐中用ZnO_2-Mg合金还原U_3O_5的方法

在氧化铝容器中装入400克ZnO_2-Mg合金〔Zn90%（重量）、Mg 10%（重量）〕及200克卤化物助熔剂〔($CaCl_2$47.5%（摩尔）、$MgCl_2$ 47.5%（摩尔）、$CaF_2$5%（摩尔）〕，加热至750～800℃，则物料熔融，分为二层。下层为合金相，上层为助熔剂相，然后转动石英制螺旋桨（400～600转/分），搅拌上述熔融物。接着加入50克以下的U_3O_5。U_3O_5悬浮在助熔剂中，由于镁的还原作用，金属状铀就熔入合金相。反应系统的气流最好用氩气，但也可以用空气。在上述温度下搅拌约30分钟以后，流入石墨铸模。收率大约为99%。然后把已固化的Zn-Mg-I合金放进蒸馏罐中，在将罐抽成0.1托的真空的条件下，加热至900℃，蒸发除去锌、镁❷[176][177]。由于所得到的海绵状铀容易被氧化，所以紧接着使其在氧化铝容器中熔融，浇铸到石墨铸模中。铸造温度为1250℃[190]。

制法 3[191]　熔盐电解法

在LiCl〔59%（摩尔）〕KCl〔41%（摩尔）〕中电解无水三氯化铀

---

❶ 如果有水分就生成UO_2，就使还原反应不能进行彻底。再者，在反应时也发生氢气，使高压反应容器内压力增至非常高，这是危险的。

❷ 这些金属可用冷却捕集器捕集。因为蒸发组分的量很多，所以捕集器的容量必需很大。

UCl_3。电解槽如图1-53所示。电解槽中充满干燥的高纯度氩❶。首先装入无水 UCl_3，接着加入无水 LiCl-KCl 共晶盖住 UCl_3。使组成为 33.3%（重量）UCl_3、30.0%（重量）LiCl、36.7%（重量）KCl。

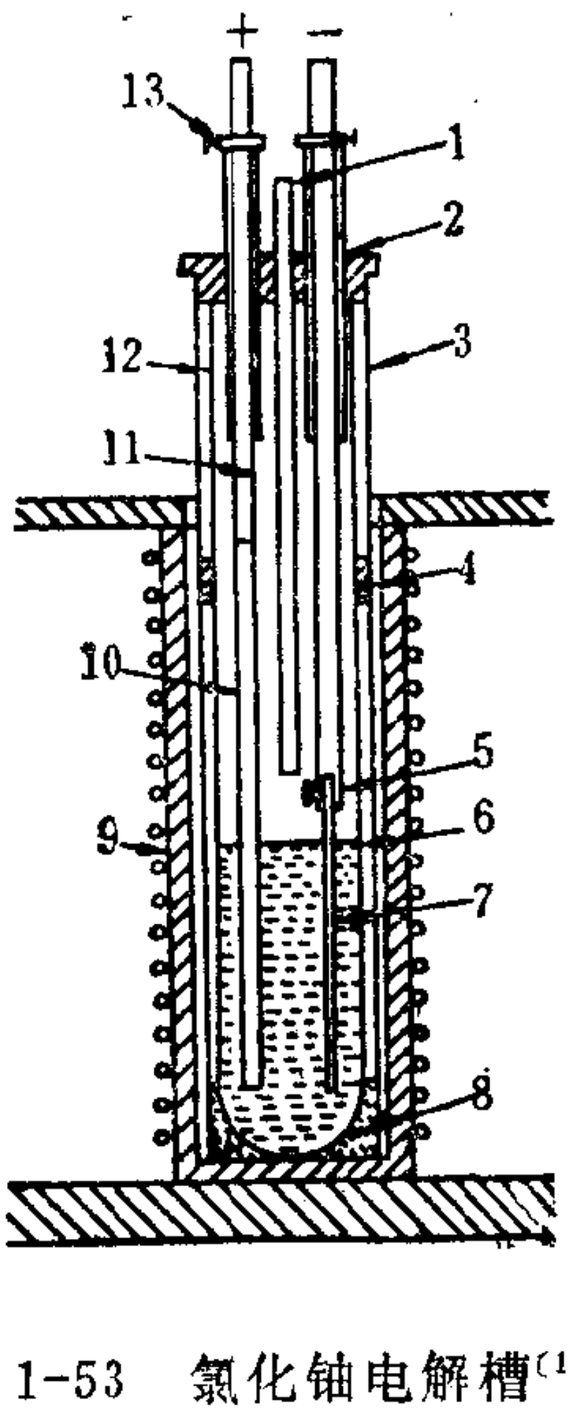


图 1-53　氯化铀电解槽[191]

1—氩气导入管；2—支撑管（管塞为拉维石❷）；3—不锈钢套；4—石棉；5—阴极；6—熔融液面；7—与电解液接触的阴极部分（Mo 或 Ta）；8—石棉垫；9—氧化铝管电炉；10—阴极的下部（U或石墨）；11—阴极上部（Cu棒）；12—高硼硅酸耐热玻璃电解槽；13—夹子

一面通入氩气，一面使温度上升到450℃，暂时保持这一温度。其后，将操作温度降至400～425℃后，将电极下放到熔盐中间，进行电解。

此时，先进行约30分钟预电解，接着更换钼电极进行正式电解，就可以除去相当一部分杂质、水分等。电解电压为2伏，电解时间为6～8小时。电解完毕后，将电极从熔盐中提上来，在氩气流中放冷。因为在阴极上析出树枝状金属铀，同时还粘附着氯化物，所以可将其浸入冷水中溶解而除去。用稀硝酸处理，用水洗涤，用丙酮、乙醇除去水分。

用于电解的铀盐除 UCl_3 外，也常用 UF_4[193][194]，也有使用 KUF_5[195]或 UCl_4[192][194][196]。

除上述制法外，也有将 UO_2 或 U_3O_5 与石墨混合，在真空中加热至2200℃的方法[197][198]；将 UO_2、石墨混合物作为阳极进行熔盐电解的方法[199]等。

性质　铀为银白色金属，在空气中被氧化后，表面就变黄，数日之后，表面就被黑色氧化膜所遮盖。维克斯（Vickers）硬度指数为

---

❶ 焊接用氩，参阅P. 130的注。

❷ 拉维石（lavite）是美国出产的一种经过处理的冻石产品。

210～220VHN❶ (10公斤负荷)[200]。668℃以下为α-U，斜方晶系、a = 2.8536、b = 5.8698、c = 4.9555 Å，密度19.05克/厘米^3 (24.6℃)[201]；在668℃～775℃变为正方晶系的β-U，a =10.759、c =5.656 Å (720℃)。775℃以上至熔点 (1132℃) 为体心立方晶系的γ-U，a =3.524 Å (805℃)。粉末状金属铀，常温下在空气中也能着火。即使在二氧化碳或氮气中，当温度为200～400℃时也有着火的危险。比钍更富有反应性。易溶于高氯酸、浓硝酸，与浓盐酸激烈反应而残留下黑色沉淀物。逐渐溶于氟氢酸、磷酸，但是不溶于稀硫酸[202]。

【61】 钚 (plutonium) Pu及超铀元素

注意 钚为放射性元素，关于它的处理，一定要参阅7.2。

钚及超铀元素金属与铀、钍等一样可用碱金属或碱土金属还原它们的氟化物、氯化物或氧化物，或在熔盐中电解还原而制得。

制法 1 图1-54所示为制备微克级到毫克级金属钚所用的双层坩埚法装置[203]。将放有无水氟化物 (MF_4或MF_5，M为钚及超铀元素) 的氧化钍坩埚放到贝利里耐火坩埚 (氧化铍坩埚) 中，并且加入十倍量的金属钡，在真空中加热到1400℃，就可以得到所需的金属。这时还原用金属熔融与被还原物质接触发生激烈的反应，因所生成的金属是分散的，难以得到块状物，可用图1-54所示那种陶瓷盖将两者隔开，用还原用金属蒸气进行还原。也可以用锂代替钡作为还原用金属[204]。

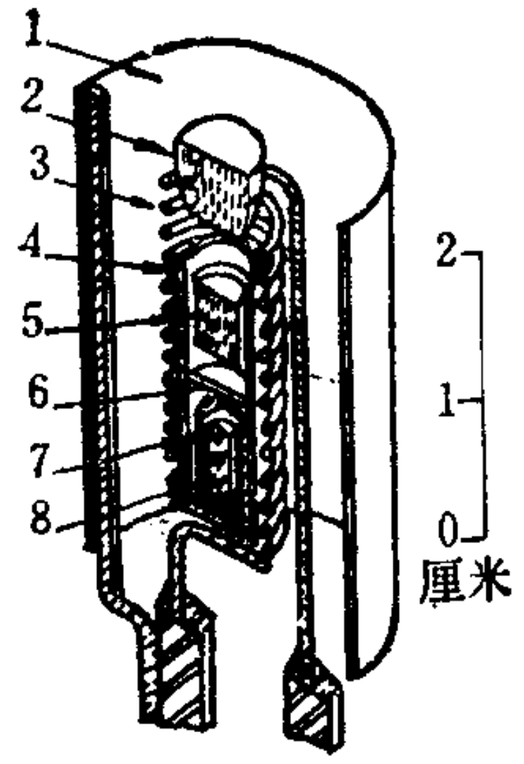


图 1-54 制备微克金属钚的生产装置

1—钽；2—热反射板；3—钽盘管；4—贝里利耐火材料保护层；5—还原用金属；6—耐火材料盖；7—氧化钍内部坩埚；8—PuF_3粒

制法 2 所用的无水氟化物，通常是用氟处理氧化物而制成的，

---

❶ VHN为Vickers Hardness Number维氏硬度值。——译注

用湿法很难制备❶。但是用下述方法[205]，不用干燥氟气也可以使金属还原。向钚的酸性溶液中加入亚硝酸钠$NaNO_2$，将钚调节为四价Pu状态之后，加10%HF就可生成$PuF_4 \cdot 7/6NaF$。将它过滤干燥，与数倍量的金属钙混合，装入钽坩埚中，在真空中或惰性气体中加热至1100℃，就发生激烈的反应生成金属钚。放冷至室温，除去熔渣后就可得到金属钚。

$$PuF_4 \cdot \frac{7}{6}NaF + 2Ca \longrightarrow Pu + 2CaF_2 + \frac{7}{6}NaF$$

性质 钚为银白色金属。熔点639.5℃，沸点3235℃。比重19.816。在空气中加热时就被氧化。在常温下与氢反应可生成氢化物。溶于盐酸、稀硫酸、高氯酸，不溶于硝酸、浓硫酸。

参考文献

〔1〕 G. Grube, H. Schlecht, Z. Elektrochem., 44, 367 (1938).
〔2〕 N. W. Mallet, Ind. Eng. Chem., 42, 2096 (1950).
〔3〕 Brauer,"Prep. Inorg. Chem.", p. 84.
〔4〕 渡道信淳，编，"フッ素化学と工业"，1卷，p. 27，化学工业社 (1973).
〔5〕 渡道信淳，夫太文，吉泽四郎，电气化学，29，245 (1961).
〔6〕 渡道信淳，石井正人，吉泽四郎，电气化学，29，492 (1961).
〔7〕 渡道信淳，石井正人，吉泽四郎，电气化学，29，497 (1961).
〔8〕 ダウケミカル社，日本特许，昭44-31928 (1969).
〔9〕 〈物性〉编辑委员会编，"ものをきれいにする方法"，p. 103，槙书店 (1965).
〔10〕 H. Von Wartenberg, Z. Anorg. Chem., 238, 297 (1938).
〔11〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 3.Aufl., S. 347.
〔12〕 "实化"，17卷，p. 649.
〔13〕 E. I. Lash, R. D. Hornbeck, G. L. Putnam, E. D. Boelter, J. Electrochem. Soc., 98, 134 (1961).
〔14〕 C. E. Thorp, W. J. Armstrong, Ind. Eng. Chem., 38, 1319 (1946).
〔15〕 E. Briner, D. Monnier, Helv. Chem. Acta, 24, 844 (1941).
〔16〕 B. F. Myers, et al., Anal. Chem., 39, 415 (1967).
〔17〕 R. F. Bacon, R. Fanelli, Ind. Eng. Chem., 34, 1041 (1942).
〔18〕 T. J. Murphy, W. S. Clabaugh, R. Gilchriss, J. Res. Nat. Bur. Std., 69A, 355 (1960).
〔19〕 H. Von Wartenberg, Z. Anorg. Allg. Chem., 251, 166 (1943); 286, 243

❶ 从水溶液所沉淀的氟化物为水合物，如果加热时就变为氟氧化物，而不能除去，所以还原很困难。

(1956); 297, 226 (1958).
〔20〕 F. Feher, H. D. Lutz, Z. Anorg. Allg. Chem., 334, 235 (1964).
〔21〕 T. G. Akhmetov, V. A. Adnshova, Zh. Prikl. Khim., 46, 1338 (1973); J. Appl. Chem. USSR, 46, 1424 (1973).
〔22〕 宫野真光，木村一郎，特许公报，昭35-9605 (1960).
〔23〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 341.
〔24〕 藤本贯一，九州矿山志，35，449 (1968).
〔25〕 大山重邦，特许公报，昭48-19798 (1974).
〔26〕 小泉岩，古河电工时报，№29，1 (1962)；特许公报，昭31-2458 (1956).
〔27〕 加藤澄，特许公报，昭45-2836 (1970).
〔28〕 下河原达哉，特许公报，昭45-2837 (1970).
〔29〕 池田锦七，特许公报，昭42-1648 (1967).
〔30〕 赤羽清，特许公报，昭42-1647 (1967).
〔31〕 D. M. Yukhetanov, N. B. Pleteneva, Zh. Prikl. Khim., 1950 (1960).
〔32〕 D. B. Nevskii, et al., Zh. Prikl. Khim., 44, 2198 (1971); J. Appl. Chem. USSR, 44, 2247 (1971).
〔33〕 立田满喜雄，特许公报，昭48-103418 (1973).
〔34〕 K. W. Bagnall, "The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium", p. 33, Elsevier Publ. Co., New York (1966).
〔35〕 坂野武，岸田元良，山川幸一，特许公报，昭37-10552 (1962).
〔36〕 W. G. Woll, R. T. Gove, U. S. Pat., 2258963 (1941)；石井正人，公开特许，昭48-75417 (1973)；A. I. Alekpero, Zh. Prikl. Khim., 46, 2519 (1973); J. Appl. Chem. USSR, 46, 2668 (1973).
〔37〕 稻叶春次，黑田博，公开特许，昭48-78024 (1973).
〔38〕 J. B. Cohn, 特许公报，昭39-13642 (1964).
〔39〕 B. D. Wedlock, J. Electrochem. Soc., 109, 318 (1962).
〔40〕 增本刚，金材研研报；8，239 (1965).
〔41〕 E. Justi, Ann. Physik., 10, 985 (1931); Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 352.
〔42〕 F. R. Meyer, G. Ronge, Z. Angew. Chem., 52, 637 (1939).
〔43〕 J. C. Bailar, Jr., et al, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol.2, P. 392, Pergamon Press Inc., New York (1974).
〔44〕 岸田元良，新金属工业，12，243 (1967).
〔45〕 大角泰章，石井英一ら，工化，68，920 (1965)；特许公报，昭48-5437 (1973)；特许公报，昭44-14685 (1969).
〔46〕 大角泰章，石井英一ら，工化，68，920 (1965)；Brauer, "Prep. Inog. Chem.", p. 518.
〔47〕 大角泰章，石井英一ら，工化，68，920 (1965)；大工试季报，20，81 (1969).
〔48〕 G. V. Astakhova, S. I. Bokareva, et al., Zh. Prikl. Khim., 46, 761 (1973); J. Appl. Chem. USSR, 46, 811 (1973).
〔49〕 R. K. Willardson, H. L. Goering, "Compound Semiconductors", Vol.1, p. 79, Reinhold Publ. Inc., New York (1962).
〔50〕 J. Czemer, U. S. Pat., 3238024 (1966).
〔51〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 518.

〔52〕 岸田元良，化学工业，17，769 (1969)。
〔53〕 石井英一，铃木博，三宅义造，工化，66，1172 (1963)；大工试季报，№323 (1964)。
〔54〕 五十岚寿郎，公开特许，昭49-32895 (1974)。
〔55〕 石井英一，铃木博，三宅义造，工化，66，1172 (1963)；特许公报，昭39-28106 (1964)。
〔56〕 D. Effer, J. Electrochem. Soc., 108, 357 (1961)。
〔57〕 岸田元良，化学工业，17，769 (1966)。
〔58〕 J. W. Whelam, et al., J. Electrochem. Soc., 107, 982 (1960)。
〔59〕 G. A. Silvery, et al., J. Electrochem. Soc., 108, 653 (1961)。
〔60〕 S. Tanum, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 21, 662 (1966)。
〔61〕 多田冶，"劳动科学丛书24，有害物のための测定法"，第Ⅰ部无机篇 (下)，p. 166，劳动科学研究所 (1961)。
〔62〕 "实化"，9卷，p. 473；Bauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 630
〔63〕 G. Paup, 特许公报，昭34-6406 (1959)。
〔64〕 "1973, Annual Book of ASTM Standard", Part 8, F27-68, p. 489, American Society for Testing and Material, Philadelphia (1973)。
〔65〕 N. P. Nies, U. S. Pat., 2897056 (1959)。
〔66〕 D. Z. Hobbs, T. T. Campbell, et al., U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №5893, 17 (1961)。
〔67〕 矢野友三郎，特许公报，昭37-6609 (1962)。
〔68〕 W. E. Medcalf, R. K. Willardson, H. L. Goering, ed., "Compound Semiconductors" Vol. 1, P. 51, Reinhold Publ. Co., New York (1962)。
〔69〕 矢野友三郎，特许公报，昭37-6609 (1962)。
〔70〕 矢野友三郎，特许公报，昭36-3856 (1961)。
〔71〕 矢野友三郎，特许公报，昭37-13309 (1962)。
〔72〕 N. P. Nies, J. Electrochem. Soc., 107, 817 (1960)。
〔73〕 D. Z. Hobbs, et al., U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №5893, 17 (1961)。
〔74〕 H. S. Cooper, U. S. Pat., 2572249 (1951)。
〔75〕 明石和夫，江上一郎，生产研究，15，427 (1963)。
〔76〕 Z. Olempska, T. Niemyski, J. Less-Common Met., 11, 351 (1966)。
〔77〕 R. E. Dodd, P. L. Robinson, "Experimental Inorganic Chemistry", P. 158, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1954)。
〔78〕 R. E. Dodd, P. L. Robinson, "Experimental Inorganic Chemistry", P. 158, Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1954)；"实化"，10卷，P. 31。
〔79〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 3. Aufl., S. 130。
〔80〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem." 3. Aufl, S. 132。
〔81〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem." 2. Aufl, S. 853, 816。
〔82〕 J. W. Maustoller, F. Tepper, S. J. Rodgers, "Alkali Metal Handling and Systems Operating Techniques", AEC Monograph (1967)。
〔83〕 G. W. Horsley, J. Appl. Chem. (London), 8, 13 (1958)。
〔84〕 A. G. Ward, G. H. Broomfield, J. Appl. Chem. (London), 13, 329 (1963)。
〔85〕 新实验化学讲座1卷"基本操作Ⅱ"，p. 754を参照。

〔86〕 C. Kunze, Vak-Tech., 8, 168 (1959).
〔87〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem."2.Aufl., S. 852.
〔88〕 A. W. Thorley, A. C. Raine, "The Alkali Metals, International Symposium", P. 374, The Chemical Society Burlington House, London, W. 1 (1967).
〔89〕 K. Furukawa, K. Yamamoto, I. Nihei, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 3, 501 (1966).
〔90〕 佐伯雄造，舟木好右卫门，金材技研报告，2，29 (1960).
〔91〕 G. W. Horsley, J. Appl. Chem. (London), 8, 13 (1958).
〔92〕 "金属ナトリウム"，金属ナトリウム研究会 (1962).
〔93〕 M. Sittig, "Sodium-its manufacture, Properties and uses", p. 90, Reinhold Publ. Co., New York (1956).
〔94〕 J. W. Mausteller, F. Tepper, S. J. Rodgers, "Alkali Metal Handling and Systems Operating Techniques", AEC Monograph (1967).
〔95〕 新实验化学讲座1卷"基本操作Ⅱ"，p. 754を参照.
〔96〕 C. Kunze, Vak-Tech., 8 168 (1959).
〔97〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., p. 852.
〔98〕 G. W. Horsley, J. Appl. Chem., (London), 8, 13 (1958).
〔99〕 小松龙造，轻金属，18，114 (1968).
〔100〕 小松龙造，电气化学，30，209 (1962).
〔101〕 "マグネシウムマニュアル"，p. 3，轻金属协会 (1971).
〔102〕 "实化"，10卷，p. 192.
〔103〕 小松龙造，电气化学，30，212 (1962).
〔104〕 小松龙造，电气化学，30，213 (1962).
〔105〕 "实化"，10卷，p. 201.
〔106〕 日本规格协会，"JISハンドブック（非铁)"，p. 115 (1974).
〔107〕 日本规格协会，"JISハンドブック（非铁)"，p. 126 (1974).
〔108〕 日本规格协会，"JISハンドブック（非铁)"，p. 120 (1974).
〔109〕 日本规格协会，"JISハンドブック（非铁)"，p. 118 (1974).
〔110〕 日本规格协会，"JISハンドブック（非铁)"，p. 127 (1974).
〔111〕 柴田雄次，木村健二郎 监修，"无机化学全书IX-1，希土类元素"，p. 411，丸善 (1948).
〔112〕 N. E. Topp著，盐川二郎，足立吟也共译，"希土类元素の化学"，p. 149，化学同人 (1974).
〔113〕 F. H. Spedding, A. H. Daane, ed., "The Rare Earths", p. 102, 113, 126,, John Wiley & Sons Inc., New york (1961).
〔114〕 盐川二朗，石野俊夫，电气化学，32，116 (1964).
〔115〕 盐川二朗，栗田逢夫，石野俊夫，电气化学，34，259 (1966).
〔116〕 盐川二朗，栗田逢夫，石野俊夫，电气化学，35，496 (1967).
〔117〕 盐川二朗，栗田逢夫，石野俊夫，电气化学，36，142 (1968).
〔118〕 F. Trombe, Compt. Rend., 206, 459, 1380 (1938); 220, 603 (1945).
〔119〕 F. Trombe, F. Mahn, Compt. Rend., 220, 778 (1945).
〔120〕 W. Fischer, K. Brünger, H. Grieneisen, Z. Anorg. Allg. Chem., 231, 54 (1937).

〔121〕 E. Morrice, J. Darrah, E. A. Brown, C. Wyche, W. Headrick, R. Williams, R. G. Knickerbocker, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №.5549 (1960).
〔122〕 E. Morrice, B. Porter, E. A. Brown, C. Wyche, R. G.Knickerbocker, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №.5868 (1961).
〔123〕 E. Morrice, C. Wyche, T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., № 6075 (1962).
〔124〕 E. S. Shedd, J. D. Marchant, T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №.6362 (1964).
〔125〕 E. S. Shedd, J. D. Marchant, T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №.6882 (1966).
〔126〕 E. Morrice, T. A. Henrie, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №6957(1967).
〔127〕 E. Morrice. E. S. Shedd, T. A. Henrie. U. S. Bur Mines. Rep. Invest.. №.7146(1968).
〔128〕 E. S. Shedd, J. D. Marchant, M. M. Wong, U.S.Bur, Mines, Rep. Invest., №.7398 (1970).
〔129〕 T. A. Henrie, J. Metals, 16, 978 (1964).
〔130〕 T. A. Henrie, E.Morrice, J. Metals, 18, 1207 (1966).
〔131〕 B. Porter, E. A. Brown, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., №.5878 (1961).
〔132〕 H. J. Nolting, C. R. Simmons, J. J. Klingenberg, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 208 (1960).
〔133〕 L. Eyring, ed., "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths", Vol. Ⅱ, p. 23, Pergamon Press Inc., New York (1966).
〔134〕 N. E. Topp著，盐川二朗，足立吟也 共译，"希土类元素の化学"，p. 149，化学同人 (1974)。
〔135〕 F. H. Spedding, A. H. Daane, J. Am. Chem. Soc., 74 2783 (1952).
〔136〕 A. H. Danne, F. H. Spedding, J. Electrochem. Soc , 100 442, (1953).
〔137〕 O. N. Carlson, J. A. Haefling, F. A. Schmidt, F. H. Spedding, J. Electrochem. Soc., 107, 540 (1960).
〔138〕 A. H. Daane, D. H. Dennison, F. H. Spedding, J Am, Chem, Soc., 75, 2272 (1953).
〔139〕 F. H. Spedding, J. J. Hank, A. H. Daane, Trans, Am, Invest. Min., Metall. Pet. Eng., 212, 379 (1958).
〔140〕 K. A. Gschneidner, Jr (L. M. Bianchi, ed), Trans. Vac. Met. Conf., p. 99, Am. Vac. Soc., Boston, Mass (1966).
〔141〕 C. E. Haberimann, A. H. Daane, J. Less-Common Met., 5, 134 (1963).
〔142〕 J. D. Marchant, E. S. Shedd, T. A. Henrie (E. V. Kleber, ed.) "Rare Earth Research", p. 143,Gordon & Breach Science Publ. Inc., New York (1962).
〔143〕 R. G. Jordan, D. W. Jones, J. Less-Common Met., 31, 125 (1973).
〔144〕 F. H. Spedding, A. H. Daane, ed., "The Rare Earths", p. 145, John Wiley & Sons Inc., New York (1961).
〔145〕 Chem. Eng., 74, 126 (1957).
〔146〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)", p. 142 (1974)

〔147〕 C. A. Hampel, ed., "Rare Metals Handbook", p. 562, Reinhold Publ. Co., London (1961).
〔148〕 大冢毅矣，日矿志，85，993 (1969).
〔149〕 大冢毅矣，日矿志，86，981 (1970).
〔150〕 B. Lustman, F. Kerze, "The Mettallurgy of Zirconium", p. 169, McGraw-Hill Book Co., New York (1955).
〔151〕 大冢毅矣，宫崎英男，日矿志，85，269 (1969).
〔152〕 大冢毅矣，村多明，电气化学，37，729 (1969).
〔153〕 M. J. Ferrante, F. E. Block, J. L. Schaller, U. S. Bur. mines, Res. Invest., №.7145(1968).
〔154〕 林主税，河野昌，电气化学协会高纯度金属委员会资料，№.16 (1963)。
〔155〕 铁兴社资料
〔156〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 611 (1974).
〔157〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 132 (1974).
〔158〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 609 (1974).
〔159〕 K. B. Lebedev, "The Chemistry of Khemium", p. 81, Butterworth & Co. Ltd., London (1962).
〔160〕 R. A. Sharp, G. Wilinson, J. Am. Chem. Soc., 77, 6519 (1955).
〔161〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 117(1974).
〔162〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 135(1974).
〔163〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 140(1974).
〔164〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 119(1974).
〔165〕 日本规格协会，"JISハンドブック (非铁)"，p. 128(1974).
〔166〕 新实验化学讲座1卷"基本操作Ⅱ"，p. 758。
〔167〕 Brauer, "Präp. Anorg, Chem.", 3.Aufl., S, 24.
〔168〕 G. A. Meyerson, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 1955, Vol.8 P/635, p. 188 (1956).
〔169〕 竹内荣，本间敏夫，佐藤经郎，园田晋，川井浩，小山惠二，日本金属学会志，31，42 (1967).
〔170〕 R. A. Noland (H. A. Wilhelm, ed.), "The Metal Thorium", Chap. 9, p. 1.4, American Soc. Metals, Cleveland, Ohio (1958).
〔171〕 F. L. Cuthbert. "Thorium Production Technology", P. 189, Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts (1958).
〔172〕 N. D. Veigel, E. M. Sherwood, I. E. Campell (H. A. Wihelm, ed.), "The Metal Thorium", Chap. 7, p. 104, American Soc. Metals, Cleveland, Ohio (1958).
〔173〕 J. Gerlach, F. Pawlek, H. Probst, J. Less-Common Met., 14, 355(1968).
〔174〕 D. E. Scaife, A. W. Wylie, Proc. Int. Conf. Peaceful uses At. Energy, 1958, Vol. 4, P/1908, p. 215 (1958).
〔175〕 H. A. Wilhelm, ed., "The Metal Thorium", Chap. 6, p. 78, American Soc. Metals Cleveland, Ohio (1958).
〔176〕 G. G. Briggs, J. H. Cavendish, NLCO-1080 (1971).
〔177〕 A. V. Hariharan, J. B.Knighton, R. K. Steunenberg, ANL-7058(1965).
〔178〕 F. L. Cuthbert. "Thorium Production Technology", p, 27, Addison-

Wesley Publ. Co., Massachusetts (1958).
〔179〕 H. A. Wilhelm (H. M. Finniston J. P. Howe, ed.), "Progress in Nuclear Energy, Ser. V, Metallurgy and Fuels", Vol. 1, p. 205, Pergamon Press Ltd., London (1956).
〔180〕 J. A. Lee, J. A. C. Marples(J.C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm A. F.Trotman-Deckenson, ed.),"Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 5, P. 5,Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).
〔181〕 F. L. Cuthbert, "Thorium Production Technology", p. 242, Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts (1958).
〔182〕 R. D. Baker, B. R. Hayward, C. Hull, H. Raich, A. R. Weiss, LA-472 (1946).
〔183〕 W. D. Wilkinson, "Uranium Metallurgy", Vol.1, p. 165, Interscience Publ. Inc., New York (1962).
〔184〕 C. D. Harrington, A. E. Ruehle, "Uranium Production Technology", Chap. 8, p. 245, D. Van Norstrand Co. Inc., Princeton (1959).
〔185〕 B. Kopelman, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 1955, Vol. 8, P/531, p. 175 (1956).
〔186〕 竹内栄，本间敏夫，佐藤经郎，小山惠二，日本金属学会志，31, 486 (1967).
〔187〕 Yu. N. Sokurskii, Ya. M. Sterlin, V. A. Fedorchenko, JPRS-57364 (1972).
〔188〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2, Aufl., S. 1250.
〔189〕 J. B. Knighton, R. K. Steunenberg, ANL-7057 (1965).
〔190〕 J. Van Impe, Chem, Eng. Progr., 50, 230 (1954).
〔191〕 B. Blumenthal, R. A. Noland(H. M. Finniston. J. P. Howe. ed.), "Progress in Nuclear Energy, Ser. V. Metallurgy and Fuels", Vol. 1, p. 62, Pergamon Press Ltd., London (1956).
〔192〕 黑田正，电气化学，33, 116 (1965).
〔193〕 R. A. Noland, C. Marzano, ANL-5102 (1953).
〔194〕 W. D. Wilkinson, "Uranium Metallurgy", Vol.1, P. 229, Interscience Publ. Inc., New York (1962).
〔195〕 S. K. Kantan, N. Shreenivasan, G. S. Tendolkar, "Chem. Eng, Progr. Symp. Ser., №.12, Nuclear Engineering", Part Ⅱ, Vol. 50, p. 63, American Inst. Chem. Engineers, New York (1954).
〔196〕 D. Wroughton, AECD-3687, p. 73 (1946).
〔197〕 W. D. Wilkinson, "Uranium Metallurgy", Vol. 1, p. 189, Interscience Publ. Inc., New York (1962).
〔198〕 H. A. Wilhelm, J. K. McClusky, J. Metals, 21, 51 (1969).
〔199〕 R. D. Piper, R. F. Leifield. Ind. Eng. Chem. Process Des., Dev., 1, 208 (1962).
〔200〕 A.N. Holden, "Physical Metallurgy of Uranium", p. 65, Addison-Wesley Publ. Co., Massachusetts (1958).
〔201〕 A. Cooper, Acta Crystallogr., 15, 578 (1962).
〔202〕 J. A. Lee, J. A. C. Marples (J, C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Deckenson, ed.), "Comprehensive Inorganic

Chemistry", Vol.5, p. 42, Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).

[203] S. Fried, E. F. Westrum, H. L. Baumbach, P. L. Kirk, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 182 (1958).

[204] K. Naito. M.Kojima, K. Ouchi, T. Yahata, J. Nucl. Sci. Technol., 8,603 (1971).

[205] T. Yahata, T. Muromura, K.Ouchi, Y.Sasaki, N.Kamegashira, K.Naito, J. Nucl. Sci. Technol., 8, 682 (1971).

2. 非金属化合物

2.1 氢的化合物

【62】 **氟化氢** (hydrogen fluoride)❶ $HF=20.01$

工业上也称做无水氢氟酸。在工业上用浓硫酸作用于萤石 CaF_2 就可制成氟化氢。因为在萤石中含有硅酸盐及碳酸盐，所以市售的装入钢瓶的氟化氢中含有H_2SiF_6、CO_2、H_2SO_4、H_2SO_3、H_2O等杂质，纯度约为99.5%。除去这 0.5% 的杂质而制取纯氟化氢时，有以下的方法。

提纯方法1　电解法

在软钢制的电解槽中装有互相平行的镍板阳极与阴极所组成的电极。极间用四氟乙烯树脂隔板绝缘，保持 4 毫米左右。关于电解槽[1]及其附属装置[2]的详细情况可参阅有关文献。

利用简单的蒸馏法，从钢瓶将氟化氢导入电解槽，接通 10 毫安/厘米^2 的电流。这时，每 30 秒进行一次阳极与阴极的极性变换（可用可逆性电磁开关）。这样就可使脱水提纯的时间大大缩短。如果电解槽的气密性良好，数小时之内电流就可减小，由于槽电压以指数函数上升可达几十伏，所以可以断定此时几乎不可能形成给氟化氢带来导电性的水等杂质。这样提纯得到的氟化氢含有由于电极的溶解而产生的镍离子及氟化镍。用简单蒸馏或精馏将氟化氢从电解槽蒸出时，可得纯度高的产品。

提纯方法2[3]　**氟氢化钠的热分解**

将$NaF\cdot HF$装入镍制容器内，加热至200℃，经 10 小时以上真空

---

❶ 所谓氟化氢，系指无水氟化氢；所谓氟酸或氢氟酸，系指氟化氢水溶液（参阅 4.1〔312〕）。

脱气以除去水等杂质。这时如果铜制捕集器（玻璃容器受氟化氢严重腐蚀是危险的）不用液氮冷却，就损坏真空泵，因此必须注意。即将收集氟化氢之前，将温度升至350℃，在15分钟内真空脱气后，加热到450℃。将热分解生成的氟化氢蒸气冷却到0℃以下，使之在容器内冷凝下来。如果增加氟化氢的发生速度，就会引起泡沫，而产生雾沫夹带，所以最好能在容器之前设置装有氟树脂的填充塔。如果所用的氟化氢是由钢瓶供给，这种操作反复多少次都可以。使用KF·HF时，用同样的方法也可制得，但是有吸湿性、分解温度比NaF·HF还高，是其缺点。

提纯方法3[3] 蒸馏法

用蒸馏装置❶需要相当多的费用，是个问题，但可制得纯度非常高的产品。分馏塔内填充镍制弹簧及螺旋状氟树脂，分馏塔的温度控制在20℃，可以得到导电率为10^{-5}～10^{-6}/欧姆·厘米^{2}的氟化氢。这种氟化氢的纯度用于光学研究也是足够的[4]。如要进一步提纯，一般是将用提纯方法1、2及4中的任意一种提纯过的产品，再用提纯方法3提纯。

提纯方法4 使用氟气或三氟化钴的方法

使氟在氟化氢中鼓泡，可以将水及形成的挥发性氟化物有效地除掉。但是，连续长时间地排氟也是个问题。

如果将三氟化钴置于氟化氢中时，即按下式将水分解，这样可以使氟化氢纯净地保存下来[5]。

$$4CoF_3 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + 4CoF_2 + O_2$$

对氟化氢中的杂质作定量分析是极为困难的，但是，氟化氢使溶解的物质离子化的能力很强，杂质几乎均以离子形式存在，因此可检测导电率来判断纯度。据报导[6]，水分与导电率之间的关系可用下列式表示：

$$\lg x = 1.808 - 1.528 \log R(-15℃)$$

式中：x——水的重量百分数；

---

❶ 关于装置的详情，文献[3]已有报道。

R——比电阻（单位：欧姆厘米）。

由于氟化氢吸湿性非常强，上述全部提纯过程都必须在密闭系统中进行。因为在室温下蒸气压高，并且是剧毒药，所以必须进行实验装置的气密试验以后，才能将氟化氢导入容器。实验时一定要戴面罩、橡胶手套（市场出售的F-特纶即可）、长筒靴。不用的氟化氢可用粒状氟化钠吸收，或与细碎的大理石反应❶，万一接触到皮肤，应尽快用水冲洗，根据医生的指示在患部周围注射葡萄糖酸钙。

性质 氟化氢为无色且具有独特的刺激臭的发烟液体。熔点-92.3℃，沸点19.4℃。比重1.0015(0℃)。

注意 氟化氢剧毒，对人的毒性很强，空气中的允许量为3ppm。

【63】 氯化氢（hydrogen Chloride） HCl=36.46

市售氯化氢气为纯度在99.99%以上的液化气体。

制法[7,8] 用盐酸制备

在容量为500～1000毫升的分液漏斗上，安装一个容量约为200毫升的滴液漏斗，以长约40厘米的毛细管作为滴液管（参看图2-1）。分液漏斗中装有200毫升浓硫酸，滴液漏斗中装有200毫升浓盐酸，事先将毛细管部分也充满盐酸，毛细管插到浓硫酸液面之下。盐酸通过毛细管一点一点地流下，就可以得到完全均匀的氯化氢气流。调节滴液漏斗的旋塞，就可以按所需要的产气速度滴加盐酸。滴完200毫升浓盐酸以后，使产气停止，将分液漏斗中的酸更换为浓硫酸。由200毫升浓盐酸可得约65.4克氯化氢气。所产生的氯化氢用浓硫酸洗涤，用液体空气冷凝，然后进行分馏，取中间馏分，就可得到高纯度氯化氢气

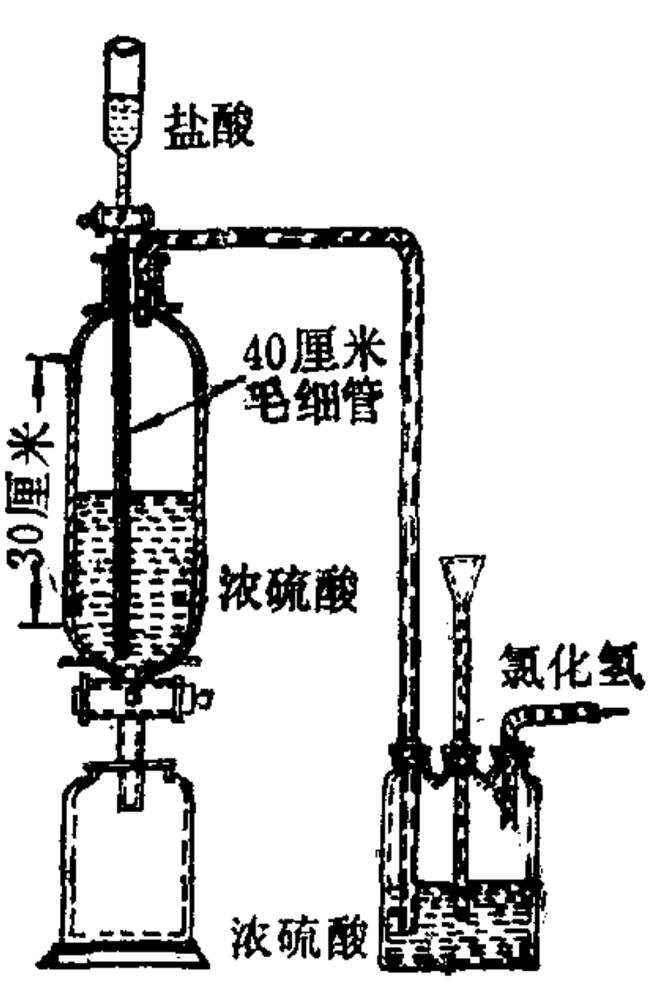


图 2-1 用盐酸生产氯化氢的装置

❶ 由于用大理石放出大量热，最后再用粒状氟化钠吸收。

体。另外，将此气体用提纯过的水吸收则得盐酸。也有连续制取氯化氢气体的方案[9]。

性质 氯化氢为无色并有刺激性的气体。熔点 -112.2℃，沸点 -85.1℃。15℃时一个体积的水可溶 450 个体积的氯化氢。一个体积的乙醇在17℃时可以溶解 327 个体积的氯化氢。临界温度为51.4℃，临界压力为81.5大气压。毒性及腐蚀性均强。在空气中的容许浓度为5ppm。

【64】 溴化氢（hydrogen bromide） $HBr=80.91$

在工业上，以活性炭为催化剂，将溴和氢直接化合，然后蒸馏、提纯而制得。

制法1[9] 在装有滴液漏斗及气体导管的烧瓶中，装入预先用无水硫酸钠干燥过并蒸馏提纯的萘满，从滴液漏斗徐徐滴加溴。滴加溴的同时，反应立即开始并放热，因此，反应宜在水浴冷却下进行。

$$C_{10}H_{12} + 4Br_2 \longrightarrow C_{10}H_8Br_4 + 4HBr$$

在反应进行中发生的气体变缓时，加热到30～40℃可促进反应。因为所产生的气体中含有少量游离溴，所以可通过干燥蒸馏提纯过的萘满洗气瓶除去。想得到无水溴化氢时，可通过装有溴化钙的管进行干燥。经纯水吸收就得到氢溴酸。收率约为94%。如果萘满或溴中含有水分时，收率就显著下降。除此以外，还有利用氢和溴的直接反应的合成法[9]，从溴化物和硫酸恒沸点制造溴化氢的方法[9]。

制法2 需要量大的场合及制造高浓度氢溴酸时，使红磷在水中与溴作用。可用碘化氢发生装置（参阅图 2-2），将水浴换成冷却水槽，使烧瓶A充分浸入水中。再于中央安装溴滴液漏斗，使溴逐滴地往下滴加。在500毫升烧瓶A中，装入41克红磷和 80 毫升纯水，充分混合后，将装置固定。往分液漏斗a中加入 300 克溴，将纯水❶灌入洗涤捕集器中，利用D来调节液面。将硅胶粒或溴化钙与玻璃棉交替地分层装入干燥球E中，使发生器内不致成为负压。最好不用五氧化二

---

❶ 在反应初期，为了使伴随于溴化氢中的溴还原，可以加入 1 毫升 50% 膦酸（次磷酸）。为减少溶于纯水的损失，也有加入30%氢溴酸的。

磷。将溴间断地缓缓滴加❶。溴与红磷激烈地反应，同时伴随化学发光，并且放热也很猛烈❷。当溴滴加的量达到80克以后，溴化氢开始定量地流出。反应完毕以后，将捕集器C的溶液与A合并，在沙盘上蒸馏时，大部分氢溴酸都能回收。

$$PBr_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 3HBr$$

$$PBr_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HBr$$

性质 在常温下溴为无色的比重大的气体，具有特殊的窒息性臭味，遇空气中的水分及氨气时就产生白色烟雾，易溶于水（0℃时一个体积的水，可溶解600个体积的溴），溶于水就成为氢溴酸，熔点－86℃，沸点－67.0℃。临界压力84大气压，临界温度90℃。液化时成为浅黄色液体，液体的比重为2.77(－67℃)。蒸气密度为350克/升(0℃)。纯品在空气中较稳定，但遇光及热易被氧化而游离出溴。遇臭氧能发生爆炸性反应。利用氯可使溴游离出来，但大量的氯就产生氯化溴。溴可溶于三氯甲烷、甲醇、乙醇，也很容易溶于液体硫化氢、液体二氧化硫。溴气有毒，侵蚀眼睛及支气管粘膜，可引起呼吸困难。空气中的容许浓度为10ppm。如吸入溴化氢，应用大量水含嗽，到户外呼吸新鲜空气。

【65】 碘化氢（hydrogen iodide） $HI=127.91$

碘化氢在常温下为无色发烟性气体，通常是以氢碘酸的浓水溶液在市场出售。

制法1 实验室的制法：将市售的57% 氢碘酸滴到五氧化二磷上即可以制得。使用发烟氢碘酸（比重2.0），就可以很容易定量地制得。

制法2 大量需要的场合及要制造高浓度酸的场合，可以用红磷（或黄磷）与碘、水反应而产生：

$$2P + 5I_2 \longrightarrow 2PI_5❸$$

$$PI_5 + 4H_2O \longrightarrow 5HI + H_3PO_4$$

---

❶ 如果滴下过急，由于反应激烈，而有爆炸的可能。

❷ 化学发光产生于反应初期，发绿色光。随着反应的进行，空气被逐出，发光也就停止。

❸ 碘化磷仅有[10]PI_3与PI_4，但因膦酸（H_2PHO_3）将碘还原，结果就构成P:I＝1:5。

$$(PI_3 + 3H_2O \longrightarrow 3HI + H_3PO_3)$$

在图2-2中，于500毫升烧瓶A中装入20毫升纯水，将20克碘、2克红磷（以红磷与水按5:10的比例混合）分别从a及b投入，在水浴上加热。反应开始并激烈地放热。必要时，使水浴中的水流动进行调节以保持冷却。此后，再补加20克碘、2克红磷，从第三次开始，每次增加到80克碘，反复同样操作，最后使碘的总量达到500克。到最终总需要的红磷量为碘当量的1.07~1.10倍。反应为吸热反应，但是碘化氢的溶解热很大，在发生反应同时所引起的激烈放热阶段必须特别慎重地投入碘，为此将反应区分为前阶段及后阶段。在后阶段，只不过等于和赤磷一起加入的水的放热量。这种场合，虽也放出热量，但不像前阶段那么多。

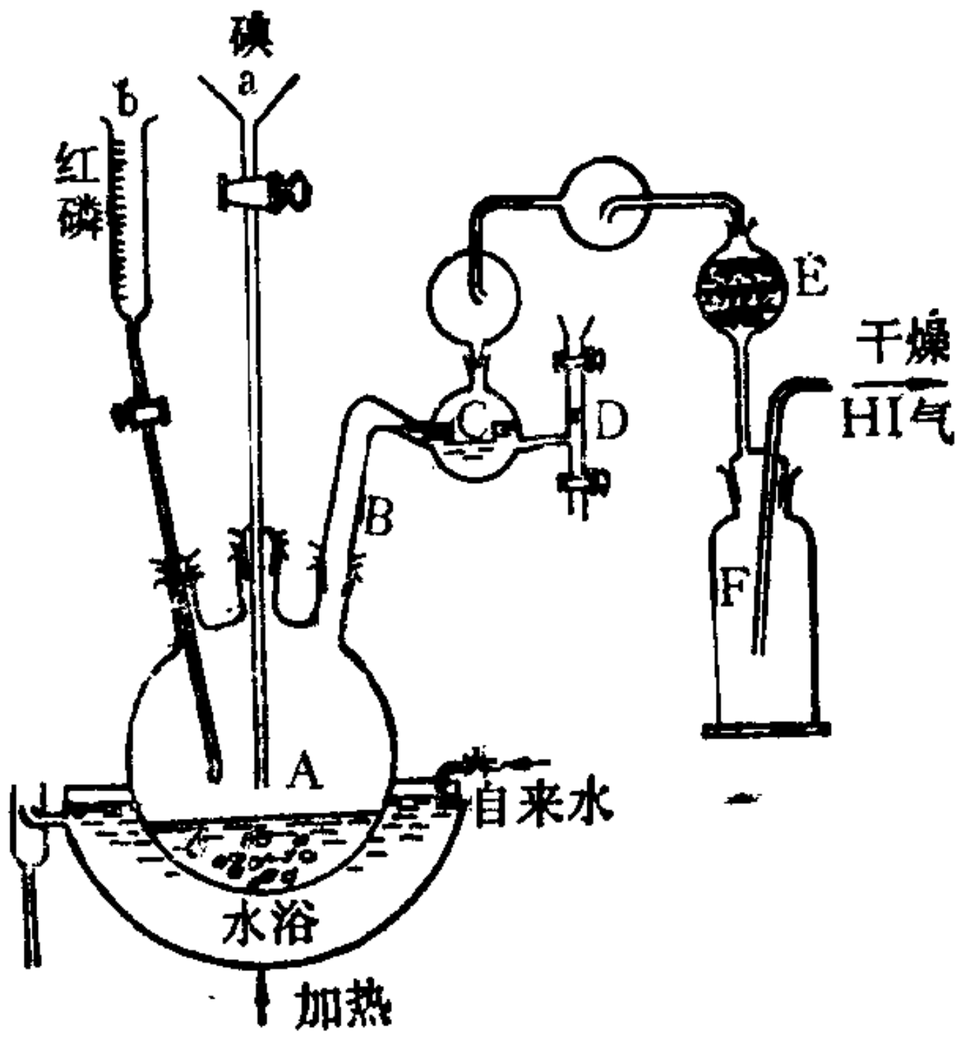


图 2-2 碘化氢发生装置

A—反应烧瓶；B—竖管；C—洗涤捕集器；D—液面调节部分；E—干燥球（玻璃棉及五氧化二磷交替铺设，注意负压），F—空瓶。

组装：除使用带突缘透明磨口器具、特氟隆旋塞、纯白色凡士林外，不得使用其它物品

在捕集器C中装入纯水或氢碘酸，为了使所产生的气体进入液体之中，用D来调节液面。在反应过程中C中的溶液也有一些通过B倒流到A中，但无妨碍。有时，因碘化镏在竖管B中蒸发凝结而堵塞，所以应尽量使用粗径管。为了减少干燥球E的通气阻力，应将五氧化二磷（或硅胶颗粒）与玻璃棉分层交替铺设。反应结束后，将捕集器C中的溶液返回A中，在沙盘上加热，收集126～127℃的馏分，总收率约为99%。用水吸收时，最好用图2-3所示的装置。使用这种方法，如上所述反应过程是间歇的，不能得到恒定气流。如欲得到恒定的气流，有如下的方法：

制法3 纯氢与干燥的碘蒸气在铂催化剂存在和高温条件下反应

的直接合成法[11]，以及将浓磷酸加到碱金属碘化物中进行加热的方法[12]等。

性质 碘化氢为有特殊刺激性的气体。极易溶于水，溶解时显著地放热。也溶于乙醇。熔点－50.8℃，沸点－35.4℃。临界温度150℃，临界压力81大气压。比氯化氢和溴化氢更易液化。比重2.85(－4.7℃)，密度5.66克/升(0℃)。在化学上，是强还原剂，可被大多数氧化剂或阳光分解而游离出碘。因为侵蚀皮肤及粘膜，处理时应在通风橱中进行，吸入人体后，应立即嗽口，呼吸新鲜空气。因为遇光及空气就分解，所以要密封保存，最好在需要时，再使其产生出来。能腐蚀橡胶等。

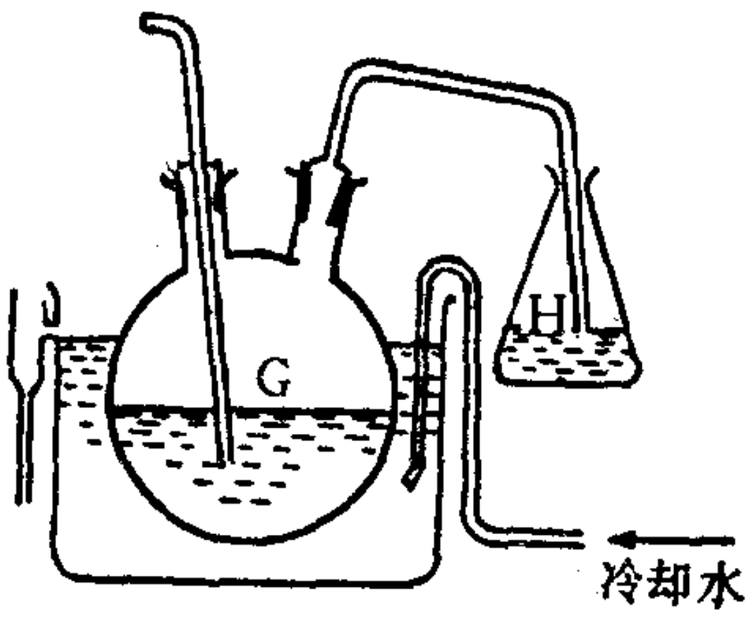


图 2-3 碘化氢吸收部分

G—吸收、反应烧瓶；H—排气洗涤锥形瓶

因为与碱金属碳酸盐反应时，产生大量二氧化碳，所以H上部应是敞口，用H中的溶液检测G中的反应情况

【66】 氰化氢 (hydrogen cyanide)❶ HCN＝27.03

工业上，将甲烷、氨、空气的混合气，在铂或铂-铑网催化剂的存在下，常压、加热到1000℃使其反应，就可制得氰化氢，装入钢瓶在市场出售❷，也可作为制造丙烯腈的副产物而得到。氰化氢在工业上也叫做氰酸气。

制法[13] 用氰化钠制取 (图2-4)

$$2NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCN$$

在长颈圆底烧瓶a中加入1公斤浓硫酸、400毫升水、20克硫酸亚铁与少许沸石，将烧瓶放在水浴上加热至90℃。向其中十分小心地滴加由1公斤氰化钠溶于1.2升水所制成的溶液。这个分解反应在1～1.5小时之内可以完成。然后将水溶液加热煮沸。用30分钟就能将

---

❶ 参阅〔316〕氰化氢酸。

❷ 钢瓶颜色用深灰色，并标以氰化氢字样。阀向左转。

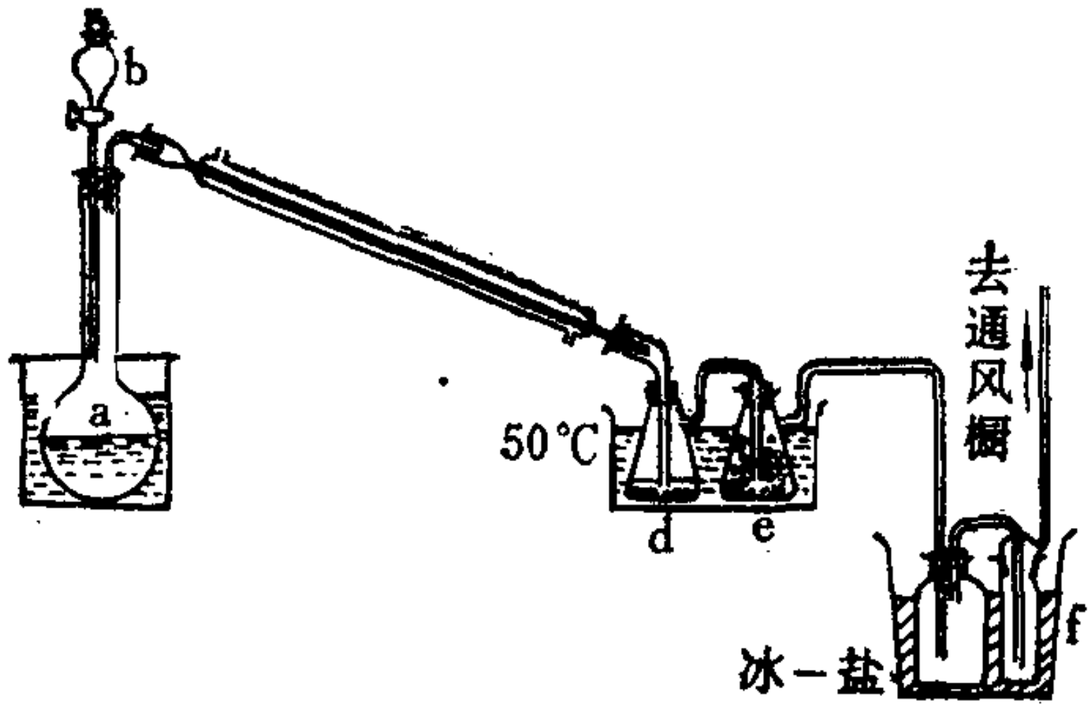


图 2-4 氰化氢的制造装置

HCN全部逐出。与此同时产生的水蒸汽，可用冷凝器C冷凝下来，而在烧瓶d及e中除去。在d中装有20毫升1M硫酸及少许沸石，在e中铺有玻璃棉，在玻璃棉上放有200克$CaCl_2$。冷凝器及烧瓶d及e均加热到50℃。氰化氢积聚在用冷冻剂（冰＋氯化钠）冷却的烧瓶中。为了安全，在最后的出口处，再安装一个烧瓶，从这里可以通向通风橱。或与装有氢氧化钠的瓶子连接起来。所有的装置都置于通风橱内，并且必须换气良好，得量为550克。

为了提纯，可进行三次蒸馏，每次蒸馏都除去初馏分及最后馏分。可用冷库保存，保存时应加入2滴浓盐酸。烧瓶塞必须用铁丝固定。

性质 氰化氢为无色、有特殊的苦杏仁臭味的剧毒气体或液体。熔点－13.3℃，沸点25.7℃。有可燃性，燃点537℃。发出红蓝色火焰而燃烧。在空气中的爆炸界限：下限为6%（体积）、上限为41%（体积）。容许浓度50ppm。临界温度183.5℃，临界压力53大气压。易溶于水、乙醇、乙醚。比重0.691(18℃)。

注意 剧毒，全部操作都应在通风橱中进行。还有，要注意，不得吸入。

【67】 **硫氰化氢** (hydrogen thiocyanate) HSCN=59.09

制法[14][15] $KSCN + KHSO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + HSCN$

将硫氰酸钾和硫酸氢钾分别❶尽量研细之后，在五氧化二磷上干

❶ 在文献[15]的英译本中，是将这些混合物一起研细，这显然是译错了。

燥3～4周。图 2-5 为合成装置的略图。在装有原料的烧瓶A上，安装有如放大图所示的喷雾器。F 为防止雾沫的分离器，P为装有五氧化二磷的干燥管，G为玻璃过滤器，使A和P绕这个轴旋转时也能保持气密。C和D为捕集生成物的U形管。T_1及T_2为能测定－110℃左右温度的铁-康铜热电偶，M为压力计。三通旋塞H_2一端通过装有氢氧化钙的洗气瓶与真空泵相连接。在烧瓶A中，依下列顺序分层加入250克直径为6～7毫米的玻璃球、100克KSCN、140克 $KHSO_4$。首先将玻璃球放在下边，再放 KSCN，其上用玻璃球完全盖住以后，将$KHSO_4$掺合到玻璃球中。上述物质加完以后，为保证各层不致溃散，将烧瓶A牢固地固定起来。在反应开始以前，将收集器C及D抽成真空，加热干燥之。一边用泵抽，一边转动三通旋塞H_1，使反应系统与收集器之间形成通路，收集器C可用液氮冷却。使反应烧瓶A绕横轴旋转，5～10 分钟内，其中所装物质完全混合均匀，反应就开始，产生硫氰酸。为使反应物保持在常温，可将烧瓶A放到温水浴中。由

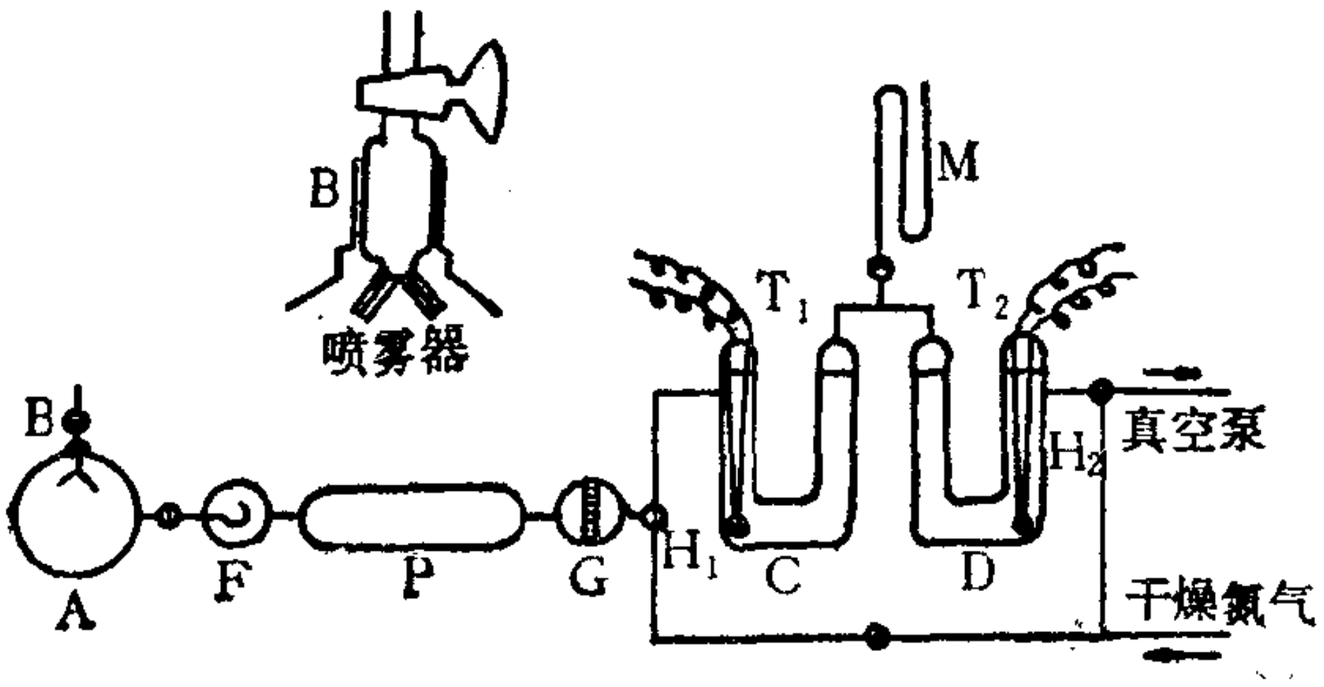


图 2-5　硫氰酸的制造装置

于有硫氰酸铁，混合物开始为红色，逐渐变成白色。如果变成黄色，是由于混合物分解产生氰化氢，所以必须舍去这种生成物。如果反应顺利，则反应物在1～1.5小时内就能保持牙黄色。旋转烧瓶，当不再发生硫氰酸气体时，应继续旋转烧瓶，从B吸入少量水雾，促使再进行反应。假如干燥管P堵塞了，可使P也旋转。反应在1～1.5小时内结束后，关闭三通活塞H_1。至此，如果烧瓶A及干燥管P内的物质变黄了，或五氧化二磷耗尽了时，应提前结束。最后，将收集器C及

D抽成高真空，将目的产物从C向D蒸馏提纯。利用热电偶T_1及T_2测定其熔点，可以判断其纯度。得量为15～20克。

性质 硫氰酸是有光泽的白色物质，熔点－110℃。在－90～－85℃时聚合变为白色结晶物质。在常压接近室温下保存时，渐渐变为暗红色。在真空中仔细加热就变为黄色。在3℃时迅速放热并发泡因而分解，成为半流动性的块。与水可以任何比例混合，但不稳定，呈强酸性。5%以下的水溶液稍稳定。

【68】 水（water） $H_2O=18.02$

因为水可以很容易溶解许多物质，要得到完全的纯水是极为困难的，通常使用的是所谓蒸馏水或无离子水（纯水）。

即使称作蒸馏水，例如将自来水经一次蒸馏，也不可能将其中所含的氯完全除去，用硝酸银经常可以检查出氯离子，用离子交换树脂制得的无离子水，通常也含有有机物及各种胶体物质等。而且不论采用何种方法都能将容器材质或多或少地溶解到水中去。因此，用普通市售纯水装置所制出的纯水也要根据使用的目的，或者直接使用，或者将其进一步提纯。关于这方面的详细情况，可参阅新实验化学讲座“基本操作Ⅰ”。

一般情况下，从纯水制造装置所得到的纯水，可用石英或硬质玻璃容器盛装，并附加一个装有氢氧化钡等碱性物质的二氧化碳吸收管（以隔绝空气中的二氧化碳）。也可使用加入少量高锰酸钾进行再蒸馏的产品。

【69】 过氧化氢（hydrogen peroxide） $H_2O_2=34.01$

通常在市场出售的是30%或60%水溶液，但是，也能买到90%水溶液。现在的市售品，几乎都是蒽醌法制得的产品。含有重金属及碱金属等，容易分解，因为H_2O_2在酸性中稳定，市售品都有酸（通常为0.05%的H_2SO_4），通常直接使用也无妨。日本规格为JIS K 1463-71，试剂规格为JIS K 8230-64。

提纯方法[16] 用阳离子交换树脂（Dowex-50）的方法

用10%硫酸将Dowex-50充分洗涤，直至再发现铁分为止(可用硫氰酸钾测定)。然后水洗，直至无SO_4^{2-}存在为止（用$BaCl_2$测定），将

160克这样处理过的树脂装入直径为约7.6厘米的玻璃管中，将 pH 值为0.7～1.5的35%过氧化氢溶液在室温下连续流过。流速最好是在 1 分钟内每 1 克树脂流过 1 毫升溶液。树脂的再生和预处理一样，用10%硫酸洗涤，再水洗。用这种方法除铁及其他重金属离子是合适的。

为了得到浓溶液，采用蒸馏法。可以得到90%或100%的产品[17]。

性质 过氧化氢的水溶液无色透明。30%溶液的熔点为 -32.6℃，沸点 107℃，比重 1.132；50%溶液的熔点 -50.2℃，沸点111℃，比重1.196；60%溶液的熔点 -55.4℃，沸点 120℃，比重 1.241。纯过氧化氢为无色液体，熔点 -0.89℃，沸点151.4℃，比重1.46(0℃)。高浓度溶液可用杂质或金属粉等发生爆炸而分解。再者，接触到皮肤时，就产生水肿。接触皮肤后应立即用大量水冲洗。

【70】 硫化氢 (hydrogen sulfide) $H_2S=34.08$

硫化氢可装入钢瓶❶ 在市场出售。一般纯度在99.9%以上。制法 1 虽最简便，但杂质较多，产气量的调节也很困难，虽广泛应用，但不是好方法。最标准的方法可推荐制法 3 。无论哪种制法，操作均应在通风橱内进行。市售的所谓“固态硫化氢”（有机硫化物），操作简便，将其加热，就可以很方便地得到硫化氢。

制法1 用硫化铁和盐酸制备

所用原料为市售的FeS 及将比重为1.15的盐酸稀释为两倍的稀盐酸溶液，用基普发生器制备，所产生的硫化氢不太纯，除含有大量的氢外，还常常含有 AsH_3(因原料中的杂质而产生的)，HCl、CO_2、O_2、N_2、SiH_4 或烃类、挥发性铁化合物等。通常，用水或氢氧化钡水溶液洗涤后，通过氯化钙管干燥就可使用，如果欲进一步除 AsH_3 时，可以通过装有干燥的碘及玻璃棉的U形管，AsH_3 与碘反应生成 AsI_3 而分离，与此同时产生的 HI 被水吸收而除去。为了除去氢、氧、氮等，在进一步干燥之后，用干冰为冷冻剂进行冷却使 H_2S冷凝分离。

制法 2 用硫化钙和盐酸制备

在普通的气体发生装置中装入CaS，将烧瓶内的气体用泵抽吸后，

❶ 钢瓶为深灰色，并标以硫化氢字样。阀左旋。

滴加少量煮沸过的10%盐酸，再抽吸。再向其中滴加盐酸，就可以得到几乎不含空气的硫化氢。主要的杂质有 HCl、CO_2、水蒸汽及痕量氧。氧可用在乙酸亚铬中加入少量盐酸使成为糊状，或通过15%三氯化钛水溶液（加少量浓硫酸）而除去；HCl 及 CO_2可以通过两个装有硫氢化钾KHS浓水溶液的洗涤瓶及一个装有固体 KHS 的玻璃管而除去。干燥剂可用氯化钙及五氧化二磷。为了进一步提纯，可以利用液体空气或干冰-甲醇使之凝固或液化分馏。干燥的硫化氢贮存在汞上。

制法 3[18]　用硫化钙及氯化镁制备

$$CaS + MgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2S$$

可用图2-6所示的装置制备。

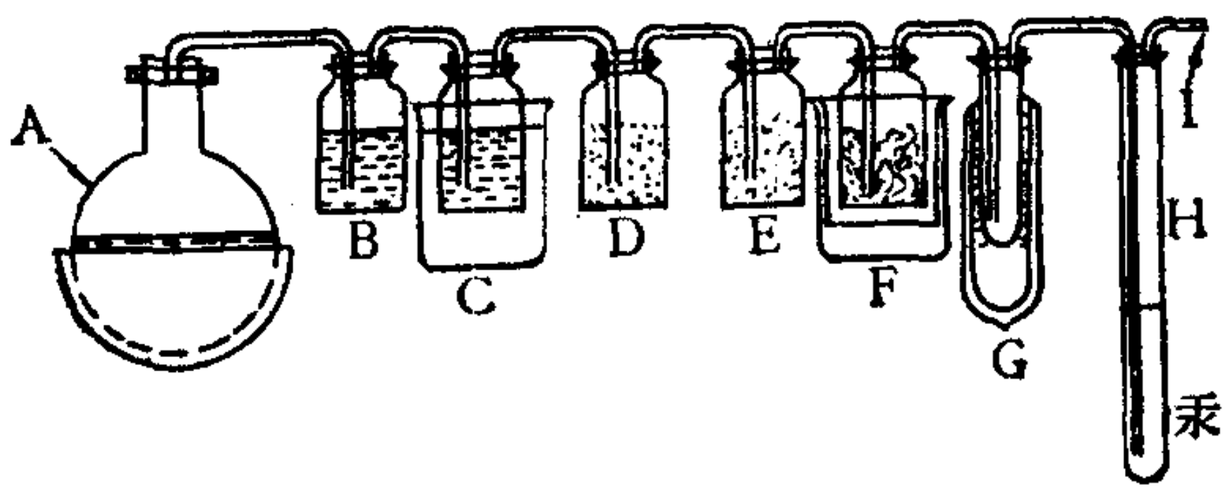


图 2-6　硫化氢的制造装置

A—2升圆底烧瓶；B—250毫升洗涤瓶（水）；C—装有氢氧化钡饱和水溶液的250毫升洗涤瓶；D—装有氯化钙的250毫升玻璃瓶；E—装有五氧化二磷的250毫升玻璃瓶；F—装有玻璃棉并用干冰冷却的250毫升玻璃瓶(将两个烧杯套在一起，二者之间填以木棉)；G—50毫升试管，试管用装有干冰-乙醚混合物的杜瓦瓶冷却；H—装有汞的调节压力用的玻璃管；I—通向捕集器的导出管

在C中，最初发生的硫化氢变成$Ba(SH)_2$，在此以后，通过时不再发生变化，并在此可除去其他杂质。将10克氯化镁及50克质地优良的硫化钙❶ 加到盛有500毫升氯化镁饱和溶液的烧瓶A中。加热到60℃时，硫化氢就可以恒定地发生。在空气从装置中逐出之前，以不装汞阱H为宜。最初的实验，由于整个装置中充满硫化氢，故得量很低。在通常的条件下，得量为19克（得率为80%）。

制法 4[19]　用硫氢化钠NaHS及氯化镁制备

---

❶ 市售品变质者甚多，使用时，只含有百分之几。

用1升圆底烧瓶作气体发生装置。烧瓶上安装一个钻有两个孔的橡胶塞，塞上插入250毫升分液漏斗及出气管。首先从分液漏斗中加入250毫升氯化镁饱和水溶液，接着加入同量的水，最后加入250毫升NaHS饱和水溶液。将烧瓶稍稍加热，就可以得到均匀的H_2S气流。此气流中不含CO_2。只要不取置换空气前的气体，则所制得的气体就是极纯的。仅通过五氧化二磷及玻璃棉进行干燥，差不多所有实验都可使用，得率为80%。

制法5[20] 用硫化钠和磷酸制备

如果需要完全不含HCl的H_2S时，此法最好。将20～30%的磷酸慢慢地从分液漏斗滴到$Na_2S\cdot 9H_2O$浓水溶液中，将所产生的气体用$CaCl_2$与P_2O_5干燥。

除以上方法外，需要极纯的H_2S时，还有用硫及氢直接合成的方法[21]。

性质 硫化氢为无色而有特殊臭味（臭蛋味）的有毒气体。对许多物质有还原作用。因此，不能用浓硫酸来干燥硫化氢。硫化氢熔点-82.9℃，沸点-59.6℃。密度1.539克/升(气体)，比重0.96(液体)。溶解度：对水，437毫升/100毫升(0℃)，186毫升/100毫升（40℃)；对乙醇，9.54毫升/100毫升(15℃)。也溶于二硫化碳。有可燃性，燃点260℃。爆炸界限：下限为4.3%(体积)，上限为40.0%(体积)。在空气中的容许浓度为10ppm。临界温度100.4℃，临界压力88.9大气压。

注意 硫化氢有剧毒。处理时必须多加注意，有必要完全在通风橱中进行。

【71】 多硫化氢(polysulfane)H_2S_x（x=2、3、4、5、6、7、8)

Fehér等把用H_2S_x所表示的一系列化合物同烷烃（alkane）及硅烷（Silane）作同样考虑，而命名为硫烷[22](Sulfane)。根据IUPAC❶的命名法，它们是氢的二元化合物，故称为多硫化氢（polysulfane)。

a. 粗多硫化氢[23][24] H_2S_x

---

❶ IUPAC为 International Union of pure and Applied Chemistry 的缩写，译名为国际理论和应用化学联合会。——译注

Na_2S_x 的制法 在 2 升长颈圆底烧瓶中，装入500克硫化钠$Na_2S\cdot 9H_2O$及250克粉末状硫黄，在沸水中激烈搅动 3 小时。冷却后，将所得到的暗红棕色的溶液，用 400 毫升水稀释。将残存的硫黄等迅速进行抽滤，滤液用水稀释至 1 升。

酸解 在外面用冰-氯化钠冷却的 5 升圆筒状玻璃容器内，加入 2 公斤细碎的冰及 2 升浓盐酸（比重1.19），冷却至－15～－20℃。在充分搅拌下，用1～1.5 小时加完 NaS_x。在这期间，溶液温度保持在－5℃以下。生成的黄色油状物质经充分沉降后，放弃母液，用1M盐酸洗涤。用分液漏斗分去水相，用试剂勺加入2～3勺五氧化二磷。在0℃保存于密闭的容器中，产物的平均组成为 $H_2S_{5.5}$，得量为 260 克（160毫升），得率为（为加入的单质硫的）87%。

可以用下述方法得到适于制备 H_2S_4 的粗制多硫化氢。先将480克 $Na_2S\cdot 9H_2O$，64 克硫黄粉末及500 毫升水，加入到 2 升圆底烧瓶中，在沸水浴中加热 3 小时，可以得到 Na_2S_2 溶液。冷却后，将残余的硫黄过滤分离，按上述方法用 4 升稀盐酸将滤液分解。可以制得约32毫升平均组成为$H_2S_{4.5}$ 的粗制多硫化氢。

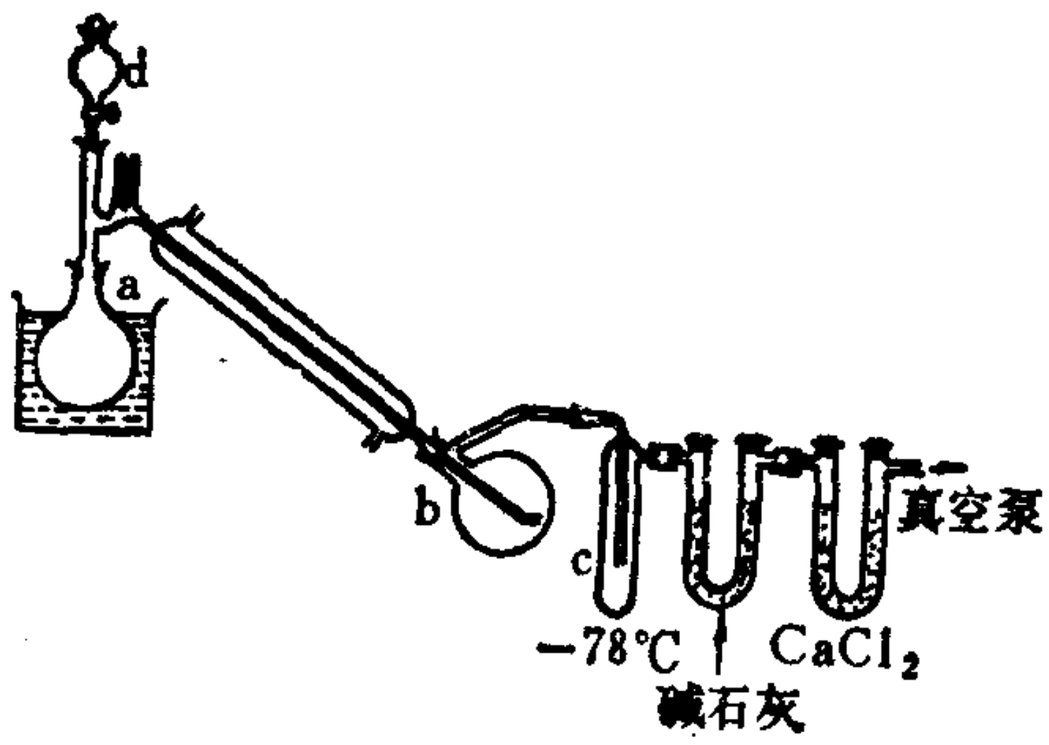


图 2-7 二硫化氢、三硫化氢的制造装置

b. 二硫化氢 $H_2S_2=66.14$

三硫化氢 $H_2S_3=98.20$

制法[25]：

$$H_2S_x \longrightarrow H_2S_2 + (x-2)S$$

$$H_2S_x \longrightarrow H_2S_3 + (x-3)S$$

这两种多硫化氢，可以利用图 2-7 的装置从粗多硫化氢的热分解而制得。把烧瓶 a （内容积300毫升）在石蜡浴中加热至110℃，使容器内抽成12～15毫米汞柱的真空。从 d 加入15毫升粗多硫化氢进行蒸馏，就能在处于室温的收集器 b 中捕集到 H_2S_3，在用干冰-甲醇冷却的捕集器 c 中捕集到 H_2S_2。分解开始20分钟以后，调节 a 的温度为125℃。冷却到110℃后，从 d 加入15毫升新的粗多硫化氢，进行同样的加热分解。经两次热分解以后，把通过氯化钙及碱石灰管的干燥空气导入容器内。迅速将 a 的磨口连接处卸开，将热的液体残留物倒出来。以后，反复进行以上操作。从新配制的 120 毫升粗多硫化氢可以制得约15毫升H_2S_2及约25毫升H_2S_3。两种产物几乎都是纯的，如要求更高纯度的产品，可以利用蒸馏法进行提纯[25]。

性质 两种多硫化氢都具有类似樟脑及 S_2Cl_2 的刺激味，都是浅黄色液体。能刺激眼睛及粘膜。长期存放时会放出 H_2S，并变成更高级的多硫化氢。遇水分解生成H_2S及硫黄，但可溶于二硫化碳、苯及三氯甲烷。H_2S_3经热分解就生成H_2S_2、H_2S和 S 。

c. 四硫化氢 $H_2S_4=130.26$

制法 将平均组成为 $H_2S_{4.5}$～$H_2S_{5.0}$的粗多硫化氢，在75℃进行液膜蒸馏，捕集在15～50℃冷凝的馏分[25]；或将150毫升 H_2S 及20克 S_2Cl_2 使在－80℃进行反应而制得（参阅 d[26]）。

性质 H_2S_4 为类似于橄榄油状液体颜色比H_2S_3的浅黄色更深些。具有刺激性臭味。比H_2S_2及H_2S_3 更难分解，长期存放时，就转变为高级的多硫化氢。没有十分明显的熔点，在－85℃左右就变为白色玻璃状固体。

d. 其它高级多硫化氢[23][26] H_2S_x（x=5、6、7、8）

制法 1 将过量“硫烷”（硫化氢及多硫化氢的总称）用氯化硫分解，可以很容易地得到高纯产品。

$$2H_2S_n + S_mCl_2 \longrightarrow H_2S_{2n+m} + 2HCl$$

（n=1、2，m=i、2、……、6）

在本制法中用作原料的“硫烷”及氯化硫的品种如表2-1所示[23]。

制法 2 从H_2S_2及氯化硫制H_2S_x（x=5、6、7、8）的方法

表 2-1　由硫烷及氯化硫制高级多硫化氢

欲制备的多硫化氢	原料硫烷	氯 化 硫	欲制备的多硫化氢	原料硫烷	氯 化 硫
H_2S_4	H_2S	S_2Cl_2	H_2S_7	H_2S	S_5Cl_2
H_2S_5	H_2S_2	SCl_2		或H_2S_2	S_3Cl_2
	或H_2S	S_3Cl_2	H_2S_8	H_2S_2	S_4Cl_2
H_2S_6	H_2S_2	S_2Cl_2			

分解在一个容积为 250 毫升的烧瓶中进行，瓶上设有三个凹型磨口孔，用于安装搅拌器、五氧化二磷干燥管及类似克莱森蒸馏瓶的分支管（用于装滴液管及温度计）；以及一个凸型磨口孔。在分解反应过程中，用磨口塞堵住凸型磨口。将100～150克H_2S_2装入烧瓶，放在杜瓦瓶中用甲醇-干冰冷却到－60～－65℃。在搅拌下从滴液管徐徐地加入10～15克相应的氯化硫。应当注意，混合物的温度不得超过－55℃以上。使反应物暂时保持这一温度后，取下杜瓦瓶使温度升到0℃，发生氯化氢的反应结束。全部反应在 1～1.5 小时内完成。将透明的反应混合物经凸型磨口孔移到 250 毫升双口烧瓶中。与捕集器相连接的一个口制成蛇形，以防止H_2S_2的骤沸及泡沫溢流。烧瓶的另一口制成凸型磨口孔用于倾出产物，但在蒸馏期间，用磨口塞塞好。在蒸馏初期，在 15 毫米汞柱的压力下，除去 H_2S_2 的一半，其余部分在 10^{-3}～10^{-4} 毫米汞柱的高真空下蒸发除去。最后，在短时间内加热到30～40℃，就剩下透明的黄绿色到黄色的多硫化氢。

性质　因为多硫化氢与碱、金属、尘埃、软木、粗糙表面及水接触就容易分解，所以所使用的全部玻璃容器必须彻底洗净干燥，在磨口处可使用硅润滑脂。各种多硫化氢的物理性质示于表2-2[27]。

【72】 **硒化氢**（hydrogen selenide）　$H_2Se=80.98$

硒化氢为毒性极强的气体，处理时必须注意。

制法[28]　用硒化铝制备

$$Al_2Se_3 + (3+x)H_2O \longrightarrow 3H_2Se + Al_2O_3 \cdot xH_2O$$

（1）硒化铝的制备如下：将30克铝粉用丙酮及乙醚洗涤除去油污，与50克细的沉降硒混合，取 5 克放到 200 毫升坚固的带盖瓷坩埚

表 2-2　多硫化氢的性质

多硫化氢	d^{20} (比重)	V (分子体积)	n_D^{20} (折射率)	R (分子折射度)	熔　点 ℃	沸　点 ℃
H_2S_2	1.334	49.6	1.631	17.7	−89.6	70.7
H_2S_3	1.491	65.9	1.729	26.2	−52	50(4毫米汞柱)
H_2S_4	1.582	82.3	1.791	34.9	−85(玻璃状)	
H_2S_5	1.644	98.7	1.836	43.6	−50(玻璃状)	
H_2S_6	1.688	115.2	1.867	52.2		约300
H_2S_7	1.721	131.6	1.893	60.9		
H_2S_8	1.747	148	1.912	69.5		

中，投入燃烧着的镁条，迅速加盖。数秒钟后，将盖打开，再加 3 克混合物，再将盖迅速盖好。通常温度很高，即使不再加镁，反应也可继续进行。反复进行这一操作，直至上述混合物全部加完。将坩埚冷却后，取出硒化铝，为隔绝湿气，贮存在密封容器内。上述全部操作均应在高效通风橱中进行。

（2）在备有进气及出气管、滴液漏斗的干燥的三口烧瓶(500毫升）中，加入硒化铝。从滴液漏斗滴加新煮沸并冷却后的蒸馏水。再者，在出气管上装有$CaCl_2$及P_2O_5的干燥管。为从装置中除去氧，至少要用10分钟强制通入氮气流。然后再在慢慢通入氮气的条件下从滴液漏斗滴加蒸馏水。如果使蒸馏水一次滴下数滴，反应就变得激烈。当产生气体速度降低后，可稍滴加一点稀盐酸以代替水，用以结束反应。如果硒化铝是纯的，这样得到的硒化氢只混入氮气及氢气。如果需高纯品时，应将气体干燥，用干冰-丙酮冷却使其液化，再返为气体。

除此之外，尚有将硒及氢气混合加热使之反应的方法[29]。

性质　硒化氢为有不愉快臭味的无色气体。如有湿气，则可被尘埃、橡胶等分解而游离出硒。因此，在装置中不得使用橡胶塞等物。熔点为－65℃，沸点－42℃。临界温度141℃，临界压力91大气压。比重2.12(－42℃，液体)，2.45(－170℃)。比H_2S更易溶于水。1 个体积的水可溶 3.77 个体积 (4℃)，3.31 个体积 (13.2℃)，2.70 个体积

(22.5℃)。水溶液在空气中分解而变得浑浊。

注意 硒化氢有剧毒。绝对不能吸入。废气必须用碱金属氢氧化物水溶液吸收。

【73】 氨 (ammonia)❶ $NH_3=17.03$

由于液氨（纯度99.8%以上）可以装入钢瓶在市场出售❷，所以通常直接利用液氨。在室温下，有 8 大气压左右的压力，如果使用氨用减压阀降至常压放出后，就可得到纯度高的氨气。在一般的合成实验中，完全可以直接使用。在需要特别提纯、干燥的场合[30]，为了除去微量油蒸气、二氧化碳等，可使氨气通过活性炭后，再通过装有碱石灰、固体氢氧化钠、金属钠丝等一系列的干燥管，最后通过五氧化二磷完全干燥。

性质 氨为有独特刺激臭味的无色气体。熔点-77.7℃，沸点-33.35℃。非常容易溶于水中。燃点651℃，在空气中的爆炸限：下限为16%(体积)，上限为25%(体积)。有毒性及腐蚀性。在空气中的容许浓度为 100ppm。

【74】 肼 (hydrazine) $N_2H_4=32.05$

实验室的制造方法有：在合成无水肼时，利用肼水合物脱水的方法，用氨分解氯化肼的方法等[31]，但后者由于在装置、操作方面很麻烦，所以只介绍前者。

制法

一水合肼的制备

$$N_2H_6SO_4 + 2KOH \longrightarrow N_2H_4\cdot H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

在铜或银制的蒸馏釜中，将 100 克已干燥过的硫酸肼及等量的粉末状氢氧化钾掺合在一起。加入15毫升水，使所生成的一水合肼通过向下倾斜的玻璃冷却器进行蒸馏。在最初几乎没有必要加热，但是在最后，为使反应完全，不得不加相当的热。含水的一水合肼利用分馏进行提纯。纯一水合肼在117～119℃馏出。最初的馏分变为硫酸肼。

---

❶ 参看〔370〕氨水。

❷ 钢瓶为白色。

从100克硫酸肼可制得约10克一水合肼。收率约为理论值的25%。

用一水合肼脱水制造无水肼：取100克78.5%一水合肼与140克氢氧化钠混合，用有15块理论塔板而效率很好的分馏塔，在氮气流中进行蒸馏。可以得到具有99.5%以上纯度的无水肼。

性质 无水肼为强烈发烟的油状液体。严重腐蚀软木、橡胶及其它有机物。熔 点 1.8℃，沸 点 113.5℃。如果强热或过热，就会爆炸（特别是有空气存在时）。能与水及乙醇混溶。

【75】 氯胺 (chloroamine) $NH_2Cl=51.48$

氯胺是氨与次氯酸钠反应生产肼时形成的中间体。

$$NH_3 + NaClO \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

制法[32][33] 在250毫升的 2MNaOH水溶液中，通入必要的按化学计算量的氯。在充分冷却下，使之转化为次氯酸钠，向冷却 到 0℃的溶液中加入若干冰块，将预先冷却的 1M 的氨水一次加入，将混合物装入蒸馏烧瓶中，烧瓶上装有用冰冷却的盘管冷凝器，一边用抽气泵减压，一边在30～40℃蒸馏出50～60毫升。这样制得的氯胺溶液，在 0℃短时间是稳定的，但是由于分解而产生的 HCl，又促使进一步反应，故应使氨稍稍过量。为了从溶液中把氯胺分离出来，将溶液加入到蒸馏烧瓶中。烧瓶与装有加热脱水的碳酸钾的干燥管相连接。干燥管与用液氮冷却的捕集器连接起来，在减压下，将盛有溶液的烧瓶加热。发生的氯胺通过干燥管脱水，在捕集器中捕集。附着的氨，在 −60℃时抽吸排出。在操作中，由于容易分解生成三氯化氮NCl_3具有激烈的爆炸性，所以必须注意。

性质 氯胺为无色结晶，熔点 − 66℃。极易分解。

【76】 硝胺 (nitroamine) $NH_2NO_2=62.03$

将硝替氨基甲酸进行分解可制得硝胺。

$$NO_2NHCOOH \longrightarrow NH_2NO_2 + CO_2$$

制法[34] 首先制备硝替氨基甲酸钾。将 100克氰化钾溶于最少量的热的50%乙醇水溶液中，将此透明的溶液加到含有过量氯化氢的乙醇溶液中。放置24小时后，将此溶液用碳酸钡中和，抽滤后，使大部分乙醇蒸发。剩下的溶液在真空干燥器中干燥，用乙醚抽提。将该乙

醚抽提液经干燥后蒸馏之。以氨基甲酸乙酯（板状结晶，熔点49～50℃，沸点180℃）计算，得量约为66克。接着将全部溶液在激烈搅拌下加到170毫升冷的纯硫酸中。加完之后，温度降到0℃以下。一次加入37克亚硝酸乙酯。在10分钟以内温度应降至－5℃以下。温度越下降，收率越好。在－5℃以下放置45分钟以后，将此混合物倒在0.5～0.75公斤冰上，用150毫升乙醚抽提4次。将抽提液干燥，并稀释至1升，通入干燥氨气。将生成的沉淀进行抽滤，在瓦制吸收板上进行自然干燥。得量为30～35克。接着取25克溶于100毫升水中，冷却到0℃。然后在激烈搅拌下加入750毫升预先冷却到0℃的氢氧化钾的甲醇溶液（250克KOH/升甲醇）。这时，因为温度上升，可用冰冷却使温度保持在7℃。如果局部地产生气体，应立即将溶液激烈搅拌。将溶液静置，使结晶析出。约1小时之后，进行抽滤。结晶用乙醇充分洗涤，在干燥器中干燥。得量为20～25克。

硝替氨基甲酸钾虽然遇水分解，但可以贮存于干燥器中。

将25克硝替氨基甲酸钾缓缓地全部加到25毫升浓硫酸及200克冰的混合物中，将此溶液用硫酸铵饱和。用乙醚将此溶液抽提30次。将乙醚抽提液装入烧瓶中，在室温下通入干燥空气，进行蒸发。剩余部分，用少量无水乙醚溶解，加入粗汽油使硝胺沉淀出来。硝胺用石油醚洗涤，在瓦制吸收板上干燥。长时间用乙醚抽提，在水溶液上形成乙醚层，在搅拌下用干冰-丙酮冷却使水溶液凝固，就可以避免形成乙醚层。乙醚用倾析法分离。用这样方法，只反复操作四次，就可以使80%的硝胺转入乙醚层。

性质 硝胺为有光泽的片状结晶，熔点72～75℃（分解）。可溶于乙醚、乙醇、水及丙酮，也微溶于苯。几乎不溶于粗汽油。

【77】 羟胺（hydroxylamine） $NH_2OH=33.03$

制法[35]

$$NH_2OH\cdot HCl + C_4H_9ONa \longrightarrow$$

$$NH_2OH + NaCl + C_4H_9OH$$

在1升三口烧瓶上，安装强有力的搅拌器、滴液漏斗及通入大气的玻璃管（出口为毛细管）。滴液漏斗活塞以上的部分，装一个细的铅盘管，管内通水蒸汽，使丁醇钠不致在其中凝固。将23.5克金属钠

与300毫升丁醇（沸点115.5～117.5℃），在装有回流冷凝器的烧瓶中进行加热，就可制取丁醇钠溶液。

将70克（1摩尔）干燥的粉末状盐酸羟胺及0.01～0.02克固体酚酞，装入三口烧瓶再加入100毫升丁醇。搅拌十分钟后，从滴液漏斗滴加丁醇钠溶液，滴加速度应使指示剂不遗留颜色为准。经25小时使反应结束之后，加入少量盐酸羟铵，使溶液为无色。滤掉析出的氯化钠，用丁醇洗涤一次，用无水乙醚洗涤4次（一次用15毫升）。加入乙醚，可降低羟胺的溶解度。将滤液装入烧瓶密封起来，冷却到-10℃，使羟胺析出结晶。迅速地用玻璃过滤器抽滤，结晶用冷乙醚洗涤之后，在干燥器中放置15分钟，除去所附着的溶剂。得量为21.0克（理论量的63.5%）。如不使用，可装在带塞的玻璃容器内，在冷库中贮存。

性质 羟胺为无色结晶，潮解性非常大，有挥发性。是一种不稳定的化合物，即使是在室温下，处于空气中，特别是有湿气及二氧化碳存在时，就迅速分解。另外加热时激烈地爆炸。易溶于水、液氨及甲醇。

【78】 膦（phosphine） $PH_3=34.00$

在磷的氢化物中已知的可以分为[36]：PH_3、P_2H_4（diphosphane）、P_3H_5（triphosphane-5）、P_3H_3（triphosphane-3）、P_4H_6（tetraphosphane-6）及其它高分子氢化磷。其中PH_3一般为人们所熟知，也常用于工业方面。

制法1[37] 用白磷（黄磷）及氢氧化钾制备

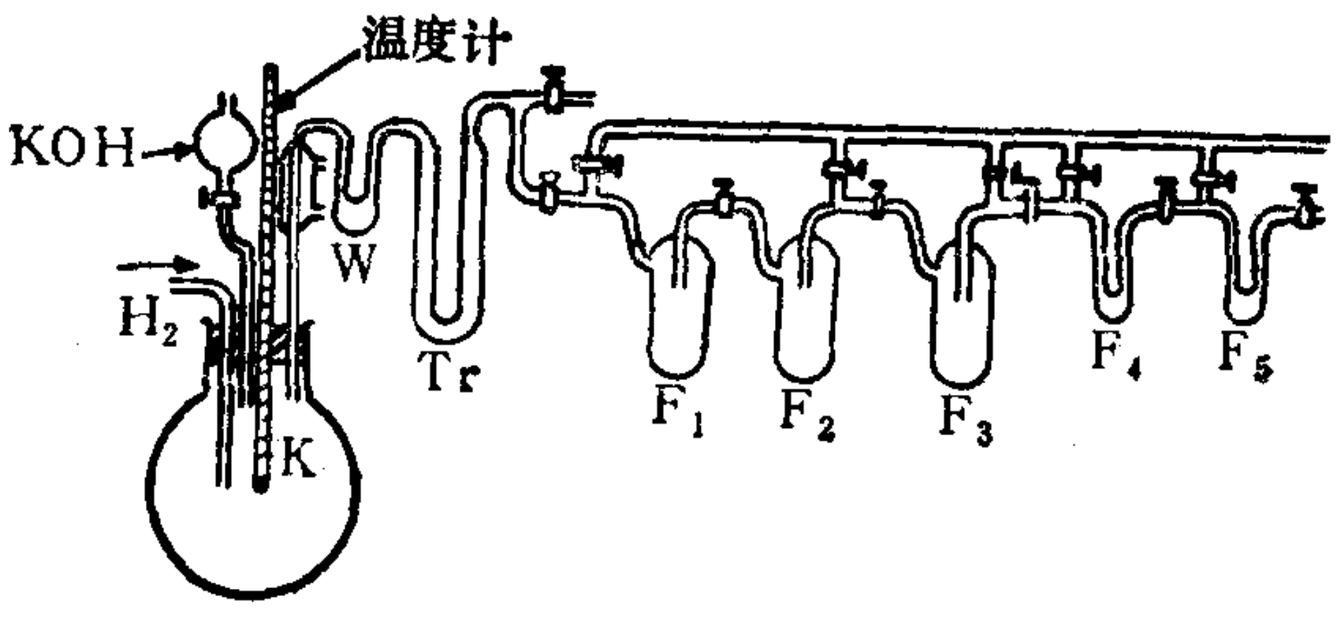


图 2-8 磷化氢的制造装置

$$4P + 3KOH + 3H_2O \longrightarrow PH_3 + 3KH_2PO_2$$

在3升圆底烧瓶K上安装一个橡皮塞，橡皮塞上插入氢气导管、分液漏斗（氢氧化钾水溶液）、小型回流冷却器、温度计。冷却器经过用冰水冷却的玻璃管捕集器W，与图2-8所示的干燥管Tr（填充有固体氢氧化钾）、四个气体捕集器F_1～F_4及一个液化气分馏捕集器F_5相连接。各捕集器的分馏情况可用压力计来调节。

所用的氢，应通过填充活性炭的捕集器事先冷却到－180℃，以后通过铂石棉进行催化脱氧。在烧瓶K中装入约半量的黄磷，接着滴入氢氧化钾稀溶液，用氢气将系统中的空气置换以后，加热到60℃。生成气与含有大量水分的氢气快速气流一起经回流冷却器、干燥管、捕集器可以除去一部分水，剩余的水分在低温下分离掉。捕集器的温度分别为：F_1＝－90℃、F_2＝－100℃、F_3～F_4＝－180℃。因为二磷烷P_2H_4（diphosphane）主要在F_1及F_2中凝聚，膦PH_3在F_3、F_4中凝聚，所以可采取弃去低沸点以外的产物的分馏方法。这种方法可以兼备PH_3及P_2H_4两种制法。

捕集器F_1、F_2中的P_2H_4可在－70～－100℃间分馏制取，水分可被除掉。必要时，在－50℃进行闪蒸，舍弃初馏分，这样做，P_2H_4中的微量PH_3可以随着生成随着被除去。实验结束后，烧瓶中的物质在氢气流中冷却，用水洗去碱。此外，在装置的整个系统内的各种磷化氢，如果不经氢气置换除去是危险的。

制法2[37]　用磷化钙制备

如果用水或稀无机酸分解市售的金属磷化物（Ca_3P_2、Zn_3P_2、AlP等）时，就可生成各种磷化氢（主要是PH_3，也杂有P_2H_4、H_2）。装置、制法与制法1大体相似。制法的工艺流程如图2-9所示：

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Ca(OH)_2$$

所有的操作应在暗处进行，所用的玻璃器应预先用氨水、蒸馏水洗净后干燥❶。

---

❶ a 从金属磷化物制备的方法简单，但欲获得纯品，必须进行再分馏，再者，在合成原料金属磷化物时，最好使用不含砷的金属（这是含杂质砷精化氢的原因）。
b 膦类混合物用气体色谱法可以检测[36]。

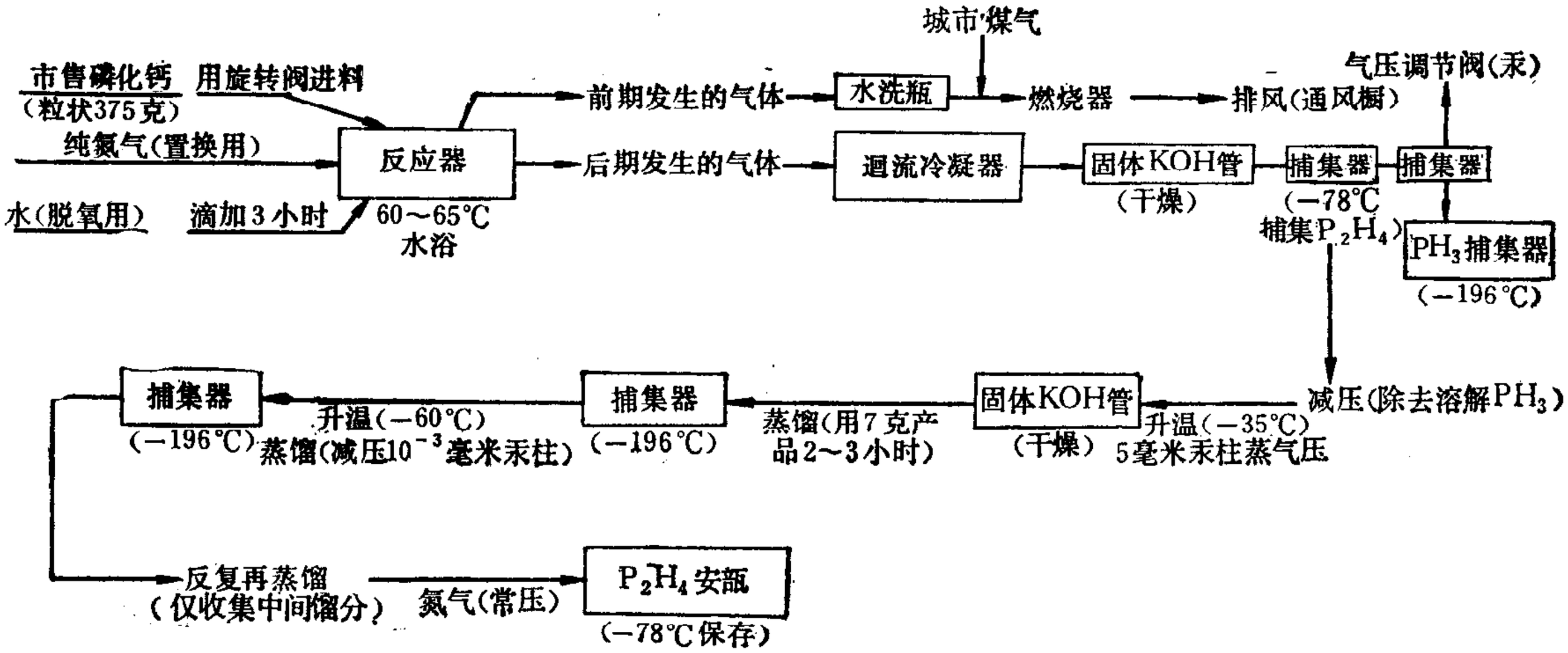


图 2-9 PH_3、P_2H_4的制备及分离工艺流程图

制法3 利用碘化鏻与氢氧化钾的反应来制备

$$PH_4I + KOH \longrightarrow PH_3 + KI + H_2O$$

把粒状碘化鏻PH_4I与玻璃小片在烧瓶中混合，从安装在橡皮塞上的分液漏斗滴入氢氧化钾稀溶液时，就可以在没有温升的情况下从排气管中排出非常纯的PH_3。如果碱液加得很慢或不加时，就有混进P_2H_4之虞（7.3克碘化鏻可以生成1升PH_3）。尚有另一种简便的方法，即开始时加入乙醚，紧接着滴加水而使碘化鏻分解的方法。

制法4 用膦酸的热分解法制备

$$4H_2PHO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

在圆底长颈烧瓶（500毫升）中，装入约34克干燥的结晶膦酸，烧瓶通过一根长约60厘米、直径2厘米的管（上部装有玻璃棉，以防止酸雾）与真空系统连接。烧瓶的内壁装有温度计（0～360℃）。然后，通过三个捕集器将系统抽成真空。第一个捕集器应有大的内径（最小25毫米），以防止由于冷凝水而堵塞。第一个捕集器的温度为-78℃（用冰-丙酮冷却），后面两个捕集器用液氮冷却（-196℃），由于在分离过程中产生少量氢，所以继续抽真空。将烧瓶徐徐加热（用覆套式电阻加热器加热），在74℃左右，使结晶完全溶解。接着加热到180℃开始沸腾，在200℃开始生成PH_3（在175～200℃之间时应缓缓加热）。在分解时如发泡激烈则捕集器中的凝聚就不会完全，这也是污染真空系统及收率低的原因。在205～210℃保持约30分钟，全部PH_3几乎都放出来，酸在发泡以后就变成红色液体。最后当温度上升到350℃，得量最多。水及P_2H_4残留在第一捕集器中，后面捕集器在真空中蒸馏，在-126℃（用甲基环己烷-冰冷却）的捕集器中捕集。真空系统及封入安瓿的液体PH_3不得加热。得率约为97%❶。

性质[38] 膦PH_3为无色有毒气体。有乙炔臭味。比重（气体）1.1829（空气=1），密度1.529克/升（0℃，1个大气压）。熔点-133.8℃，沸点-87℃。在空气中约150℃就着火（特别是干燥的PH_3）。如果混入P_2H_4，在常温下也会着火。溶解度：常温时1个体

---

❶ 反应器用氮气置换后，冷却至室温，然后再与真空系统脱离。

积的水可吸收0.112体积的PH_3，26毫升/100毫升水（17℃），286毫升/100毫升环已醇（25℃）。红外波长2327，1121，900厘米，核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）238ppm。

二磷烷P_2H_4为无色液体，其蒸气在空气中可自燃。不稳定、易分解。熔点－99℃，沸点56℃。比重（液体）1.02（12℃）。

【79】 胂（arsine） AsH_3=77.95

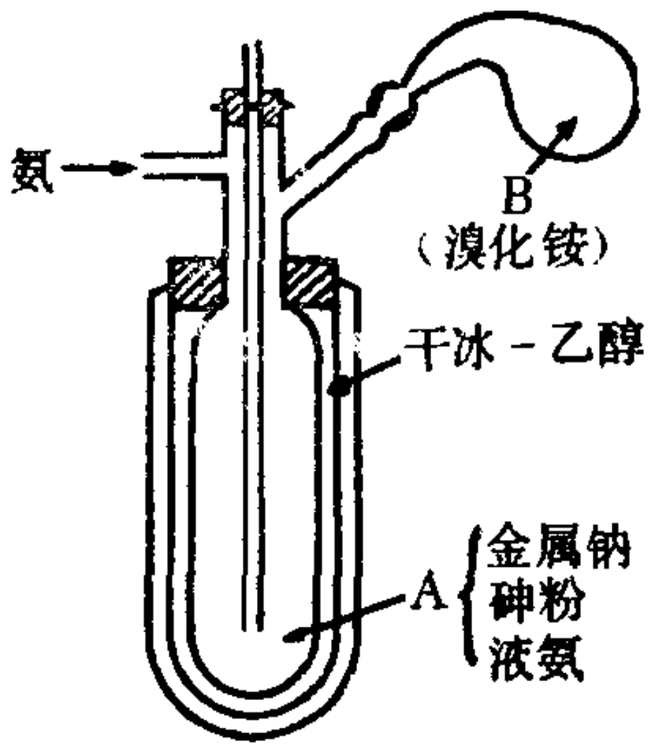


图 2-10 胂的制备装置[39]

胂不能装入钢瓶在市场出售，但含$AsH_3$0.1～1%的钢瓶装氢气做为半导体在市场出售。

制法1[39] 在如图2-10所示装置❶的A中加入10克金属钠，通入用氢氧化钾、氧化钡等充分干燥后的氨气，容器A放入杜瓦瓶中氨被液化。杜瓦瓶中装有固体二氧化碳溶于乙醇的溶液。然后加入12克（比当量稍过量）砷粉，摇动使之反应。将装在B处的42克溴化铵NH_4Br徐徐加入，所产生的气体水洗后，用P_2O_5干燥，用液氮在捕集器中使之液化。

$$Na_3As + 3NH_4Br \longrightarrow AsH_3 + 3NH_3 + 3NaBr$$

因为用这种方法不产生氢气，所以可以生成高纯度的胂。液化的胂可以进行蒸馏提纯。

制法2[40] 把50克锌放进瓷盘，将瓷盘送入石英管中。把45克金属砷放进另一瓷盘，将这个瓷盘放在石英管端，通入干燥氮气，置换其中的空气。首先加热装锌的瓷盘，达到700℃以后，再加热砷盘，使其达到300～500℃，使砷蒸气送到锌处与之反应，则合成Zn_3As_2。将此Zn_3As_2粉碎并装入三口烧瓶中，在烧瓶上装有滴液漏斗，用惰性气体或氢气置换系统中的空气以后，从滴液漏斗滴加稀硫酸，就可以产生胂。

---

❶ 因胂为危险品，必须在通风橱中进行实验。也可用硫酸铜水溶液作为吸收液。

$$3Zn + 2As \longrightarrow Zn_3As_2$$

$$Zn_3As_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2AsH_3 + 3ZnSO_4$$

因为所产生的气体中含有氢，所以通过P_2O_5干燥以后，在液氮冷却的捕集器中液化，再进行蒸馏提纯。

制法3[41] 为简便制取胂，可将三氧化二砷溶于盐酸(先溶解于氢氧化钠水溶液，再用浓盐酸使pH值在1以下)，加入锌粒，在所产生的气体中，胂不到四分之一，经干燥后，用液氮冷却并进行蒸馏提纯。

性质 胂为无色气体。熔点-113℃，沸点58.5℃。一部分分解则放出不快的蒜臭味。对空气的比重为2.7。100毫升20℃的水可溶解20毫升胂，也稍溶于乙醇。与氯、溴等卤族元素反应分别生成$AsCl_3$、$AsBr_3$等。具有还原性，可将硝酸银水溶液还原而析出银，与硝酸银结晶反应生成黄色的复盐$Ag_3As\cdot 3AgNO_3$。

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O \longrightarrow 6Ag + H_3AsO_3 + 6HNO_3$$

$$6AgNO_3 + AsH_3 \longrightarrow Ag_3As\cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

毒性[42] 胂同三氧化二砷及亚砷酸盐的毒性不同，症状有别。胂的溶血性很强，同时可使红血球的还原谷胱甘肽降低。据称：在10ppm的浓度中停留一分钟，就引起中毒症状，在1ppm的浓度中停留一小时，生命就有危险。吸入1小时后，可引起急性中毒，症状轻时只限于头痛、恶心，再发展，阻碍排尿，由于剧烈的溶血作用而使红血球减少。据说其毒性为CO的10～20倍。慢性中毒时，黄疸及贫血为主要症状。其治疗法可用对症疗法，进行吸氧、输血、注射生理食盐水、利尿剂及强心剂等。作为预防，所有AsH_3的实验均应在通风橱中进行。再者，在电解等场合，有氢放出，所以必须充分换气。

【80】 甲硅烷 (silane) $SiH_4=32.12$

用稀盐酸处理硅化镁Mg_2Si，就可以得到甲硅烷SiH_4、乙硅烷Si_2H_6、丙硅烷Si_3H_8、丁硅烷Si_4H_{10}以及其它高级硅烷，有分离的方法，也有使它们改进的方法[43]，但是，在这里介绍的是比上述更为有利的方法，即用$LiAlH_4$还原$SiCl_4$的方法。

注意 甲硅烷为可燃性气体，与氧混合就有爆炸性，在空气中往

往会发生激烈的自燃。因此，必须密切注意，应在真空中进行操作。

制法[44] 可使用图2-11所示的装置（这种装置可原样用于锡烷SnH_4的制备）。

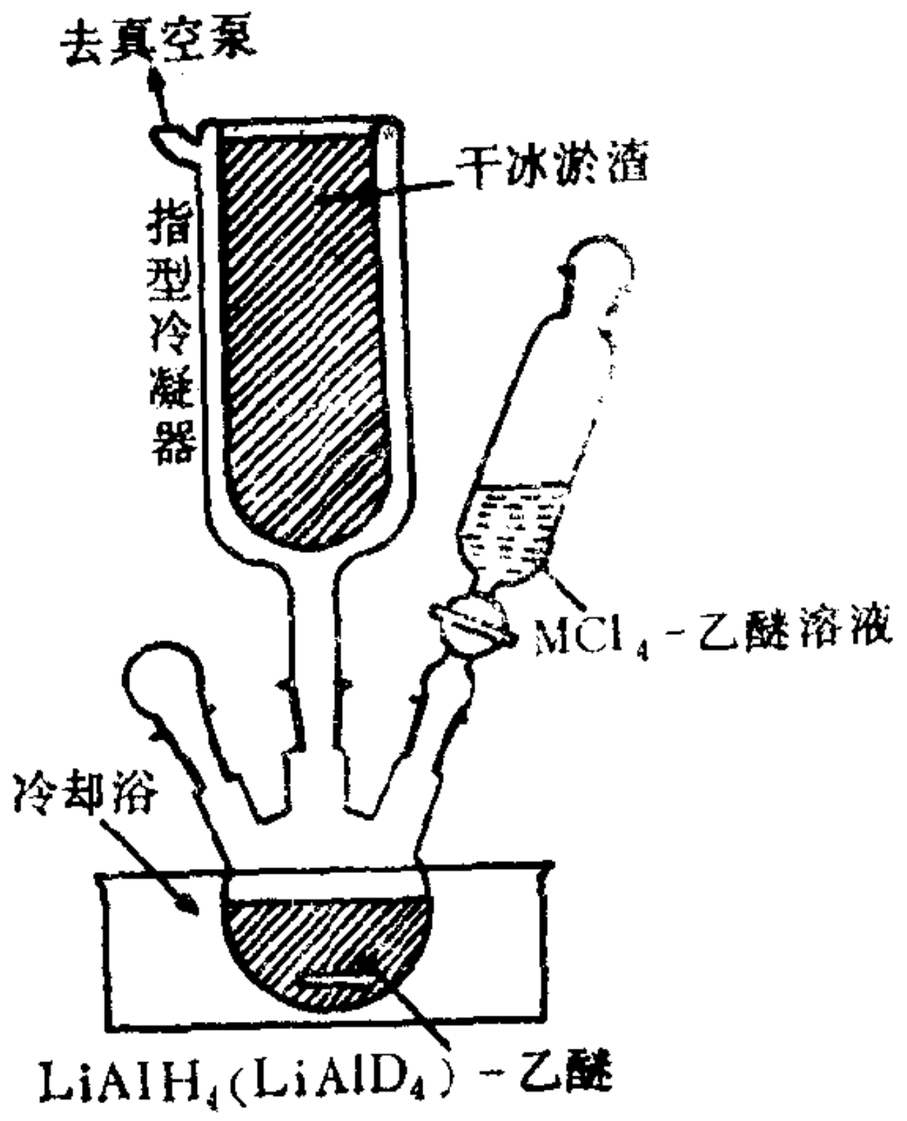


图 2-11 甲硅烷的制备装置

在300毫升圆底三口烧瓶中装有$LiAlH_4$的乙醚悬浮液。烧瓶两个口上分别安装图中所示的冷凝管及150毫升滴液漏斗。烧瓶中装有高效磁性搅拌器。向滴液漏斗中装入四氯化硅。所有的连接部分都涂抹硅润滑脂。装置和真空系统相连，它们之间装有五个U形管捕集器。反应烧瓶置于冷却浴中，冷却浴中适当加入一些干冰粉末以调节到所需要的温度。用干冰渣将指型冷却管冷却到-78.5℃。

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow LiCl + AlCl_3 + SiH_4$$

装置的组装如图2-11所示。在烧瓶中装有以1.14克$LiAlH_4$及70毫升乙醚所组成的悬浮液，将2.30毫升$SiCl_4$加到50毫升乙醚中，将此装入滴液漏斗内。冷却浴及指型冷却管在整个合成过程中分别保持在-15～-20℃及-78.5℃。装置处于真空状态，但当乙醚开始沸腾时，必须注意避免过多的骤沸。然后，将最靠近反应装置的U形管捕集器冷却到-95℃（用甲苯作冷媒），其余四个捕集器冷却到-196℃（液氮）。在搅拌下，用15分钟将四氯化硅-乙醚溶液。在搅拌下从滴液漏斗滴到充分冷却的$LiAlH_4$悬浮液中❶。为了避免乙醚过激的沸腾，使甲硅烷在适当的速度下连续取出。这时的速度，可适当调节反应器与真空系统间的旋塞进行控制。四氯化硅加完后，搅拌反应混合物15～20分钟，使反应确实完毕。在搅拌期间，为了不使乙醚逃逸过多，将反应器和真空系统切断。当甲硅烷从真空系统最后排净之后，

❶ 为避免系统进入空气，在滴液漏斗中尚有一些溶液时，就停止滴加$SiCl_4-Et_2O$这是为了避免用甲硅烷与氧接触燃烧爆炸，因此是至关重要的。

将空气通入反应器，拆开真空系统。从液氮冷却的捕集器中取出分离物（甲硅烷及痕量乙醚）。集中到一起，将－95℃捕集器所捕集的物料放掉（主要是乙醚）。为了除去痕量乙醚，最好在－130℃的捕集器通过5次（用戊烷作冷媒），而收集在－196℃捕集器中，纯甲硅烷的收率为$SiCl_4$的80%。杂质有氯化氢，此氯化氢，以－160℃捕集器来代替－130℃捕集器，几乎完全可以除去。最后残余的痕量氯化氢，用水或湿的1,2-二甲氧基乙烷处理之后，通过－130℃捕集器可以除去。

性质 甲硅烷的溶点－185℃，沸点－111.9℃。标准状态下气体的密度为1.44克/升，液体的比重0.68（－185℃）。蒸气压11毫米汞柱（－160℃）、102毫米汞柱（－140℃）、470毫米汞柱（－120℃）。红外光谱波长2191、914厘米$^{-1}$。在室温时为气体状态、在贮存过程中，数月之内无显著分解。因为甲硅烷几乎不溶于润滑脂，可以贮存在瓶塞涂有润滑脂的容器内。

【81】 **甲锗烷**（germane）GeH_4=76.62、Ge_2H_6=151.23、Ge_3H_8=225.83

制法[45] 用二氧化锗制备

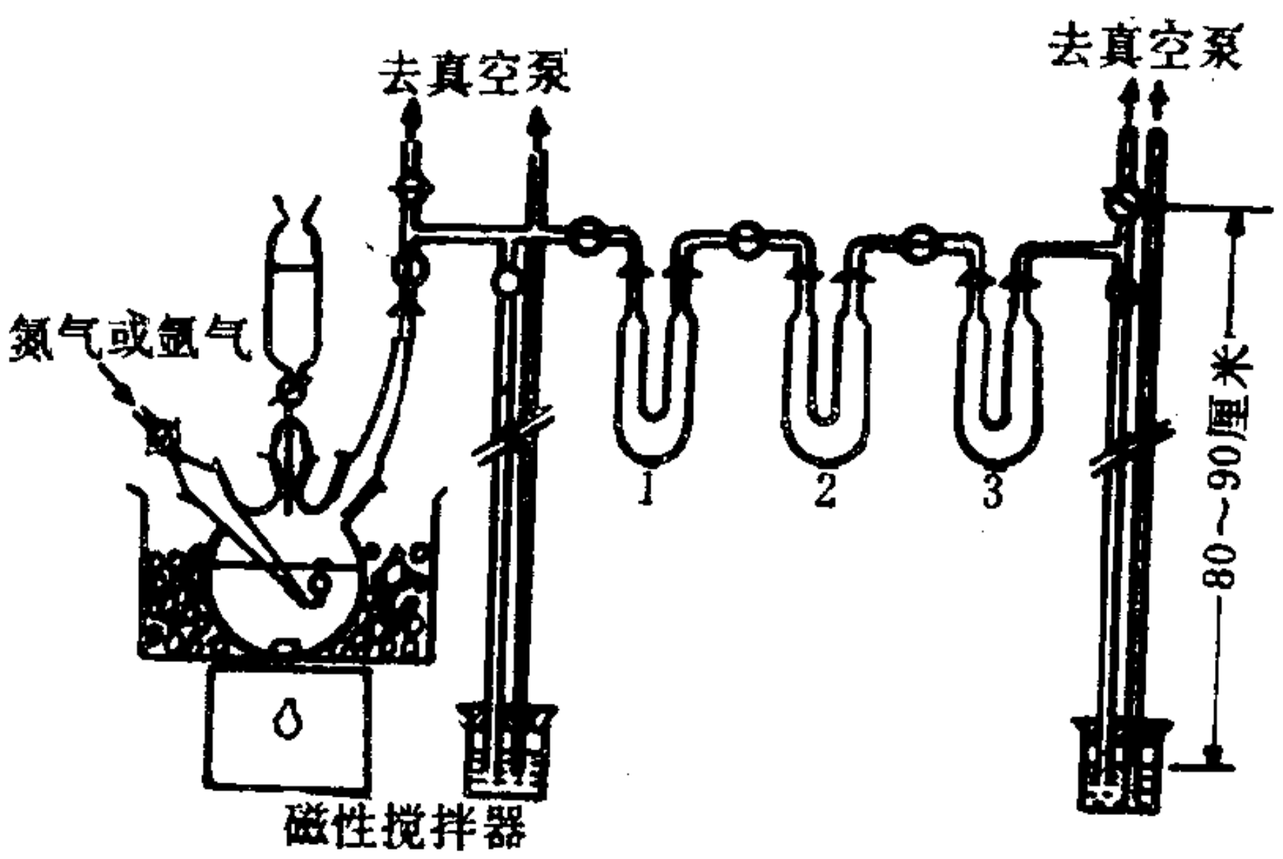


图 2-12 锗烷的制备装置

使用如图2-12所示的装置进行合成，而这种装置对合成锗、锡、砷、锑等的氢化物时，均能使用。在500毫升三口圆底烧瓶上装一滴液漏斗（可装100毫升），瓶内装有磁性搅拌器。如图所示，可以通入

氮气或氩气，另一口与真空系统连接。使烧瓶能在必要时可以随时置于冰浴中。氮气或氩气在操作中连续流过，其流速为约500毫升/分。系统内的压力保持在约100毫米汞柱，可调节图右侧的真空泵相连的旋塞来加以控制。从捕集器中取两个装在液氮冷却的杜瓦瓶中。

（1）甲锗烷GeH_4及乙锗烷Ge_2H_6的制备

$$HGeO_3^- + BH_4^- + 2H^+ \longrightarrow GeH_4 + H_3BO_3$$

$$8HGeO_3^- + 7BH_4^- + 15H^+ \longrightarrow 4Ge_2H_6 + 7H_3BO_3 + 3H_2O$$

从上述装置中只除去冰浴。往烧瓶中装入120毫升冰醋酸，激剧通入氮气或氩气。在25毫升水中先溶解2克KOH，再溶解1克GeO_2，接着溶解1.5克KBH_4($BH_4^-/Ge=2.9$)，制成混合溶液，将此混合溶液在10分钟内加到冰醋酸中。在烧瓶中产生少量多氢化锗GeH_x。全部溶液加完后，再通5分钟惰性气体，接着将反应烧瓶与真空系统连接的旋塞关闭。使真空系统处于十分真空的状态。甲锗烷、乙锗烷、甚至痕量的丙锗烷、水、乙酸、二氧化碳等都积聚在液氮冷却的捕集器中。利用三氯甲烷固体及液体所组成的浆状物所冷却的捕集器（-63.5℃）进行蒸馏，以除去丙锗烷、水、乙酸。二氧化碳可以逐步通过碱石灰及高氯酸镁捕集器而除去。最后，在二硫化碳的泥浆浴（-111.99℃）中进行蒸馏，就可以使甲锗烷及乙锗烷分离。得量：甲锗烷在标准状态下为160毫升（以锗计收率为73%），乙锗烷在标准状态下为7毫升（以锗计，收率为6.5%）。

（2）丙锗烷Ge_3H_8及多氢化锗GeH_x

$$6HGeO_3^- + 5BH_4^- + 11H^+ \longrightarrow 2Ge_3H_8 + 5H_3BO_3 + 3H_2O$$

$$8HGeO_3^- + (4+x)BH_4^- + (12+x)H^+ \longrightarrow$$

$$8GeH_x + (4+x)H_3BO_3 + (12-3x)H_2O$$

上述装置可以照样使用。在烧瓶中装入120毫升$3MH_2SO_4$，在冰浴上冷却，强烈通入氮气或氩气。在25毫升水中先溶解2克KOH，再溶解1克GeO_2，接着溶解3克KBH_4($BH_4^-/Ge=5.8$)，制成溶液。把这个溶液在15分钟内加入到硫酸中。在添加的过程中，可以见到产生一些气泡，沉淀出相当量的黄色GH_x。加完后，再连续通5分钟惰性气体，接着将系统充分抽成真空。将液氮冷却的捕集器的物质用三

氯甲烷的固、液浆浴(－63.5℃)进行蒸馏，可以使丙锗烷及水从甲锗烷、乙锗烷、二氧化碳中分离出来。在此按前述的(1)法同样操作，可以进一步将甲锗烷及乙锗烷取出，但这种场合得量不那么好。在捕集器中加入高氯酸镁，可以很容易地从丙锗烷中除去水分。用这种方法，标准状态的丙锗烷的得量为1.6毫升。反应结束后，将烧瓶内物料过滤，把黄色 GeH_x 用水充分洗涤。接着在真空中干燥。多氢化锗 GeH_x 的得量为0.1克（以锗计，得率为17%）。

性质

甲锗烷GeH_4：为无色气体。熔点－165℃，沸点－90℃。密度3.43克/升，比重1.532(－142℃)。不溶于水。气体的红外光谱波长为2105、943、815厘米$^{-1}$。－111.6℃时的蒸气压为181毫米汞柱。可以贮存在涂有润滑脂带旋塞的玻璃容器内。

乙锗烷Ge_2H_6：熔点－109℃，沸点29℃。气体的红外光谱波长为2069、885、759厘米$^{-1}$。－22.9℃时的蒸气压为77毫米汞柱，0℃时为221毫米汞柱。因为乙锗烷可被润滑脂吸收，所以贮存时可用汞封或封入安瓿中。加热时就剧烈分解为锗及氢。

丙锗烷Ge_3H_8：熔点－105.6℃，沸点110.5℃。红外光谱波长为2041、794厘米$^{-1}$。与乙锗烷一样可被润滑脂吸收，故必须贮存在玻璃安瓿中。0℃时的蒸气压为9.5毫米汞柱。

多氢化锗 GeH_x：黄色固体。用浓碱处理时，组成不发生变化，而变为橙棕色。遇浓酸分解。因为在空气中曝晒时往往爆炸而分解，所以处理时必须注意。无论是黄色者或橙棕色者，加热就爆炸，分解为锗、氢及痕量甲锗烷。x值通常接近于1。用KBr片剂法（测得）的红外光谱波长为2062、833、775厘米$^{-1}$。

【82】 乙硼烷〔diborane(6)〕 $B_2H_6=27.67$

已知乙硼烷有各种合成法，又各有特点。可以装入小型不锈钢瓶在市场出售，所以通常情况下使用市售品也是很方便的。

注意 乙硼烷有毒，而且在空气中能引起爆炸反应，所以处理时应特别注意。反应全部在真空系统中进行，特别要做到没有空气漏入，并必须带防护面具等。有特殊的臭味。

制法[46] 用四氢硼酸钾及磷酸制备

$$KBH_4 + H_3PO_4 \longrightarrow \frac{1}{2}B_2H_6 + H_2 + K^+ + H_2PO_4^-$$

准备一个500毫升的双口烧瓶，放入一个高效磁性搅拌棒，其中一个口安装一个如图2-13所示那样肘型管加料，另一个口与真空系统连接，使之利用四个串联的U形管捕集器用以从中取出反应生成物。在反应容器的颈上部填充玻璃棉，使非挥发性物质不致进入真空系统。再者，为了观察反应期间的气体压力，最好安装水银压力计。把30毫升试剂级磷酸（85% H_3PO_4）放入容器内，把1.6克（0.0297摩尔）新制备的不含碳酸根离子的KBH_4放进加料管中。然后，将反应容器排气30分钟抽成真空。这个操作完成后，将最靠近反应容器的捕集器冷却到－78℃（用干冰-丙酮冷却），其余三个捕集器冷却到－196℃（液氮冷却）。仔细地旋转加料管，轻轻敲叩加料管，粉末状KBH_4就撒落在激烈搅动着的磷酸液面上，这时开始生成乙硼烷。反应混合物起泡。为使泡沫少、得量高，必须十分缓慢地加入KBH_4（将全部KBH_4加完，需用1.5小时不能一次大量加入。反应系统内的压力最好不要超过5毫米汞柱，泡沫层厚度不超过2.5厘米❶。KBH_4加完后，再继续排气15～30分钟，使乙硼烷完全排出。在－78℃的捕集器中冷凝下来的主要是水。也还有痕量乙硼烷存在，这一部分可放弃。在－196℃的捕集器中冷凝的乙硼烷，既然通过－111.6℃的捕集器（二硫化碳浆冷却），就可在－196℃捕集器中冷凝进行提纯。可以放弃在－111.6℃捕集器中的冷凝物。用这个反应可以制得6～7毫克分子的乙硼烷。可将这个反应的

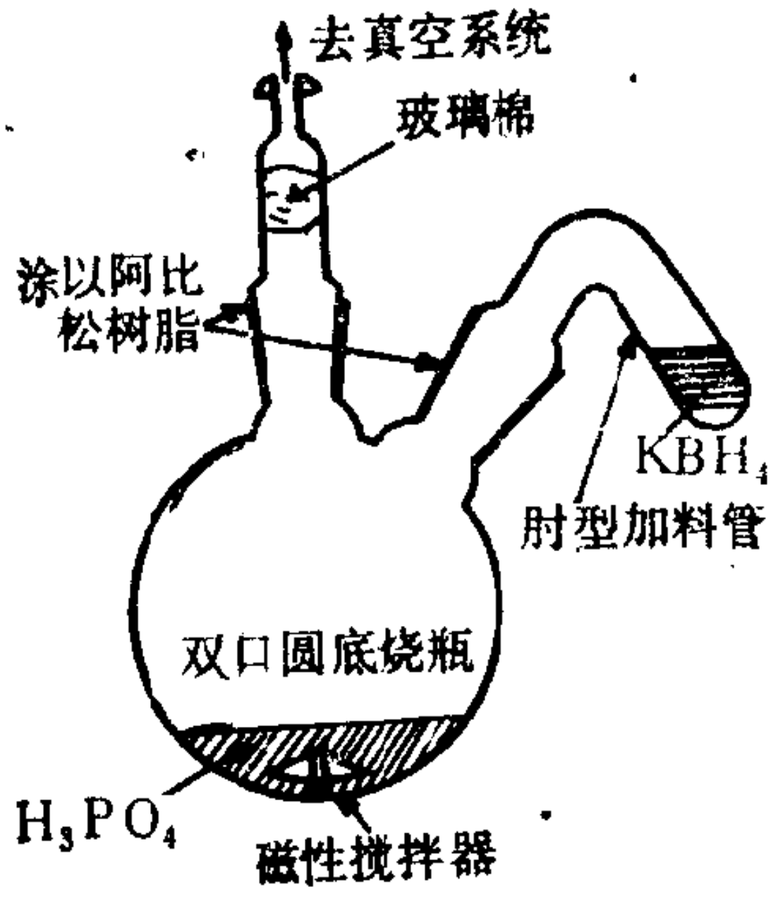


图 2-13 乙硼烷的制备装置

❶ 如果认为得量低（约25%）也可以，此时可更快些加入KBH_4（全部加完可用20分钟左右）。

规模放大，但不得超过三倍。

性质 乙硼烷为无色气体。熔点－165.5℃，沸点－92.5℃。比重0.477（－112℃），0.577（－183℃）。遇水分解变为氢及硼酸。蒸气压225±1毫米汞柱（－111.6℃）。红外光谱波长3670(w)、2625(s)、2558(s)、2353(w)、1853(m)、1602(vs)、1197(s)、1178(s)、1154(s)、973(m·sh) 厘米$^{-1}$。可以贮存，但长期存放时就转变为氢及高级硼烷。

2.2 卤族化合物

【83】 一氟化氯 (chlorine monofluoride) ClF＝54.45

一氟化氯同三氟化氯一样，一般情况下可使氟与氯接触，直接加热反应而成。这时氯与氟的混合比为等摩尔比，反应温度为250℃[4]。

其它的方法有：IA族金属氟化物例如NaF—LiF—KHF_2的混合熔盐与氯在725℃接触的方法[48]；或者在－20～－78℃时，在五氟化锑SbF_5存在下，氯与氟化氢反应的方法[49]等不用氟的合成方法。但是，用这种方法来制备三氟化氯是不合理的。

性质 一氟化氯气体无色，液体稍带黄色，固体为白色。熔点－154℃，沸点－100.8℃。其它的性质及处理可参阅[84]。

【84】 三氟化氯 (chlorine trifluoride) ClF_3＝92.45

三氟化氯在氯-氟系化合物中是最普通的产品。与三氟化溴都是所谓卤族化合物中具有代表性的。

制法[50] 利用氯与氟的直接加热反应

$$Cl_2 + 3F_2 \longrightarrow 2ClF_3$$

将蒙乃尔合金管或镍管加热到250～280℃，氟与氯的摩尔比为3:1而使氟稍过量。所产生的气体用液氮冷却，使其在镍（蒙乃尔）制捕集器冷凝下来。然后用镍（蒙乃尔）制的简单精馏装置进行一次精馏，即可制得提纯产品。

性质 三氟化氯的熔点为－83℃，沸点为11.3℃。据说它是作为常温下使用的液体氟的代用品而被开发的。它是高效氧化剂和氟化剂。处理时必须十分注意。贮存及搬运时虽可以使用钢制钢瓶，但推

荐使用蒙乃尔合金钢瓶。

【85】 **三氟化溴** (bromine trifluoride) $BrF_3=136.90$

制法1[51] $Br_2+3F_2\longrightarrow 2BrF_3$

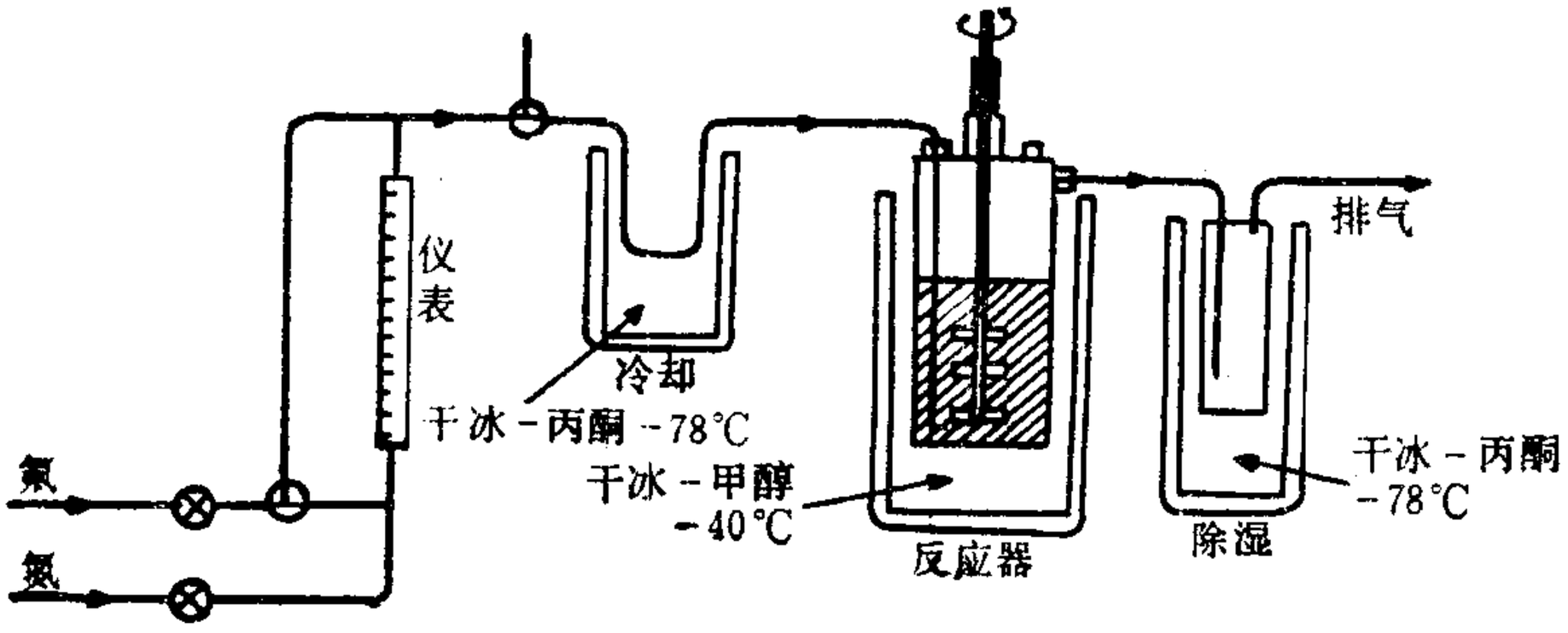


图 2-14 三氟化溴的制备装置（制法 1）

最好使用如图2-14所示的装置。将10毫升(31.1克，194.4毫克分子）溴加到600毫升CCl_3F中使其悬浮，然后冷却到－40℃。在强烈搅拌下向溶液、通入事先已冷却的氟、氮混合物（大体为1:1），使其反应 5 小时。停止通氟时，溶液就变成浅橙色同时生成浅黄色沉淀。紧接着通入 1 小时氮气逐出溶于CCl_3F中过量的氟，沉淀在－78℃的低温下过滤分离。接着在－78℃于真空中干燥24小时。

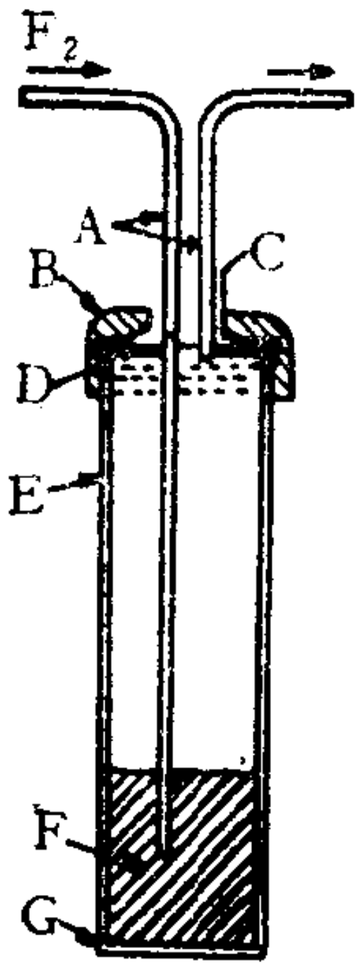


图 2-15 三氟化溴的制备装置（制法 2）

制法2[52] $Br_2+3F_2\longrightarrow 2BrF_3$

可用图2-15所示的装置。在铜管 A 上，用银焊焊上一个铜盖 C。为了使产物易于蒸馏，有必要在这些铜管的外部前端，用银焊焊上一个7/25的铜锥。用石墨作润滑剂。B为黄铜罩，为了插入这些铜管，在B、C上打孔，在铜容器E上口车成螺丝口拧上铜盖。D为保险丝，用聚四氟乙烯或同类型树脂作填料。铜反应器底G与器壁用银焊焊接，这是因为BrF_3容易与普通焊锡及合金

等起反应。原料用氟，可用电解氟，为了除去氟化氢HF，可使氟通过加热至100℃的装有NaF或KF的管子，到干冰冷却的捕集器。将这样提纯过的氟通到铜容器内的溴中，直到从排气管排出氟为止。这样所制得的产物，只要将C换成铜板就可原样保存。但是从反应器在10毫米汞柱下进行蒸馏时，就可以贮存在铂制捕集器或充分干燥的钢瓶中。

性质 三氟化溴是反应性极强的物质，在室温下为麦秸色液体，容易和玻璃及其它硅酸盐反应。与石英的反应在30℃时就很显著。遇木、纸等就着火而起反应。能与水及多数的有机物反应。即使将少量冷却到－80℃的BrF_3滴到－80℃的液体甲苯中，也会发生激烈的反应。熔点8.8℃，沸点127±1℃。密度3.23克/毫升（8.8℃），2.843克/毫升(液体)。

【86】 二氟化氧 (oxygen difluoride) $OF_2=54.00$

过去所熟知的制备方法[53]是使气体氟溢流通过稀氢氧化钠水溶液。但是，这种方法，反应易受气体氟的接触时间及氟与水的摩尔比的影响，在实验室中并不是一种好的制备二氟化氧的简便方法。

在氟化钾或氟化铯的存在下，使水与氟气反应的方法，收率高（55～80%）并且简单，适用制备二氟化氧。反应时间从15分钟至3小时，氟与水的摩尔比从2:1到4:1，再者，碱金属氟化物与水的摩尔比，即使从2:1变到100:1，对收率也无特别的影响。而且可以免除副产物氟化氢及由于氟化氢与玻璃反应生成的四氟化硅与碱金属氟化物的结合。

制法[54] 整个过程在普通装置中于真空条件下进行。以氟化钾为催化剂时，将0.327克$KF\cdot 2H_2O$（3.48毫克分子）、0.807克无水KF（13.9毫克分子）及0.544克F_2（14.3毫克分子）装入500毫升玻璃球内使之反应1.5小时。产物以OF_2计算，可以得到5.18毫克分子（收率为74%）成品可以利用红外光谱、核磁共振及分子量鉴定，并确定其纯度。用氟化铯或氟化钠为催化剂时，水的加入量只是润湿无水催化剂粉末表面所必需的量。因为碱金属氟化物随着反应进行，有结块的倾向，所以可在玻璃球内装入若干不锈钢球，经常振动不锈钢

球以击碎催化剂。由于二氟化氧的蒸气压在－196℃时为～1毫米汞柱，所以用真空以除去氧及氟时（－196℃），时间越短，成品的损失就越少。

性质 二氟化氧为无色气体。熔点－223.8℃，沸点－144.8℃。液态二氟化氧为浅黄色，稍溶于水，缓慢地水解。二氟化氧有毒。

【87】 二氟化二氧 (dioxygen difluoride) $O_2F_2=70.00$

制法[55] 摩尔比为1:1的氧及氟的混合气在液氮的温度下用电刷放电激发反应的方法来制备二氟化二氧。

$$O_2+F_2\longrightarrow O_2F_2$$

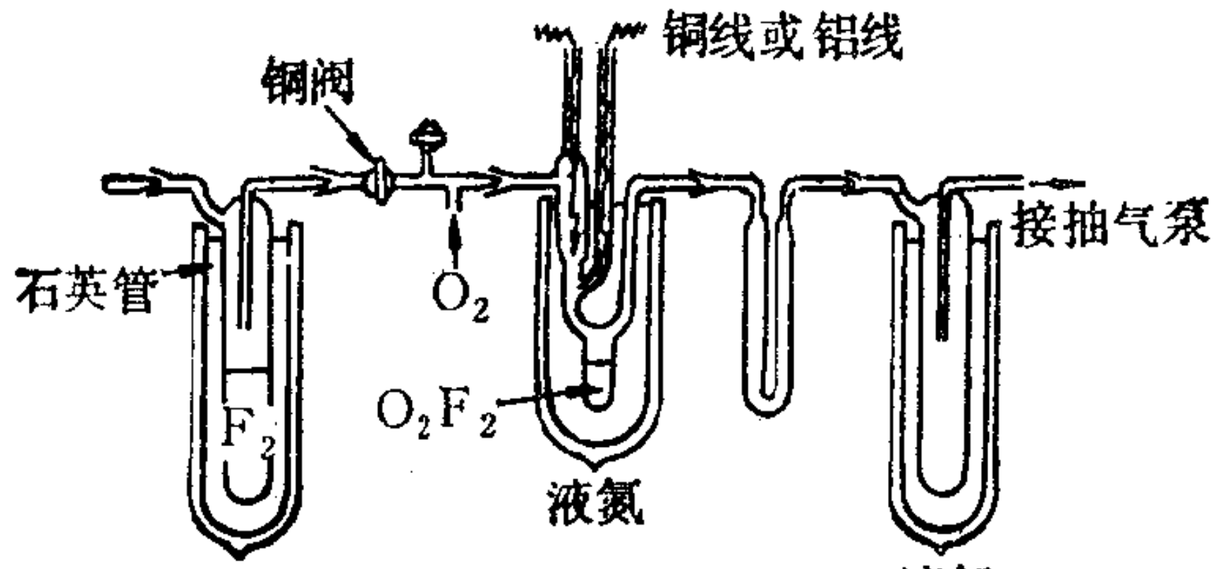


图 2-16 二氟化二氧的制备装置

反应装置如图2-16所示。放电反应管为玻璃制，保持在液氮的温度下。用二根通过细玻璃管的铜线或铝线作电极，插入放电反应管内，两电极间距离为10厘米。放电管旁连接石英U形管，此U形管用作蒸馏产物的接受器及贮存器。再与液氮冷却的捕集器相连接，以防止外界气体带入水分。从用抽气器抽吸开始，接通5000～8000伏电压，打开铜阀，将氟送入放电管内。然后通入氧，应注意通入的氧量不得多于氟量（氧过多就会产生臭氧等）。混合气体的压力保持在10～20毫米汞柱。二氟化二氧成为红棕色固体而粘附在放电管壁。应经常中断放电数分钟，取下装有液氮的杜瓦瓶，使粘附在管壁的O_2F_2成为液态而积聚在放电管底部。如果有臭氧生成（固体蓝紫色），在进行这一操作时，因为能引起爆炸，所以必须注意[15]。放电管底部积满O_2F_2

---

[15] 必须戴用防护面罩。

后，停止放电，暂停通入氧及氟。将U形贮存管置于液氮中❶，取下放电管的杜瓦瓶，将O_2F_2蒸馏移出。因为O_2F_2在蒸馏时部分分解，为了尽量抑制可能产生的分解，应注意勿超过－60℃，再者，为了避免O_2、F_2等混入，在用抽气器抽吸下，进行蒸馏。最初的馏分含有臭氧及四氟化硅较多，因此，应弃去，蒸馏完毕时，熔封U形管，保存在液氮中。一般认为[56]，用这种方法所制得的O_2F_2中，含有一些副产物O_3F_2杂质。

性质 二氟化二氧的气体为棕色，液体为红棕色，固体为橙色。熔点－163.5℃，沸点－57℃。液体比重1.47（－57℃），固体比重1.912（－165℃）。

【88】 六氟化硫 (sulfur hexafluoride) $SF_6=146.05$

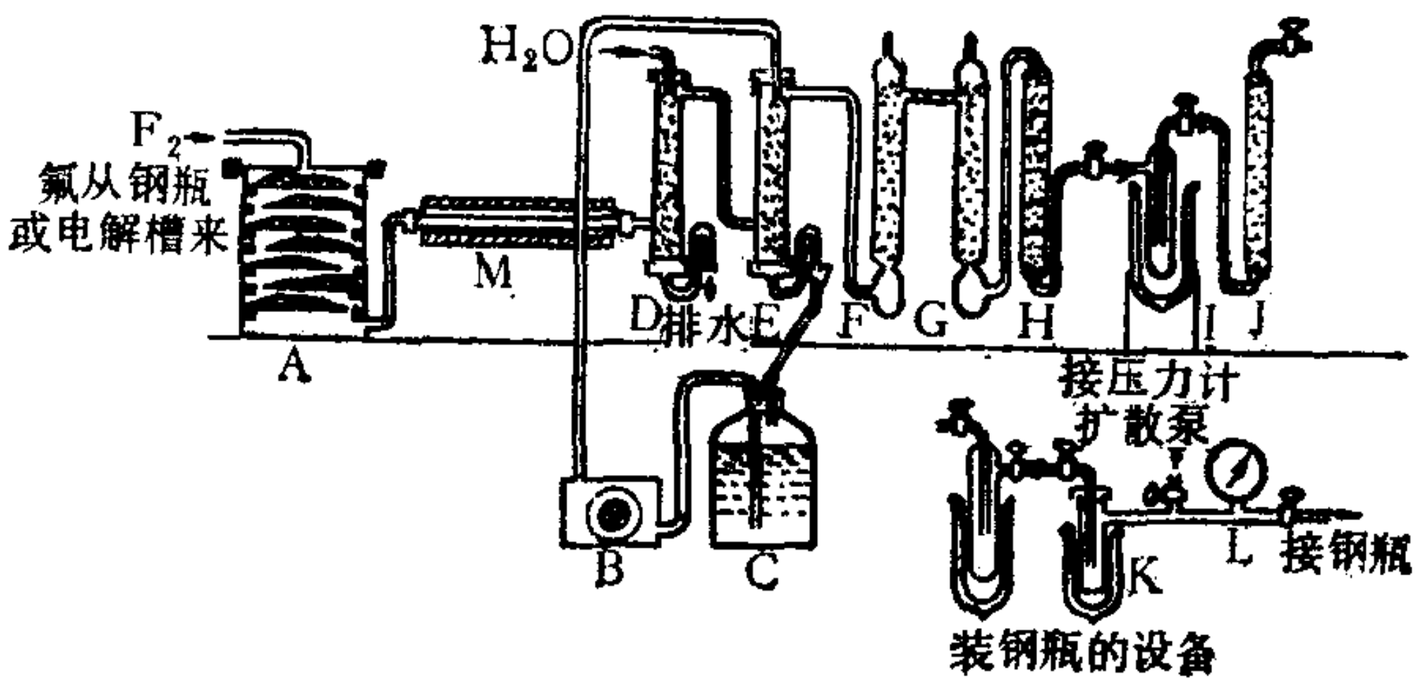


图 2-17 六氟化硫的制备装置

A—反应室；B—循环泵；C—碱液槽；D—水洗塔；E—碱洗塔；F—粒状硫酸钙塔；G—多孔氧化钡塔；H—五氧二磷管；I—派热克斯玻璃捕集器（干冰-丙铜冷却浴）；J—防止外界气体用管（粒状硫酸钙）；K—铜制捕集器；L—压力计（0～35.15公斤/厘米²）；M—镍或蒙乃尔合金

市场出售的是钢瓶装试剂，对此进行提纯时，最好依照提纯方法中所述之程序。

制法[57] 用硫黄和氟制备

$$S+3F_2\longrightarrow SF_6$$

用图2-17所示的装置❷，使硫黄与氟反应，再提纯生成的气体。

---

❶ 使用液氧（－183℃)时，易防止O_2、F_2混入。

❷ 在少量合成时，也可用10-98之图所示的镍反应管。

如图所示，将硫黄块粉碎后，放到反应室的各层塔板上，气体氟在反应器室自上而下错流流动。为了除去气体氟中的氟化氢，可使氟通过被干冰-丙酮冷却的捕集管及装有粒状氟化钠的填充管再通入之。由于反应放出262千卡/摩尔（1096千焦尔/摩尔）这样高的热量，所以应注意氟的通入速度不要太快。从反应室出来的气体主要是SF_6，由于还含有S_2F_2、SF_4、S_2F_{10}等低级氟化物，并且气体氟中也含有杂质空气、氧、二氟化氧、氟化氢等，故用下述方法提纯。

提纯方法 从反应室出来的气体通过加热至400℃的镍管或蒙乃尔合金管，使其中S_2F_{10}分解为SF_4、SF_6。然后，通过水洗塔及填充铁、碳块的碱洗塔（1M氢氧化钠水溶液）使S_2F_2及SF_4水解，并吸收氟及氟化氢。通过洗涤塔后的气体，由于含有水分及空气，再通过分别装有粒状硫酸钙、多孔氧化钡、五氧化二磷的各干燥塔进行干燥，最后在用干冰-丙酮冷却的捕集器中捕集。如要求长时间保存时，可按图示的要点装入钢瓶。使铜制捕集管同已捕集了SF_6的派热克斯玻璃管连接起来，然后和真空排气系统、压力计和铜瓶连接起来。把派热克斯玻璃管浸于液氮中，将全系统抽成真空排气，使已凝固的SF_6脱气。然后，将铜制捕集器浸于液氮中。缓缓加热派热克斯玻璃管，使SF_6转移到铜制捕集器中。关闭派热克斯玻璃管一侧的旋塞，加热铜捕集器使SF_6转移到钢瓶中。当钢瓶压力达约24.61公斤/厘米^{2}时SF_6就液化，压力不要超过这个数字，液化的SF_6体积不要超过钢瓶容积的一半。

性质 六氟化硫为无色、无臭气体。熔点 -50.8 ± 0.2℃。常压下于 -63.7℃升华。因为有极高的热稳定性，在化学上也无活性，所以可用作高电压系统的绝缘材料。

【89】 二氯化二硫（disulfur dichloride） $S_2Cl_2=135.03$

有市售品二氯化二硫。

制法[58] 用氯和硫黄制备

$$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$

在瓶口拉长并逐渐变细的枝管烧瓶中将硫黄熔融。倾斜烧瓶，使熔融的硫黄在器壁上摊成均匀的一层。冷却到室温以后，将烧瓶垂直

固定下来，把细管口与放在下面的另一烧瓶的橡皮塞连接起来。这个烧瓶联有排气管，通过干燥管直接进入通风橱中。以适当的流速，细心地从上面烧瓶的支管部分送入干燥氯气，同时用火焰烘烤这个烧瓶的瓶壁，使温度达到50～80℃。一旦开始反应，所产生之 S_2Cl_2 连续地滴到下面的烧瓶中。因为这时所制得的产品尚含有杂质，可加入硫黄在常压下蒸馏之。集取137℃以上的馏分，装入有磨口的装置中，加入硫黄，在减压（约12毫米汞柱）下分馏之。在这个压力下，纯 S_2Cl_2 的沸点为29～30℃。

性质 二氯化二硫为金黄色液体，纯度低时，多数场合含有杂质 SCl_2，所以颜色为橙色乃至红色。在湿空气中发烟，有不快的刺激臭味。熔点－77℃，沸点138℃。比重1.6773（20℃）。在水中水解为 HCl、SO_2、H_2S，进一步生成 $H_2S_2O_3$、H_2SnO_6。二氯化二硫溶于二硫化碳。因为刺激皮肤及粘膜，所以处理时要注意。

【90】 二氯化硫（Sulfur dichloricde） $SCl_2=102.97$

工业上，在6～10℃用氯使二氯化二硫饱和，通入二氧化碳逐出过剩的氯，即得产品。因此，工业制品在多数场合含有百分之几的氯。

制法[59] 用硫黄和氯气制备

$$S + Cl_2 \longrightarrow SCl_2$$

在一升磨口枝管圆底烧瓶中加入200克粗碎的硫黄。在支管部分设有进气管。回流冷凝器接在磨口处，装有温度计。冷凝器的上部有排气管，通过装有硫酸的净化瓶进入通风橱。注意迅速将干燥氯气通入硫黄中，应使烧瓶中的物料完全液化直至生成粗 S_2Cl_2（产生热量）。接着加入铁粉或无水 $FeCl_2$ 或 $FeCl_3$（约0.1克），再重新通入氯气0.5小时。在通氯气时，将烧瓶浸入水中使反应混合物徐徐冷却至20℃。出现暗红色液体。将这种液体加到 SCl_2 中含有 S_2Cl_2 及氯，就这样放置约1小时。再加入2毫升 PCl_3，用分馏塔蒸馏溶液。把在55℃与62℃之间所得到的馏分收集在已有数滴 PCl_3 的接受器内，将所收集的溶液再次蒸馏，就可以得到具有固定沸点60℃的极纯的产品。收率约70%。

性质 二氯化硫为暗红色液体，具有氯气一样的刺激性臭味。容

易分解为S_2Cl_2及Cl_2。对湿气敏感。熔点－121℃，沸点59.6℃。比重1.621（20℃）。与水反应而沉淀出S，同时生成$H_2S_2O_3$、H_2SnO_6、H_2SO_4等。溶于已烷而不分解。

【91】 三氟化氮（nitrogen trifluoride） $NF_3=71.00$

三氟化氮的合成法，一般可分为化学法及电解法，但从收率、反应控制等各方面来看，以电解法较优越。电解法也有多种，电解浴为HF时，优点为：蒸气压低、电解温度为130～150℃，可以采用之电解物为NH_4F—HF—KF系统，也容易操作[60][61][62]。

制法 电解槽可参阅〔2〕。

$$4NH_3 + 3F_2 \longrightarrow NF_3 + 3NH_4F$$

在KF—2HF中加入30～50%（摩尔）NH_4F组成电解浴。为使NH_4F充分干燥，将试样在真空中于90℃保持数日，必要时保持一周以上。加入1～2%（重量）的LiF对控制阳极效应有效。电解槽可用油浴、砂浴等保持在130～150℃。电源的正端接碳极，负端接在电解槽容器上，调节两极电压为8～13伏、阳极电流密度为1～3安培/分米^2。在阳极产生NF_3，在阴极产生H_2（NF_3的电流效率在70%以上）。电解电流密度低时，N_2就增多；过高时，F_2就多。如果电解浴中含有较多的水分，在阳极就只产生N_2、O_2、O_3、N_2O而不生成NF_3，数日或一周以后，才开始生成NF_3。因此，有必要尽量使用无水的电解浴。发生阳极效应时的处理方法可参阅〔2〕。因为所得到的NF_3中含有HF、F_2、O_2、N_2O、CF_4等杂质，可以将阳极气体通过用甲醇-干冰冷却到－78℃的铜制捕集器，再通过加热到100℃的NaF管以除去HF。氧在低温下用活性炭吸附。将粗NF_3装入20升玻璃瓶中与水置换保存。这样，在水上放置一昼夜N_2O就降至1%以下。为了进一步除去N_2O，可用图2-18所示的装置。通过Na_2O_2填充塔、硫代硫酸钠溶液瓶以后，收集到用液氮或液化空气冷却的捕集器中。提纯到在红外吸收光谱中见不到N_2O的吸收谱带为止，用石油醚加液氮冷却到－160～－150℃，进行3～5次低温蒸馏。分离混入的微量CF_4是不可能的。装置接触HF蒸气的部分可用聚四氟乙烯、铜、不锈钢等，但因为NF_3在常温下是稳定的，在除去HF以后，装置材料可用玻璃、

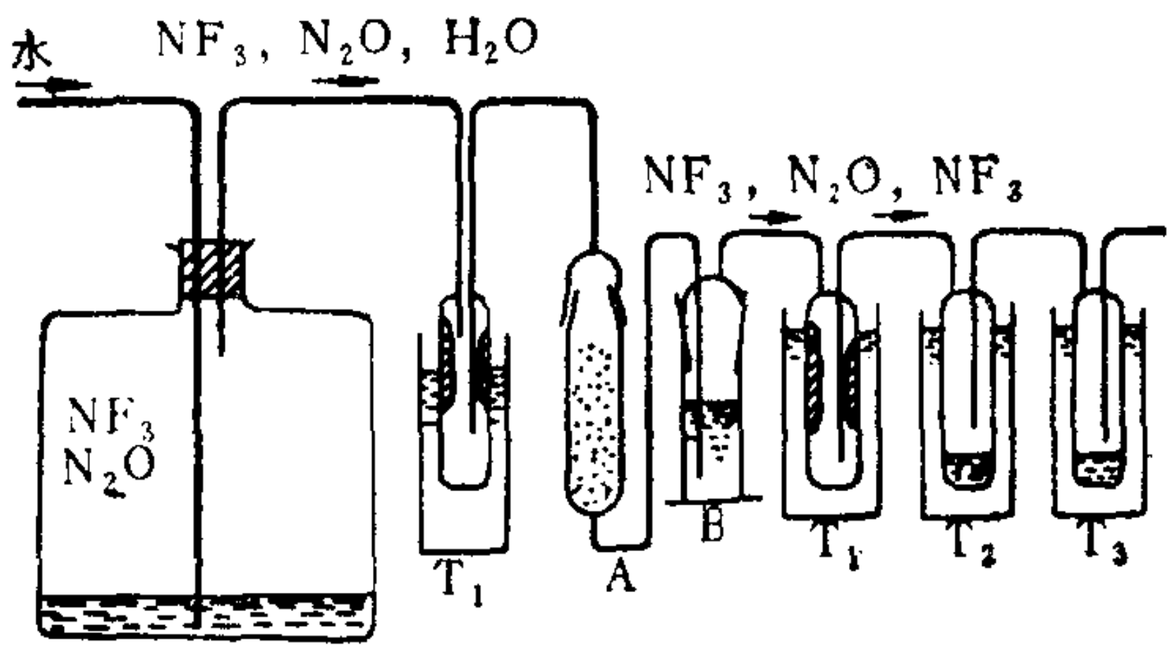


图 2-18 NF_3的提纯装置

A—Na_2O_2填充塔；B—$Na_2S_2O_3$水溶液；T_1—水用捕集器（用甲醇-干冰冷却至−78℃）；T_2—NF_3用捕集器（用液氮或液化空气冷却）；T_3—空气中氧用捕集器（用液氮或液化空气冷却）

石英、聚乙烯树脂、聚氯乙烯树脂等。

性质 NF_3即使同大量的稀酸水溶液（HNO_3、H_2SO_4、$HClO_4$）或纯水接触一周也丝毫不发生反应，但在碱性水溶液里，在100℃下，慢慢水解生成亚硝酸盐及氟化物。NF_3在常温下无色，是稳定的气体，但温度升高氧化力就增加，用作氟化剂时，在发生作用的同时，可成为NF_2游离基的供给源。

【92】 三氯化氮（nitrogem trichoride） $NCl_3=120.37$

如果用过量的氯气和次氯酸作用于铵盐的酸性溶液时，就生成具有爆炸性的三氯化氮。制造三氯化氮纯品是困难的，也是危险的，但是，一般方法是使氯气作用于硫酸铵溶液，将所生成的三氯化氮用三氯甲烷那样的有机溶剂从水溶液中抽提而制得。

制法[63][64] 用硫酸铵和氯气制备

$$(NH_4)_2SO_4 + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3HCl + NH_4HSO_4$$

在1升圆底烧瓶中，加入225毫升含10～20%四氯化碳的三氯甲烷溶液，再加入600毫升10%硫酸铵水溶液。在烧瓶上塞上装有气体进出管的塞子，在电磁搅拌器强烈搅拌下，通过与氯气钢瓶连接的进气管，通入氯气（约20升）约30分钟。在此期间，溶液温度升高，但是，如果一开始就进行充分冷却时，就没有必要再冷却。反应后，溶液分为二层，使三氯甲烷层与5%硫酸铵水溶液充分振荡5分钟，这种操作反复数次，进行洗涤，最后尽量使之分离，三氯甲烷溶液用氯

化钙干燥。溶液中约含12%三氯化氮。溶液用氯化钙干燥，然后过滤分离。若加入硫酸铵溶液，就可在暗处贮存数日，所以，在使用以前，先进行分离、干燥即可。处理NCl_3含量在18%以下的溶液是没有危险的。

【93】 三碘化氮（nitrogen triiodide） $NI_3=394.72$

制法[65] 用碘和氨制备

$$3I_2 + 5NH_3 \longrightarrow NI_3 \cdot NH_3 + 3NH_4I$$

首先将碘的乙醇溶液注入到水中，由此可以制得分散得很细的碘的悬浮液。将悬浮液静置后过滤，生成的沉淀用水洗涤，再和0℃的浓氨水混合后，静置，再用倾析法更换氨水溶液数次，这样就可生成含氨的三碘化氮。

将生成物放在滤纸上抽滤干燥，用乙醇洗涤数次，最后用乙醚洗涤，在滤纸尚被乙醚所湿润时，将滤纸移开。因为三碘化氮稍一接触就有爆炸的危险，所以在空气中干燥后，处理时必须注意。用这种方法所制得的产品为$NI_3 \cdot NH_3$，含有较少量氨，制备纯NI_3是不可能的。

性质 三碘化氮为黑褐色粉末，因为稍一接触就爆炸，所以贮存是困难的。三碘化氮不溶于水，可以分解。

【94】 三氟化磷 （phosphorus trifluoride） $PF_3=87.97$

三氟化磷可由三氯化磷的氟化而制成。氟化剂可用三氟化砷[66]、二氟化锌[67]、三氟化锑[68]、苯酰氟[69]等；用液体氟化氢同红磷反应也可以合成[70]，兹举简便的方法如下：

制法[71] 用三氯化磷与氟化氢制备

$$PCl_3 + 3HF \longrightarrow PF_3 + 3HCl$$

将铁制细管通过橡皮塞插到长70厘米、直径4厘米的石英反应管或铁制反应管的底部（底为封闭的），在反应管上部同时装有冷凝器（铁制或石英制），与冷凝捕集器（石英制或玻璃制）相接。捕集器用液氮冷却（参阅图2-19）。反应管中装满三氯化磷，从钢瓶供给气体氟化氢。在50～60℃时，反应顺利进行，反应结束后，将捕集器内的三氟化磷和氯化氢的混合物迅速通过装有冰水的洗涤瓶，氯化氢被吸收，经五氧化二磷干燥后，再蒸馏。收率约为90%以上（以三氯化

磷计）。

性质 三氟化磷可贮存铁制或玻璃制容器中（最好贮存在有汞封的气体贮存器中）。干燥状态下的气体不腐蚀玻璃。三氟化磷为无色气体，有毒。与一氧化碳一样，和过渡金属可以生成络合物。三氟化磷的熔点－151.5℃，沸点－101.1℃。密度3.907克/升。临界温度－2.05℃，临界压力42.69大气压。

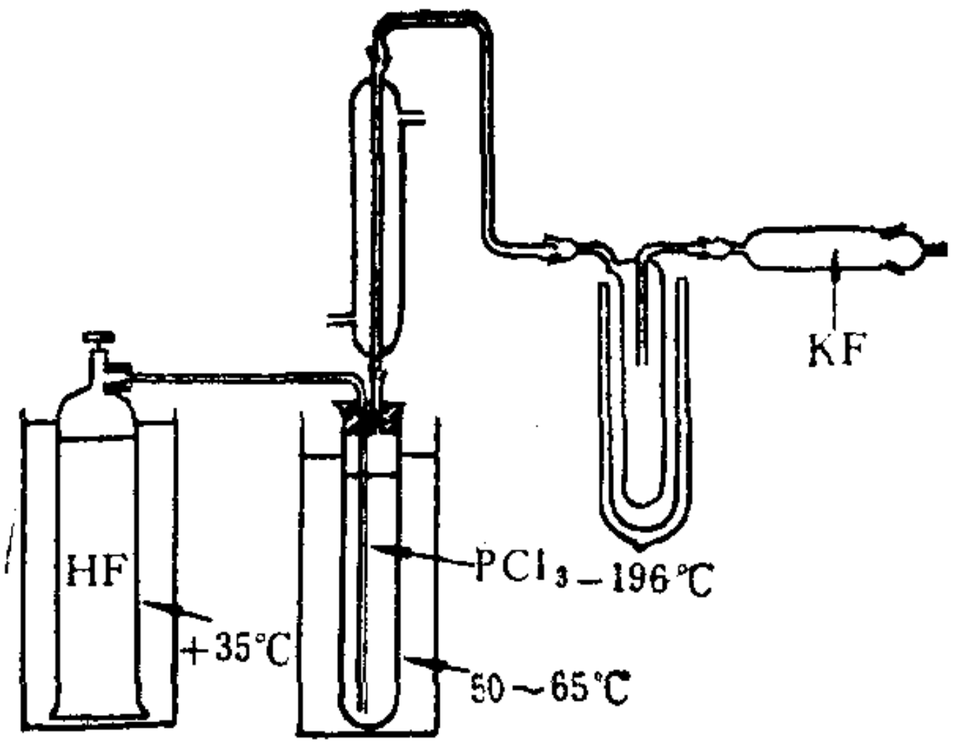


图 2-19 三氟化磷的制备装置

因为可与血液中的血红蛋白生成化合物，所以非常有毒。遇湿气徐徐分解，与水及碱溶液迅速反应。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）为－97ppm。

【95】 五氟化磷（phosphorus pentafluoride） $PF_5=125.97$

五氟化磷的制法虽有将五氯化磷和氟化钙加热到300～400℃使之反应的方法[72]，但这里仅举简便方法如下：

制法[73] 用五氯化磷及三氟化砷制备

$$3PCl_5 + 5AsF_3 \longrightarrow 3PF_5 + 5AsCl_3$$

将带有滴液漏斗的玻璃烧瓶及冷却从烧瓶产生气体的冷却捕集器（液氮冷却）装好。为了防止吸湿，在捕集器的出口处装有无水氟化钾干燥管。全部装置均用磨口连接。将五氯化磷装入烧瓶，从滴液漏斗滴入三氟化砷。即使不加热，反应也能进行。含有三氟化砷的不纯的五氟化磷白色固体在捕集器中凝固。用分馏法对粗品进行提纯。成品可加压贮存在玻璃烧瓶中或铁筒内。

性质 五氟化磷为无色气体，在空气中发烟，侵蚀皮肤及肺。熔点－93.7℃，沸点－84.5℃。密度5.80克/升。

遇水迅速分解。不腐蚀干燥的玻璃容器。可与胺、乙醚、硝酸盐、亚砜以及有机碱生成络合物。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）＋35.1ppm。

【96】 一氟二氯化磷 (phosphorus dichloride fluoride)

$$PCl_2F = 120.88$$

制法[74] 用三氯化磷及三氟化锑制备

$$PCl_3 + SbF_3 \longrightarrow PCl_2F + SbClF_2$$

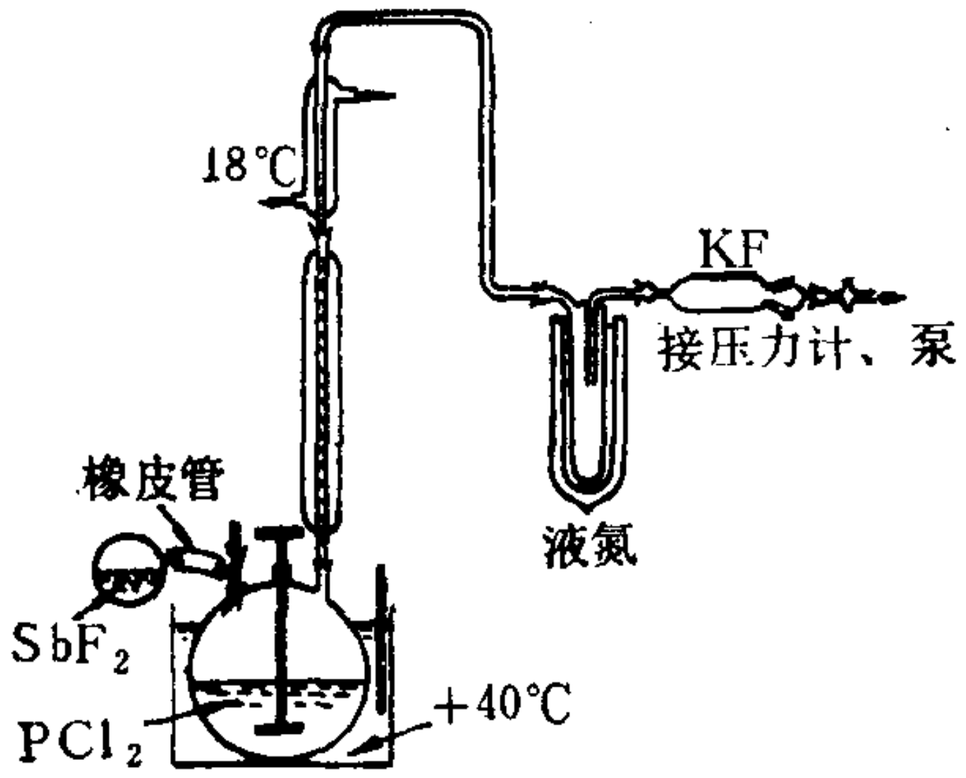


图 2-20 一氟二氯化磷制造装置

如图2-20所示，以 2 升三口烧瓶为反应器，反应器中装有真空式搅拌器，烧瓶的一个口用橡皮管与一个内装三氟化锑的小圆底烧瓶相连，烧瓶的另一口装有长 1 米的玻璃柱（上部为水冷冷凝器），从冷凝器出来的反应气体进入液氮冷却的捕集器。捕集器的出口经无水氟化钾干燥管，从截止阀与装有压力计的抽气泵相通。在烧瓶中装入130克三氯化磷(可加入 2 克五氯化磷作为催化剂)，然后减压到250毫米汞柱（在合成过程中一直保持这一压力），再向上部冷凝器通水冷却。把175克三氟化锑干燥粉末，经三小时以上慢慢加到反应容器内，根据需要，冷却或加热保持在约40℃。粗制的一氟二氯化磷凝聚在捕集器中，反应完毕以后，粗品可以用分馏法进行提纯。收率为60%。

一氟二氯化磷可在－78℃封于玻璃安瓿中贮存。在室温下短期贮存时，可保存在铁制圆筒中。

性质 一氟二氯化磷的熔点为－144.0℃，沸点13.85℃。临界温度189.84℃，临界压力49.3大气压。一氟二氯化磷为无色气体。室温下不稳定，在空气中不发烟。遇水分解，又在氢氧化钠水溶液中放热而完全被吸收。与醇类反应可生成氟磷酸酯[75]。

$$PCl_2F + 2ROH \longrightarrow (RO)_2PF + 2HCl$$

【97】 三氟二氯化磷 (phosphorus dichloride trifluoride)

$$PCl_2F_3 = 158.87$$

制法[76] 用三氟化磷制备

$$PF_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_2F_3$$

将一个长 1 米的石英反应管，与两个同样石英制捕集管串联起来。各捕集管用液氮冷却，捕集管的出口装有干燥管（无水氟化钾）。从反应管的一端通入同等容量的三氟化磷和氯气时，反应管一面放热，一面反应，产物凝聚在捕集管中。反应完结以后进行分馏，并贮存在干燥的玻璃烧瓶内。

性质 三氟二氯化磷为无色气体，有强烈的刺激性臭味。熔点 -130～-125℃，沸点7.1℃。侵蚀呼吸系统，有毒，在空气中发烟。加热到200℃就分解。可完全溶解于大量的水中生成磷酸、氟氢酸、盐酸，在少量的水中则生成POF_3及盐酸。可溶于乙醇。

【98】 **六氟磷酸四氯**（化）鏻（tetrachlorophosphonium hexafluorophosphate） $[PCl_4][PF_6]=317.75$

制法[77] $2PCl_5 + 2AsF_3 \longrightarrow [PCl_4][PF_6] + 2AsCl_3$

将46克五氯化磷溶解在300毫升三氯化砷溶剂中，在搅拌这一溶液的同时，慢慢加入稍稍冷却的三氟化砷29.8克，使之进行卤素置换反应。产物$[PCl_4][PF_6]$呈白色微细结晶而析出。反应的终点可以从生成的五氟化磷PF_5白烟而得知。在防止湿气的情况下，用玻璃过滤器进行过滤分离，用三氯化砷进行洗涤，然后用干燥空气流除去三氯化砷。得量为35克。可用作各种六氟磷酸盐的原料。

性质 六氟磷酸四氯（化）鏻为无色结晶。熔点160℃（分解），在135℃时升华（部分分解）。有吸湿性。微溶于三氯化砷。80℃时发生热分解。为三氟二氯化磷的同素异性体[78]。

【99】 **三氯化磷**（phosphorus trichloride） $PCl_3=137.33$

在工业上，在三氯化磷的回流情况下溶入过量的黄磷，然后往其中吹入干燥氯气，进行蒸馏而制取[79]。在实验室，以红磷代替黄磷较为方便[80]。

市售的三氯化磷含有微量的硫黄、砷、重金属、铜、铁及其它金属的氯化物，但试剂类三氯化磷所含杂质是很微量的，在普通实验中，完全可以直接使用。不过，在市售品中含有沸点范围很广的产品，应该先用惰性气体置换装置内的空气，以防止氧化，再进行蒸馏，最

好只收集75～78℃时的馏分（95%以上可以相当于特级试剂）。再者，三氯化磷含有若干作为杂质的磷酰氯 $POCl_3$，可用馏出试验确定规格，但是，由于所用加热方法的不同，结果亦有一些改变，故仅用馏出试验不足以确定纯度，最好同时对三氯化磷水解时所生成的膦酸量进行分析来确定其纯度❶。

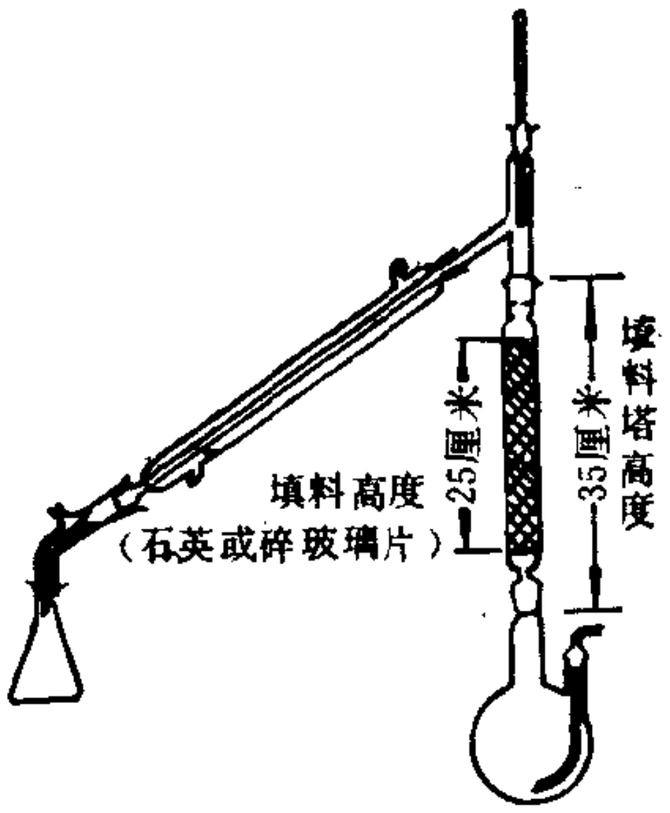


图 2-21　三氟化磷的蒸馏装置

作为电子工业用材料的高纯度三氯化磷的提纯方法[81]的一例，是用市售的试剂作原料，采用如图2-21所示的装置进行蒸馏。在蒸馏烧瓶中加入少量无水氯化铝、活性炭等，在常压下，于馏出温度为74～76℃时进行蒸馏，去掉初馏分及终馏分，就几乎可以除掉砷、硫、其它金属，而得到纯度为99.99～99.999%左右的PCl_3。

性质　三氯化磷为无色液体。熔点－93.6℃，沸点76.1℃。比重1.5751（20℃）。因为在空气中发烟，故应用玻璃塞密封贮存在阴凉处。水解生成膦酸及盐酸。临界温度285.5℃。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）为－219.4ppm。

【100】 五氯化磷（phosphorus pentachloride）　$PCl_5=208.24$

在工业上，五氯化磷可用三氯化磷的氯化反应来制造。其它方法有：使三氯化磷溶解于二硫化碳中再通入氯气的方法[82]；在－78℃激烈搅拌混合物的方法[83]等。

制法[84]　用三氯化磷制备

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

在2升圆筒状反应器的橡皮塞上，安装一个盛有三氯化磷的滴液漏斗（上部设有氯化钙干燥管）、一个下部为漏斗形氯气通入管，一个过剩气体排出管（中间设有氯化钙干燥管），来自氯气钢瓶的气体，

---

❶ 参阅JIS K 8211-61。

通过装有汞槽的压力计，用浓硫酸干燥后进入容器。

在滴液漏斗中加入50克三氯化磷，随后缓缓将氯气通入反应容器内，使之完全充满，在氯气流动处于恒定状态以后，按每秒一滴的速度滴加三氯化磷(滴得过慢,五氯化磷会堵塞滴管)。全部三氯化磷滴完以后，再继续通入氯气五分钟以上，放置约30分钟，直到反应完毕。用瓷勺将产物取出贮存在装有干燥剂的瓶中。收率平均为85%(以三氯化磷计)。

性质 三氯化磷为无色正方晶系。熔点167℃(919毫米汞柱)。160℃时升华。比重2.119 (20℃)。可溶于二硫化碳、四氯化碳、苯酰氯。1100℃时几乎全部分解为三氯化磷或氯气。水解生成磷酸及盐酸。

【101】 **三溴化磷** (phosphorus tribromide) $PBr_3=270.69$

三溴化磷可由单质磷及液体溴直接反应（放热）制造。因为反应激烈，所以一般在惰性溶剂中进行。可用四氯化碳、二硫化碳、苯等为溶剂，也可用三溴化磷这类物质，从分离产品操作的观点来说，最好用三溴化磷[85]。

制法[86] 以红磷及液体溴为原料，用三溴化磷为溶剂

$$2P + 3Br_2 \longrightarrow 2PBr_3$$

在克莱森蒸馏烧瓶或三口烧瓶（内部容积为1升）上装置回流冷凝器、液溴滴液漏斗、盛有五氧化二磷的干燥管、接受器(500毫升)、通溴管（为了防止产生的五溴化磷堵塞管道，最好用粗管)。全都为磨口连接，耐腐蚀性强。装置大致情况如图2-22所示。

将125克干燥红磷(在105℃，空气干燥3小时，保存在干燥器中)装入烧瓶中，再按最低需要量加入500克三溴化磷或295克三氯化磷(代替三溴化磷作为开始时的溶剂，反应后分馏掉)，使红磷完全悬浮（必须注意，当溶剂量不足时，磷蒸气压增大而爆炸)。然后将773.5克溴的一半（与100克磷相对应的溴当量）装入滴液漏斗中，在空气浴中煮沸烧瓶中的物料，慢慢滴加液溴。直到通溴管完全充满溴蒸气约需5分钟。停止加热，迅速将剩下的液溴加进去(20毫升/分)，烧瓶中的物质沸腾起来。加溴结束后，加热煮沸约十分钟（在反应后

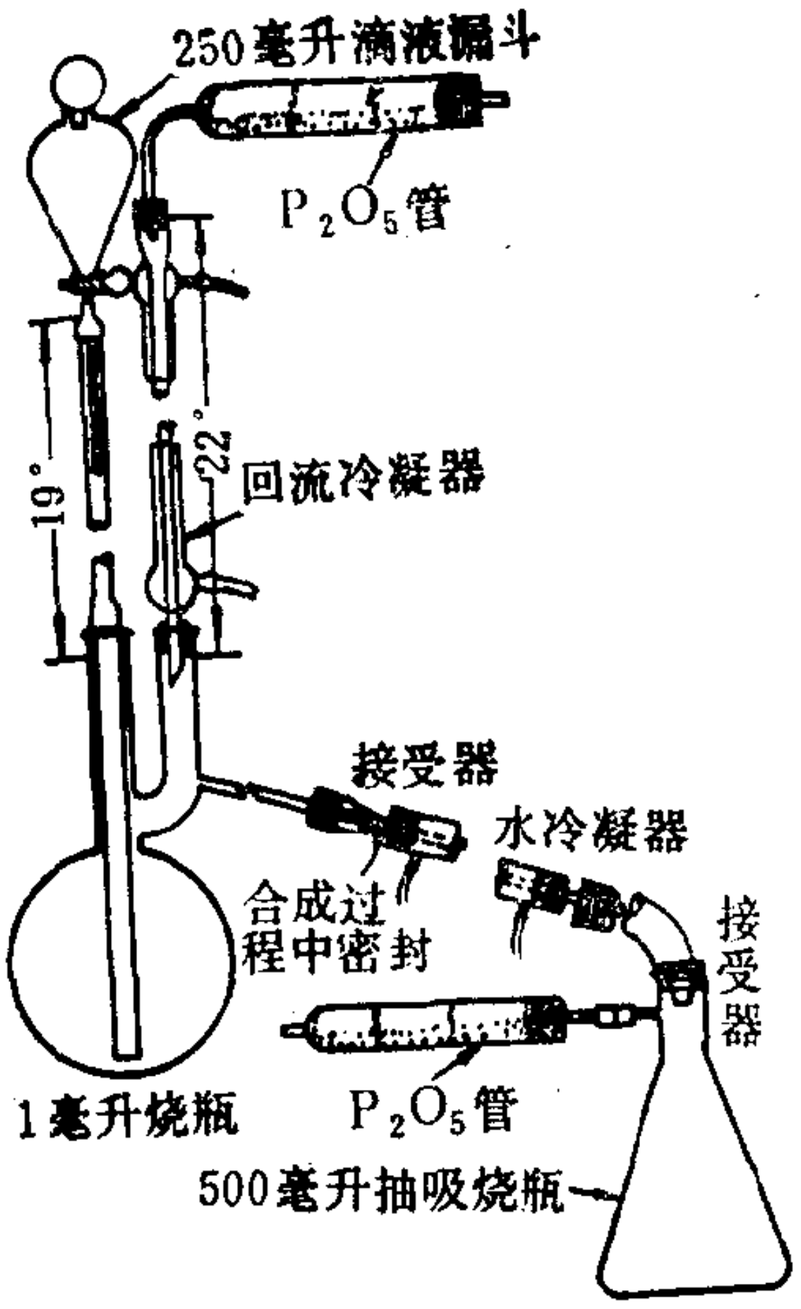


图 2-22 三溴化磷的制备装置

期，为了防止生成五溴化磷，可使单质磷过量25～35%）。反应结束后，装上蒸馏用冷凝器及接受器，在注意防止湿气的情况下进行蒸馏（在整个装置上装有五氧化二磷干燥管），最初的15～20毫升馏分因含溴而带色，可除去不要，或作为原料再利用。蒸馏产物的沸点为172.9℃（760毫米汞柱），得量为819克（收率94%，以溴计）。

性质 三溴化磷为无色发烟性液体。熔点 −41.5℃❶，沸点173.2℃。比重2.852（15℃）。折射率1.6903（20℃ NaD）。溶于乙醚、三氯甲烷、二硫化铁、苯。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物） −227ppm。干燥时稳定，有水分时可以分解（分解生成磷酸、氢溴酸）。装入密封的玻璃瓶中贮存在阴凉处。

【102】 五溴化磷（phosphorus pentabromide） $PBr_5 = 430.49$

制法[87] 用三溴化磷制备

$$PBr_3 + Br_2 \longrightarrow PBr_5$$

使三溴化磷及比计算值稍过量的溴在二硫化碳中反应，所生成的结晶性物质，从溶剂中分离。以硝基苯为溶剂进行重结晶。用四氯化碳为溶剂时，由于生成加成物（$PBr_5 \cdot 2CCl_4$），故不合适[88]。试剂纯的五溴化磷，可以在乙腈溶液中合成[89]。

性质 五溴化磷为黄色或红色的斜方晶系结晶。如加热，则在100℃以下分解。在气相中完全分解。

$$PBr_5 \longrightarrow PBr_3 + Br_2$$

---

❶ 原文为415℃有误。——译者

再者，固相构造为$[PBr_4]^+Br^-$。可溶于三氯化砷、四氯化碳、硝基苯、二氧化硫（液体）、乙腈。化学性质与五氯化磷类似。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）-229 ± 1ppm（CS_2中）。

【103】 三碘化磷（phosphorus triiodide） $PI_3=411.69$

三碘化磷的制法有：用溶于二硫化碳的白磷（黄磷）及碘直接反应的制法；使三氯化磷与碘化氢或单质碘反应的方法等。但在实验室，使红磷和碘在二硫化碳中反应即可。

制法1[90] 用红磷制备

$$2P+3I_2\longrightarrow 2PI_3$$

所用的碘，是将碘和碘化钾一起粉碎而升华制取的。所用的红磷是用刚蒸馏的纯二硫化碳洗去白磷后的纯红磷。为了除去二硫化碳中游离硫黄（硫黄与PI_3反应形成硫化物则产生低熔点化合物），在密封容器内与精制汞一起充分振荡，在分离液中加入新的汞，静置数分钟，直到光泽的金属面差不多消失为止。处理以后，过滤及蒸馏，立即使用。反应时，将需要量的碘溶于二硫化碳中，加入过量的红磷。俟游离碘消失后，过滤暗红色不透明的溶液以除去未反应之磷，再在砂浴上蒸发溶剂，直到析出结晶为止。接着冷却溶液，倾析出上层澄清液，将残留的结晶略微加热，即为产品。

制法2[90] 用黄磷制备

将两种二硫化碳溶液（它们分别含1克黄磷、12.27克碘）全部混合，此后与制法1同样处理。产品有吸湿性，易分解。

性质 三碘化磷为红色六方晶系晶体。熔点61.5℃，沸点120℃（15毫米汞柱）。比重4.294(70℃)。有潮解性，易分解。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）-178ppm。

【104】 四碘化二磷（diphosphorus tetraiodide） $P_2I_4=569.57$

关于四碘化二磷的制法，有下述各种方法[91]。

（1）在180～190℃时加热碘及红磷的混合物（P：I＝0.7:1）1小时，再用氯苯、正-碘丁烷萃取的方法（收率40%）。

（2）使红磷和三碘化磷在正-碘丁烷中反应的方法[92]（收率60%）。

（3）将黄磷溶解于二硫化碳溶剂中使其与碘反应的方法。

在这些方法中，(3) 法有较高的收率。

制法[93] 用黄磷和碘制备

$$2P + 2I_2 \longrightarrow P_2I_4$$

将黄磷及碘按化学计算量的比例进行混合，边放热边反应，则得到四碘化二磷。此时，二硫化碳就起着减缓剂或溶媒的作 用。使 6.2 克黄磷溶于100毫升二硫化碳（精品）中，将此溶液用玻璃过滤器过滤到烧瓶中，过滤器与烧瓶之间为磨口连接，这样就可除去悬浮杂质，接着将50.77克碘（升华碘）溶于500毫升二硫化碳（精制品）的溶液，通过玻璃过滤器在振荡下一点一点地送进烧瓶。烧瓶是暂时敞开的。烧瓶中溶液开始为红棕色混合物，直到变成透明的鲜红色后，再加新的溶液，其次，用50毫升二硫化碳洗涤盛碘的容器，洗涤液加到反应器内。混合物装入密封的烧瓶中放在暗处，放置12小时，直到反应完毕为止。将鲜明的橙红色溶液抽吸到烧瓶中（用连接有氯化钙管的抽气器抽吸），在短时间内进行浓缩。调节蒸汽浴的温度，使溶液平稳地沸腾浓缩。因为P_2I_4的结晶粘附在器壁上，所以可用溶 液刷洗数次使结晶落下。浓缩到60～80毫升以后，将析出之结晶用玻璃过滤器过滤，把用玻璃棒捣碎的反应物连同过滤器一起立即装入真空干燥器，通过氯化钙管进行减压（20毫米汞柱）干燥。长时间减压干燥，产物稍有分解。在氯化钙干燥器中短时间干燥，也可能分解，所以干燥后的产品，可封入安瓿中或放入磨口瓶中贮存。母液可再次利用。得量37～41克（为理论值的65～75%）。

性质 P_2I_4为薄片状橙红色三斜晶系柱状结晶。熔点125.5℃。比重4.178±0.002（20℃）。遇水分解（生成膦酸、磷化氢、碘化氢）。在170℃分解为三碘化磷及磷。易溶解于二硫化碳，微溶于 苯、液 体烷烃、三氯甲烷、乙醚、四氢呋喃、乙 腈、N-N 二甲基甲酰胺、液体二氧化硫等。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）-170ppm。氧、二氧化氮可使P_2I_4氧化转变为碘及五氧化二磷。再 者，二硫化碳溶液充分吸收氧后（0.6～1摩尔 O_2/P_2I_4 摩尔）就生成三碘化磷（收率约为60%）和不稳定的黄色聚合物（平均组成为$P_3I_2O_6$）[94]。

$$7P_2I_4 + 6O_2 \longrightarrow 8PI_3 + \frac{2}{n}(P_3I_2O_6)_n$$

【105】 三氟化砷 (arsenic trifluoride)　$AsF_3 = 131.92$

制法1[95]　用三氧化二砷制备

$$As_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2AsF_3 + 3H_2O$$

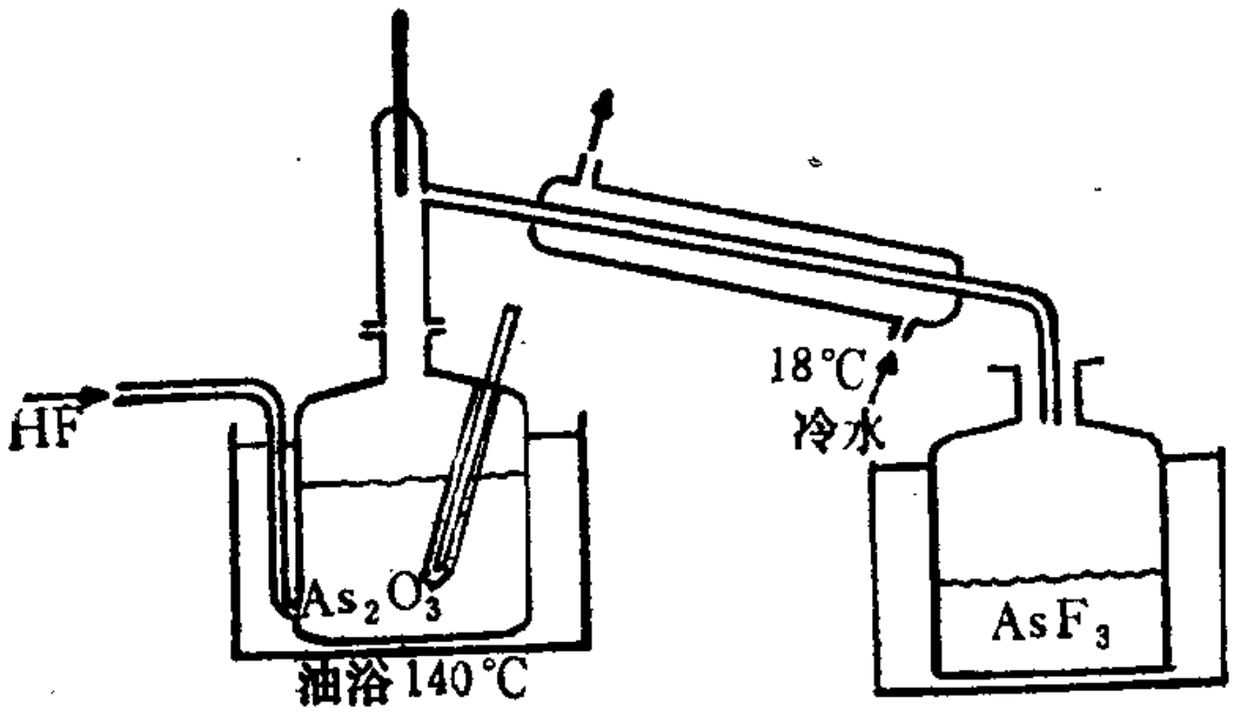


图 2-23　三氟化砷的制备装置

把三氧化二砷装入如图2-23所示的铁制蒸馏器中，在140℃ 油浴中加热的同时通入无水氟化氢气。蒸馏出来的 AsF_3 用冷凝器冷却到18℃就液化。可利用从冷凝器馏出的液体 AsF_3 量来调节氟化氢气体的通入量。

停止通入氟化氢气后，将10%（体积）的硫酸加到粗AsF_3中，将接受器直接用作蒸馏烧瓶进行蒸馏。AsF_3 的主要馏分在 50～85℃之间馏出。以As_2O_3计，收率为80%。

制法2[96][97]　在铅制蒸馏罐中装入50克As_2O_3及50克CaF_2，加入200克比重为1.84的浓硫酸进行蒸馏。AsF_3 以无色液体馏出。在连接处用聚四氟乙烯润滑脂。

$$As_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2AsF_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

性质　三氟化砷为无色油状液体。溶点 −8.5℃，沸点 63℃。比重2.73。遇水即水解，生成As_2O_3及HF，因此，多少有点潮湿也不能用玻璃容器贮存。可溶于乙醇、乙醚、苯。毒性和三氯化砷一样，但是向皮肤的渗透性极强，在组织内部可引起水解，所以是危险的。最

好戴用较厚的橡胶手套．不要用手接触，万一沾上，应立即用水冲洗。

【106】 **五氟化砷** (arsenic pentafluoride)　$AsF_5=169.91$

制法[98]　用砷及氟制备

$$As_4 + 10F_2 \longrightarrow 4AsF_5$$

将金属砷装入如图2-24所示的镍或氧化铝盘中，通入干燥的氟气使之成为氟化物，将此氟化物用液氮冷却的捕集器液化收集。这种装置除合成AsF_5外，还有SF_6、SeF_6、CF_4、GeF_4、MoF_6、WF_6等气态氟化物。将在捕集器中冷凝下来的生成物进行几次蒸馏提纯后，就可以贮存在钢制圆筒中❶。

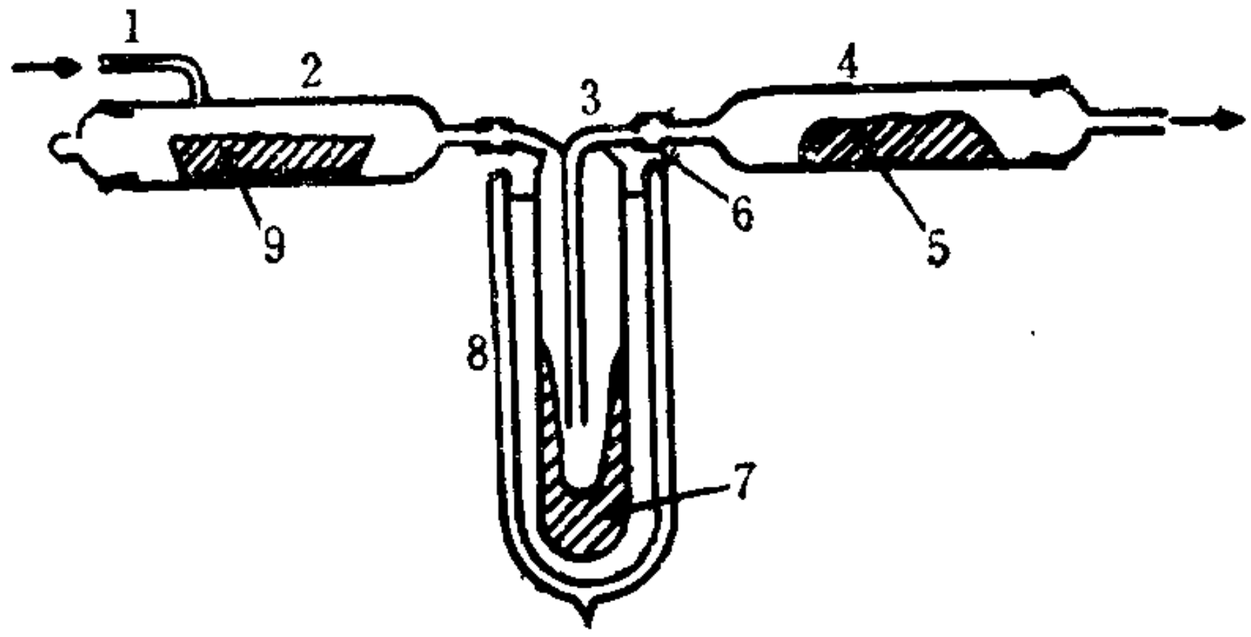


图 2-24　五氟化砷的制备装置[99]

1—干燥氟入口；2—镍或氧化铝盘；3—石英制；4—铁筒；5—新制备的脱水KF；6—聚四氟乙烯接头；7—五氟化砷；8—液氮冷却的捕集器；9—金属砷

性质　五氟化砷为无色气体。熔点－79.8℃，沸点－52.9℃。遇水即水解。可溶于乙醇、乙醚、苯中。比重2.33（－52.8℃)。毒性与AsF_3基本相同，但是，由于AsF_5是气体，所以必须防止对呼吸系统的毒害。因此，所有的实验必须在通风橱内进行。为防止氟的渗透性，有必要戴厚的橡皮手套。实验用器具尽可能用聚四氟乙烯制品，磨口处也应使用聚四氟乙烯系润滑脂。

【107】 **三氯化砷** (arsenic trichloride)　$AsCl_3=181.28$

市场出售的有作为半导体用的三氯化砷。价格较高。

---

❶ AsF_5必须完全脱水。因湿气生成HF会腐蚀容器。

制法1[100] 用三氧化二砷制备

$$Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

把200克三氧化二砷装入带有搅拌器的 2 升三口烧瓶中，加入700毫升浓盐酸，在搅拌下，缓缓滴加200毫升浓硫酸（图2-25）。

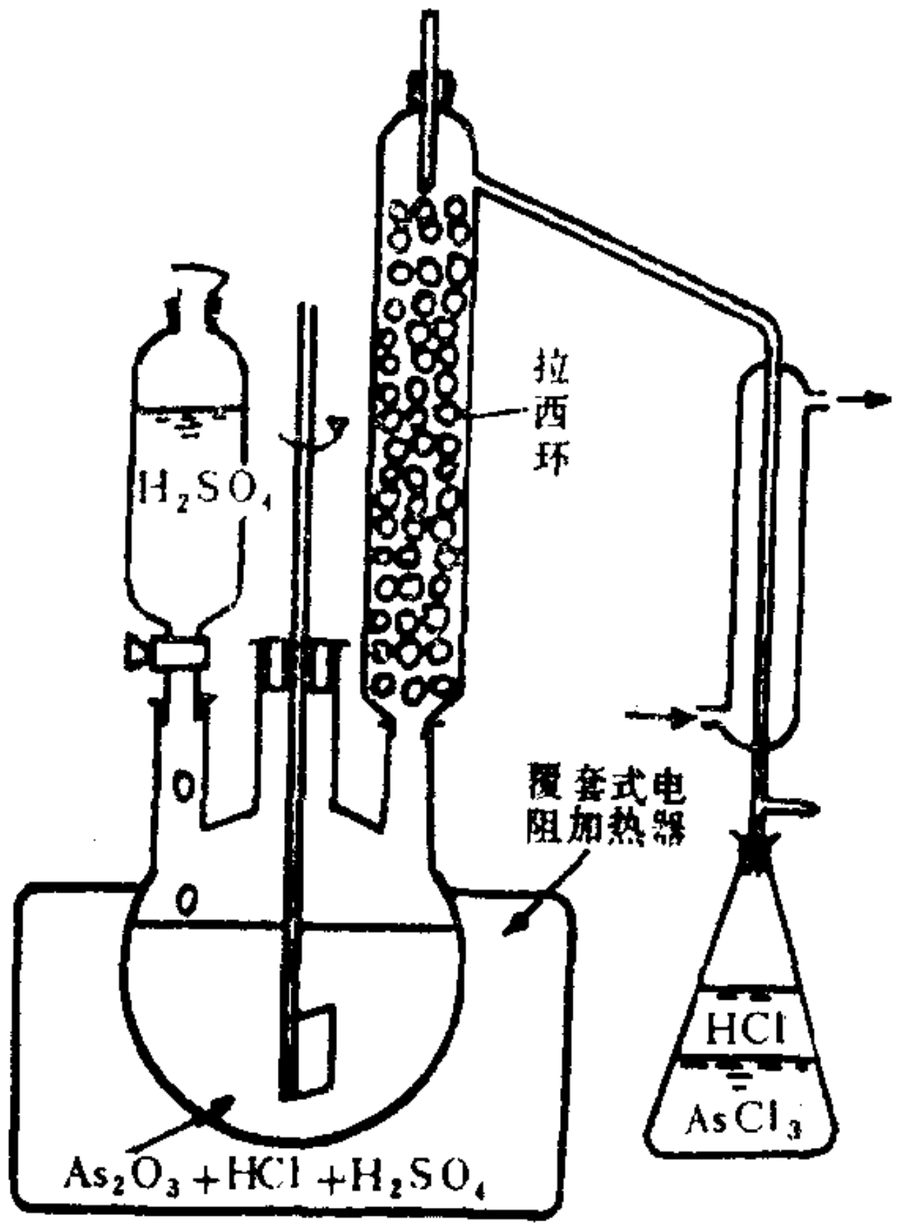


图 2-25 三氯化砷的制造装置

由于浓硫酸的滴加，按上述反应式所产生的水就被除去，使反应向右进行。生成的 $AsCl_3$ 由于发生两相分离，而沉于烧瓶底部。浓硫酸滴完之后，加热烧瓶进行蒸馏。馏出从85℃开始，但只收集90～107℃的馏分。将馏出液冷却，由于分为$AsCl_3$液层（下层）及HCl层（上层），可用分液漏斗将$AsCl_3$分离。得量150毫升，收率89%，纯度为99.999%。

制法2[101] 用金属砷制备

$$As_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4AsCl_3$$

将金属砷装入派热克斯玻璃管中，通入干燥氯气。在常温下，也能徐徐反应。但是只在开始时，加热到150～200℃，砷在氯气中就进行放热反应，生成$AsCl_3$。接受器可用蒸馏烧瓶，在所产生的$AsCl_3$ 中有可能溶入氯，所以可加入少量砷粉末进行蒸馏。合成收率在90%以

上。

性质 三氯化砷的熔点－16.4℃，沸点130.2℃。是一种比重为2.16的油状液体。在空气中发烟。加入大量的水即发生水解。溶于盐酸、氢溴酸、乙醇，可溶解硫黄、磷、油等。毒性为亚砷酸型，刺激性非常强。又由于有脂溶性，沾在粘膜及皮肤上时，就有渗透到组织内部而产生水解的危险[42]。应特别注意勿使进入眼中，戴防护面罩及厚橡皮手套来保护粘膜及皮肤，这是重要的。实验最好经常在通风良好的通风橱中进行。

【108】 三溴化砷 (arsenic tribromide) $AsBr_3$=314.63

制法1 用金属砷制备

$$As_4 + 6Br_2 \longrightarrow 4AsBr_3$$

如图2-26所示，将砷粉末装入派热克斯玻璃管，再把这个玻璃管与装有液体溴的洗涤瓶连接起来。首先用氮气对玻璃管内部进行置换之后，再将溴加热到200～300℃，切换三通旋塞，用氮气作载气送入溴，使溴与砷反应。生成的$AsBr_3$有可能溶有过剩的溴，所以可加入少量砷粉进行蒸馏。收率在90%以上。

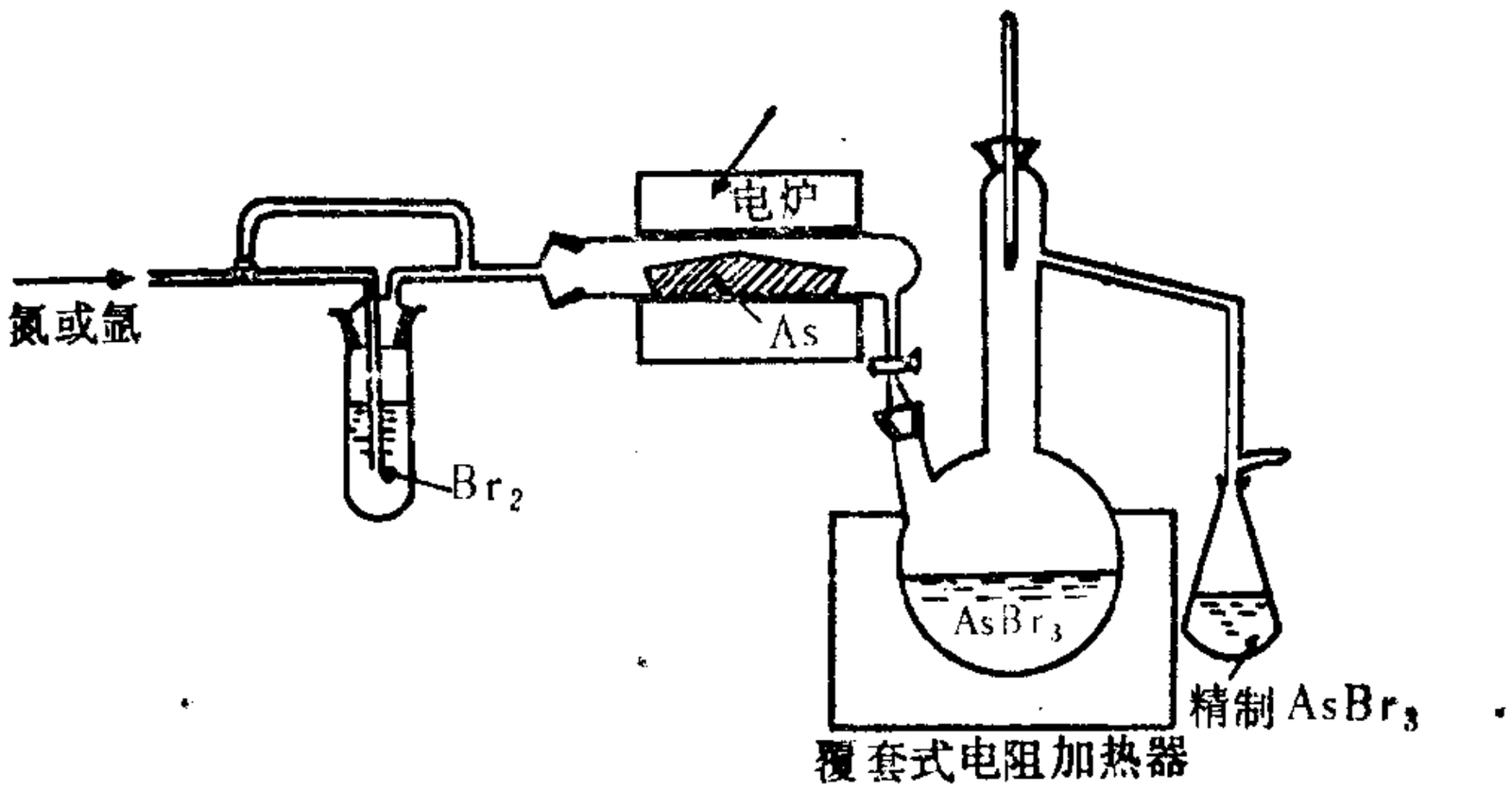


图 2-26 三溴化砷的制造装置

制法2 用三氧化二砷制备

$$2As_2O_3 + 6Br_2 + 3S \longrightarrow 4AsBr_3 + 3SO_2$$

把26.5克As_2O_3、6克硫、64克溴加到300毫升烧瓶中，缓缓加热。

这时如加热过急，溴蒸气就蒸发散失，故应注意。约 7 小时以后，上升的蒸气不再显示溴带来的棕色。需要再提纯时，可按制法 1 加入砷粉进行蒸馏。

性质 三溴化砷为无色、有潮解性的斜方晶系柱状晶体。熔点31.2℃，沸点221℃。比重354 (25℃)。在湿空气中发烟。加水就发生水解。可溶于盐酸、氢溴酸、二硫化铁。毒性与三氯化砷相同属亚砷酸型，但刺激性不及三氯化砷强。

【109】 **四碘化二砷** (diarsenic tetraiodide) $As_2I_4=657.46$

四碘化二砷也称二碘化砷 (arsenic diiodide)

制法 用砷及碘制备

$$As_4 + 4I_2 \longrightarrow 2As_2I_4$$

将20克碘及20克粉末状砷（无论金属砷或是β-砷均可）装入一端封闭的反应管内（派热克斯玻璃或石英制），用负压置换法将二氧化碳或氩气置换进去。缓缓加热反应管，最后在240℃时使其反应7小时。

将上面制得的As_2I_4用150毫升干燥二甲苯进行重结晶。因为在空气中不稳定，重结晶时最好勿与空气接触，用充满CO_2及氮的球形箱较为适宜。

性质 四碘化二砷为暗红色柱状结晶。熔点120℃，沸点375～380℃。用二硫化碳的沸点上升法测出的分子式相当于As_2I_4。可溶于乙醚、乙醇、三氯甲烷，在水中不稳定，空气中的湿气可使As_2I_4分解为As及AsI_3。空气中的氧也可使其分解为AsI_3，所以必须保存在惰性气体中。

【110】 **三碘化砷** (arsenic triiodide) $AsI_3=455.64$

制法1[102] 用三氧化二砷制备

$$As_2O_3 + 6HCl + 6KI \longrightarrow 2AsI_3 + 6KCl + 3H_2O$$

把14克As_2O_3溶于200毫升浓盐酸中，再把70克KI溶于70毫升水中，将两种溶液混合。所生成的AsI_3沉淀经4～5分钟熟化，再进行过滤干燥。

为了进一步除去附着的KCl，将沉淀溶于二硫化碳中使其重结晶。

可得到57克结晶性AsI_3。收率90%。

制法2[103] 用金属砷制备

$$As_4 + 6I_2 \longrightarrow 4AsI_3$$

在碘的二硫化碳溶液或碘的乙醚溶液中加入过量的砷粉，将装有回流冷凝器的反应器进行加热。在碘的颜色消失以后，趁热过滤，冷却即得AsI_3结晶。将溶液浓缩，还可获得结晶。可以用二硫化碳或乙醚使AsI_3重结晶。

性质 三碘化砷为有光泽的六方晶系叶状或片状结晶。熔点141.8℃，沸点403℃。比重4.688 (25℃)。可溶于水、乙醚、二硫化碳、二甲苯、三氯甲烷等，微溶于浓盐酸，在空气中逐渐分解为As_2O_3及碘。

【111】 **四氟化碳** (carbon tetrafluoride) $CF=88.00$

简单地合成四氟化碳时，在密闭系统内使氟缓缓通到活性炭粉中即可。活性炭以接近燃烧状态进行反应，以制得四氟化碳。但是这种方法如对氟的处理不熟练时，从安全的角度讲是不适宜的。在实验室制备方面，根据碳化硅SiC与氟的反应，用下述方法是可行的。

制法[104] 在镍盘内装入5～10克碳化硅粉末，把镍盘放进蒙乃尔合金反应管内。再者，为使将约0.1克单质硅粉预先放在镍盘内以便和碳化硅接触，这样处置以后，开始在向反应管内通入氟，氟与元素硅反应，由于此反应热，也开始同碳化硅反应。在这个时候，用等体积的干燥氮气稀释送入的氟气，使反应继续进行。所生成的气体在液氮冷却的镍（或蒙乃尔合金）制捕集器中冷凝下来。接着缓缓地气化，通过氢氧化钠水溶液的气体净化瓶以除去四氟化硅，再分别通过硅胶及五氧化二磷干燥塔，最后制得精制品。

此外，尚有以下各种方法：在催化剂存在下将各种氟里昂类型物质进行氟化的方法；电弧法；或电解氟化法等。不使用氟的合成法，但是所有这些方法，都很难说是实验室方法。

性质 四氟化碳为无色气体。沸点－128℃，熔点－184℃。

【112】 **聚**（氟化碳）〔poly (carbon fluoride)〕

$$(CF)_n = (31.01)_n$$

制法[105]~[107]　由碳和氟气直接反应而制得。

$$nC(固) + \frac{n}{2}F_2 \longrightarrow (CF)_n(固)$$

原料用什么样的炭质材料都可以。但由于其种类和性质不同，反应性有显著的差异，生成的 $(CF)_n$ 的性质也有些不同。关于一些有代表性的炭质材料，在氟分压为1/3大气压，反应时间为1小时的反应率与反应温度之间的关系示于图2-27。从图中可以看出有一极高温度存在，这是因为当温度升高时，生成的 $(CF)_n$ 按下式的歧化反应分解为无定形碳C*和氟化碳气体的缘故。

$$(CF)_n \longrightarrow C^* + CF_4,\ C_2F_6等等$$

$$C^* + F_2 \longrightarrow CF_4 + C_2F_6等等$$

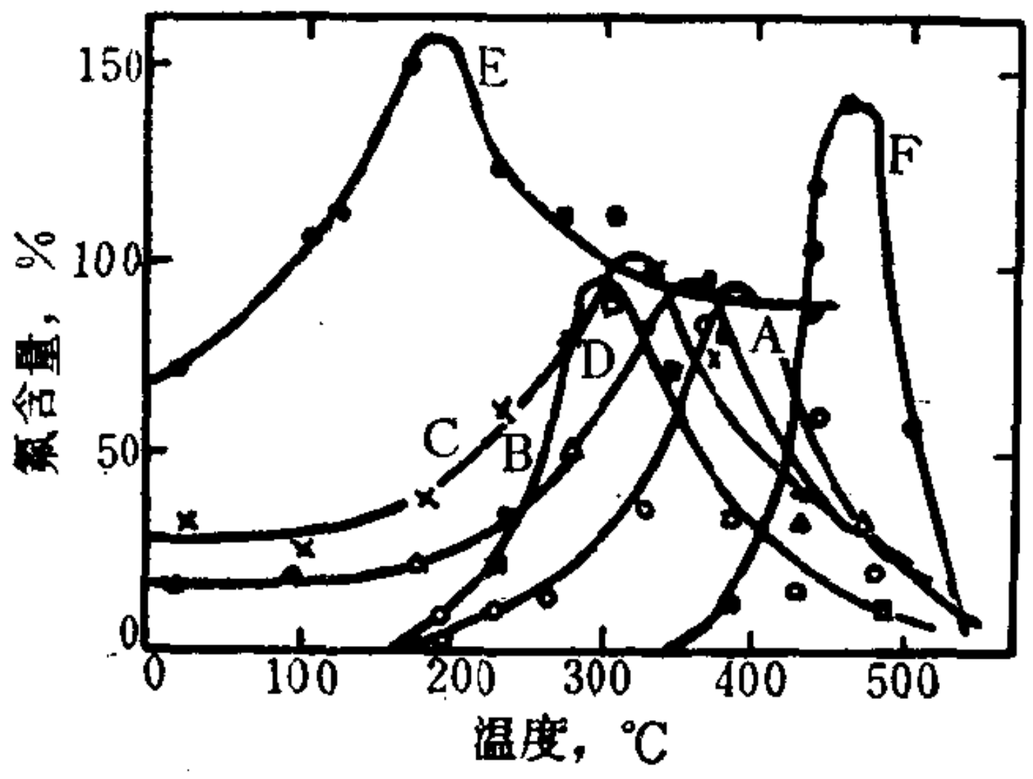


图 2-27　关于各种炭质原料的反应率与温度的关系（F_2分压1/3大气压，时间 1 小时）

A—石墨纤维；B—石油焦；C—木炭；D—粘结剂炭；E—炭黑；F—天然石墨

由于生成反应及分解反应受反应温度、氟气压力、杂质气体（O_2、HF）的制约。为了抑制分解反应高效地制备 $(CF)_n$，可把反应温度控制在图2-27的最大温度之下，并且调整氟气压力。但是，即使是同一种炭也由于其来源及性质有别而使反应性稍有不同，如果可能，可进行预实验。在氟气压一定的条件下，观察反应温度的影响，最好以确定最佳的反应温度（关于反应装置可参阅〔10～98〕氟化镍。再者，关于除去氟气中的氟化氢及废气的处理可参阅〔2〕氟。另外，为

了测定在减压下反应时的压力，使二聚氟烃（三氟氯乙烯低聚合物）在汞上部漂浮以防止氟与汞反应，采用这种含氟树脂（Kel-F）管的水银压力计，则较为简便。

性质 聚氟化碳为白色粉状或云母状薄片。氟化不完全时，随着氟含量的减少，从灰色变为黑色。聚氟化碳在化学性质方面为极稳定的非导电性的层状化合物。基本上为六方晶系，晶格常数因原料碳及生成条件而异，a ≈2.54 Å，层间距离在6～8 Å的范围内变化。耐化学腐蚀药性、固体润滑性、憎水憎油性极好，在诸如氟树脂等疏水性固体中，表面能最小。又，本品作为优良的固体氧化剂，用作干电池的活化物。

【113】 一氟三氯甲烷（chlorofluoromethane）

$CCl_3F=137.37$，$CCl_2F_2=120.91$，

$CHCl_2F=102.92$，$CHClF_2=86.47$

一般通称氟里昂，所有这些化合物在工业上均有大量生产，故容易得到。在实验室里，简单地合成这些化合物时，可以在锑系催化剂的存在下，使四氟化碳或三氯甲烷与氟化氢反应。

氟氯甲烷类稍有乙醚气味，是无色、不燃性化合物，几乎无毒。主要性质示于表2-3。

表 2-3 氟氯甲烷的主要性质

分子式	序号	沸点，℃	熔点，℃	临界温度 ℃	临界压力 公斤/厘米²
CCl_3F	氟里昂-11	23.8	−111	198.0	44.6
CCl_2F_2	氟里昂-12	−29.8	−158	112.0	41.4
$CHCl_2F$	氟里昂-21	8.9	−135	178.5	52.7
$CHClF_2$	氟里昂-22	−40.8	−160	96.0	50.3

在检测微量氟氯甲烷方面，有利用铜及氯的焰色反应的氟里昂检测器及利用卤素阳极电流的放大作用的泄漏检测器等。

【114】 四氯化碳（carbon tetrachlororide） $CCl_4=153.82$

在工业上面，以前是使二硫化碳 CS_2 与氯反应，蒸馏以后，用氢

氧化钠及漂白粉液洗涤，再蒸馏提纯，用氯化钙脱水后即得成品。现在，主要是利用低级烃类的氯化，再将生成的各种氯化烃类进行分离则成为产品。日本工业规格为JIS K 14422-72。试剂规格为JIS K 8459-61。市售品是经过蒸馏提纯的，所以一般应用，可直接使用，除特殊目的外，自己合成不如将市售品提纯后使用较为适宜。

提纯方法 市售四氯化碳因原料关系含有二硫化碳及二氯化二硫，其测定方法如下：

取10毫升试样，加入1毫升无水乙醇及3毫升锌（铅）酸钾水溶液〔将2.5克乙酸铅（Ⅱ）、0.15克柠檬酸钾、75克氢氧化钾用水溶解配成150毫升溶液〕，装上回流冷凝器，在水浴上加热15分钟，然后静置5分钟。如水层呈棕色或生成黑色沉淀，即是存在着二硫化碳。另外常含有光气、氯化氢等。可按下述方法进行提纯：

将四氯化碳同50%温氢氧化钠水溶液一起振荡数分钟，分离掉水溶液。进一步用水充分洗涤四氯化碳，进行再蒸馏。反复进行这种操作。除去少量二硫化碳时，也可和汞一起煮沸。

性质 四氯化碳为无色而有芳香味的透明液体。熔点－22.86℃，沸点76.679℃。比重1.59（液体）。难溶于水，对100毫升水的溶解度为0.08克（20℃）。易溶于乙醇、乙醚。稳定，与酸碱不起作用。在铁、铝的作用下水解。有阻燃性。

注意 本品为剧药。吸入蒸气则引起中毒。致死浓度为1升空气中含300～400毫升。再者，在高温下，当与水、空气共存时，生成光气，所以是极危险的。

【115】 **四氟化硅**（silicon tetrafluoride） $SiF_4=104.08$

制法1[108] 利用氟硅酸钡的热分解制备

$$BaCl_2 + H_2SiF_6 \longrightarrow BaSiF_6 + 2HCl$$

$$BaSiF_6 \xrightarrow{\text{热分解}} SiF_4 + BaF_2$$

把25克氯化钡二水合物溶于70毫升水中，再向其中加入30%氟硅酸，直到氟硅酸钡完全沉淀出来，约加入40毫升。将此沉淀过滤，用水反复洗涤，直到无氯化物离子。加热至110～120℃进行干燥，进一

步放入装有五氧化二磷的干燥器中干燥。将所得到的氟硅酸钡用图2-28所示的装置使其热分解。把氟硅酸钡放入反应管内，一边进行真

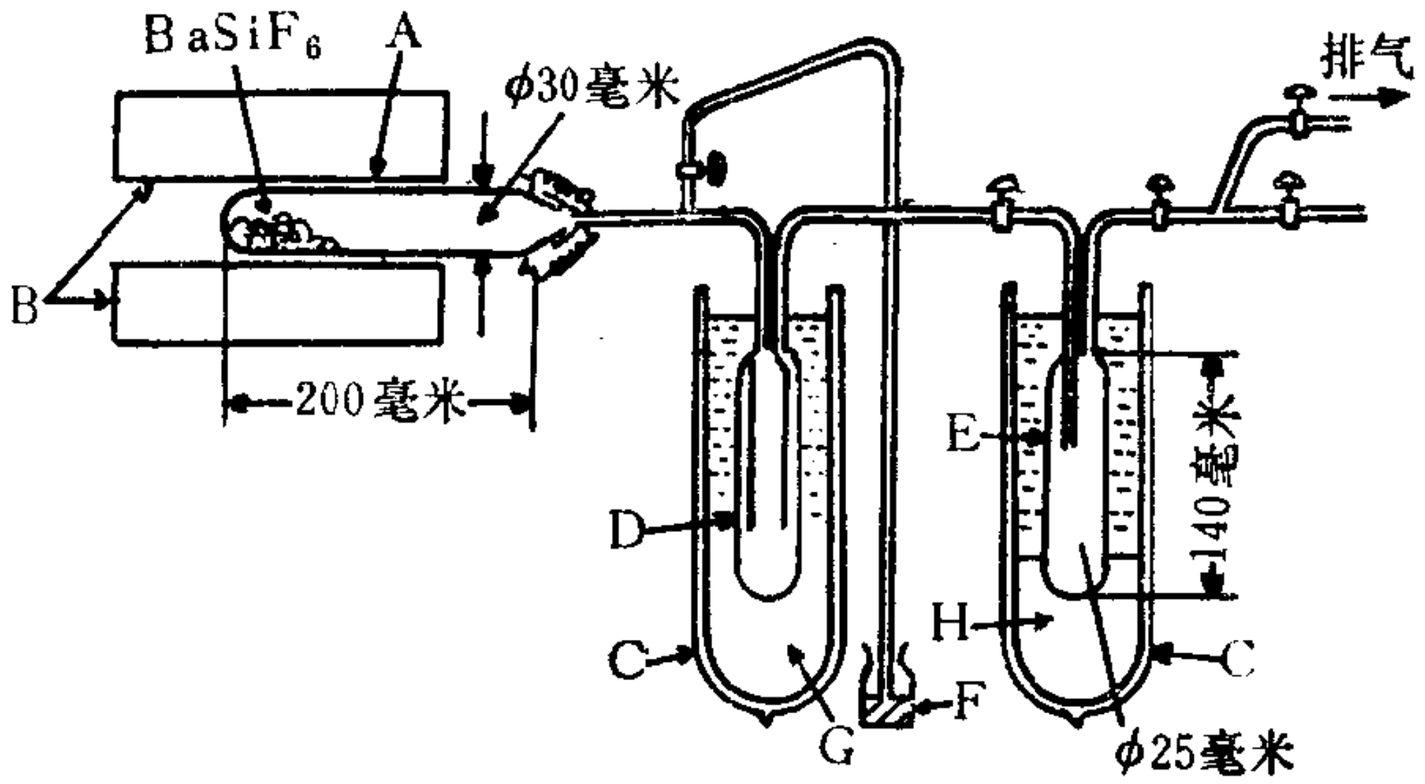


图 2-28　四氟化硅的制备装置[109]

A—派热克斯玻璃反应器；B—电炉；C—杜瓦瓶；D—捕集器；E—耐压瓶(50毫升)；F—汞贮槽；G—冰-丙酮；H—液氮

空脱气，一边升温至200℃，使其完全干燥。然后，将第一捕集器放入干冰-丙酮中，在此捕集生成的杂质氟硅酸及氟化氢等。当温度升至300℃，就开始产生四氟化硅，所以可在插入液氮中的第二捕集器中捕集。继续升温至500℃，就转为激烈的热分解，于是可得到白色固体四氟化硅。收率为75%，纯度在98%以上。

制法2[110]　用硅胶（含水）制备

$$SiO_2 + 4HSO_3F + 2H_2O \longrightarrow SiF_4 + 4H_2SO_4$$

将25克粉碎的硅胶（含有37.5%水）放入250毫升烧瓶中，烧瓶上装有搅拌器、滴液漏斗、疏松填装玻璃棉的回流冷凝器。把烧瓶的温度升到100℃，再缓缓滴加100克已装入滴液漏斗的氟硫酸，约用45分钟滴完。因为立即有气体产生，所以首先使之通过浸没在干冰-丙酮中的捕集器，在此除去混入的氟硫酸，然后在用液氮冷却的捕集器捕集。当气体不再产生以后，仍要在100℃保持2小时。收率为84%，得到21.8克四氟化硅。在氟化钙和石英砂的混合物中加入浓硫酸使之反应的方法也可以制得，因混入许多氟化氢及氟硅酸，所以并不理想。

性质　四氟化硅为无色、刺激性臭味很强的气体。在1318毫米汞

柱下的熔点（三相点）为－90.2℃。在－95.7℃升华。液体的比重为1.590(－88℃)。吸湿性非常强，但如果完全无湿气时，并不侵蚀玻璃、汞、活塞上的润滑脂、橡胶等。加压下变成液体，可以利用这一特点进行分馏提纯。

【116】 **四氯化硅** (silicon tetrachloride)　$SiCl_4=169.90$

合成四氟化硅的方法是使氯作用于硅、硅合金、硅化物或二氧化硅与还原剂（碳、镁）的混合物的方法[111]。将硅粉与二氯化钴(Si:Co=10:1) 加热到460℃，使二氯化钴还原，再用氯在低温下(136℃) 作用的方法[112]等。市场出售四氯化硅。市售品是将碳化硅在400℃与氯反应而制得用再蒸馏法提纯。

性质　四氯化硅为无色透明液体。熔点－68.8℃，沸点56.8℃，比重1.52 (0℃)，n_D^{18}为1.4159。遇空气中湿气发烟。在水中易水解而转变为硅胶。可与苯、乙醚、三氯甲烷等按任意比例混合。与醇类作用可生成原硅酸酯，或与格利雅试剂作用生成氯硅烷。

【117】 **硅的高级氯化物** (higher chlorides of silicon)

$$Si_n\ Cl_{2n+2}$$

可利用与制造三氯硅烷相同的装置（参阅〔118〕），在硅铁合金(Si80%) 中[113]加入2%催化剂（KCl等），在160℃与氯进行反应，可以制得硅的高级氯化物。但为了防止产物的热分解，不能使用电炉，可用石棉及镍铬丝制成加热线圈，进行局部加热，随着反应的进行，从氯气的入口沿着反应管移动。再者，硅铁合金与氯反应时就膨胀，易使反应管堵塞，必须注意。收率为Si_2Cl_6为64.3%，其它高级氯化物为14.7%。用这种方法制出的 Si_5Cl_2及Si_6Cl_{14} 的收率极低。但是，在$SiCl_6$及Si_3Cl_8的歧化反应里使用胺，制备 Si_5Cl_{12}、Si_6Cl_{14} 可以得到较高收率。在此只叙述用 Si_2Cl_6 制备高级氯化物的方法，关于用Si_3Cl_8的制法可参阅有关文献[114]。

制法1　用Si_2Cl_6制备

$$4Si_2Cl_6 \longrightarrow Si_5Cl_{12} + 3SiCl_4$$

将约 2 毫升液体 $SiCl_6$ 在气化后装到与真空装置相连接的反应管中，往其中加入约0.01毫摩尔的三甲胺。为了使反应过程中所生成的

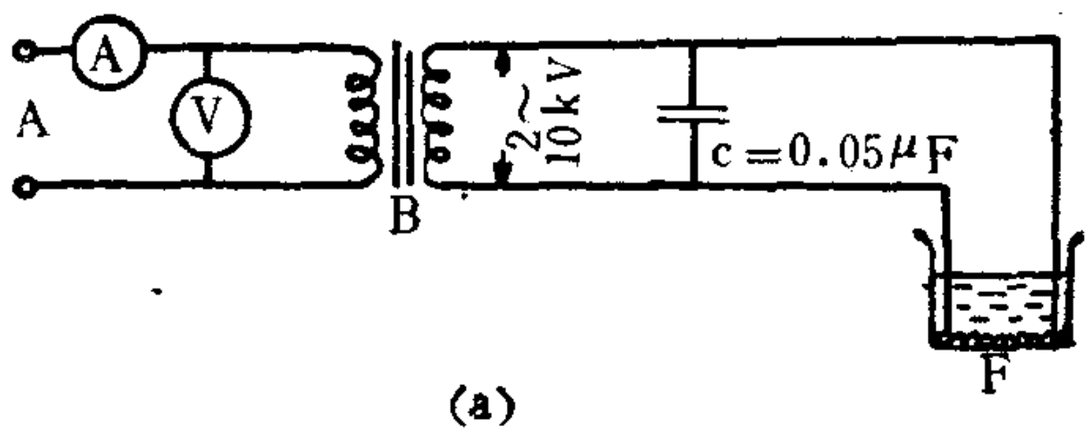
$SiCl_4$ 能在室温下气化，使反应管与真空罐(约2.5毫升)连接起来。为防止未反应的Si_2Cl_6蒸发，反应管的温度应保持在较室温稍低的温度。反应在两日内以不再产生 $SiCl_4$ 作为结束，在反应管中生成细小的白色针状结晶Si_5Cl_{12}。

$$5Si_2Cl_6 \longrightarrow Si_6Cl_{14}\cdot SiCl_4 + 3SiCl_4$$

向带旋塞的反应管中加入微量 $(CH_3)_3NHCl$(0.01 毫摩尔)以后，在室温下，使1.454克 (5.45毫摩尔) Si_2Cl_2 气化进入抽成真空的反应管中，然后关闭旋塞。在室温下放置 12 小时，就可生成大而透明的立方体结晶$Si_6Cl_{14}\cdot SiCl_4$及透明液体 $SiCl_4$。打开反应管与真空装置连接的旋塞，在室温下就能除去 $SiCl_4$，而生成白色细小的结晶 Si_6Cl_{14}。此一反应，也可用$(CH_3)_3N$及$(CH_3)_3NBCl_3$代替$(CH_3)_3NHCl$。如Si_2Cl_6中含有1%左右的 $TiCl_4$时，就需要大量的$(CH_3)_3N$，从而引起分解，所以必须使用高纯度的Si_2Cl_6。

制法2　用硅粉及四氯化硅制备

利用硅粉及四氯化硅的火花放电可制得高级氯化物[115]。所用的装置如图2-29所示。将40～45克（粒径1～2毫米最合适）干燥硅粉一层一层装入烧瓶中，装填高度约6～8毫米，加入120～150毫升$SiCl_4$。



(a)

图 2-29　利用电火花制备硅的高级氯化物的装置

(a) 线路图

A—变压器（0～220伏，5千伏安)；B—高压油冷变压器（10千伏，5千伏安)；C—陶瓷电容；F—反应装置

为了避免铜电极与玻璃器壁之间的放电，使铜电极稍稍向内弯曲，还应适当靠近硅粉层。当放电进行反应时，不从反应外面通冷却水，只靠回流冷凝器已足可防止 $SiCl_4$ 的损失。开始时使用低电压，直到产生一定的电火花，然后缓慢地升高电压。初级线圈电流为5～8安培，

次级电压约为5千伏，电火花在10～30小时内是稳定的。再者，为了保持稳定状态，有必要常常将电压升高。反应进行时，溶液就变成暗棕色。反应结束后，用离心分离机，使上层澄清液同灰色细粉状硅粉分离，蒸馏澄清液。在常压下，首先蒸去$SiCl_4$及Si_2Cl_6等低温馏分，进一步馏出Si_5Cl_{12}（0.1托、195～200℃）和Si_6Cl_{14}（0.1托，200～210℃）。反应、蒸馏均应在氮气中进行。

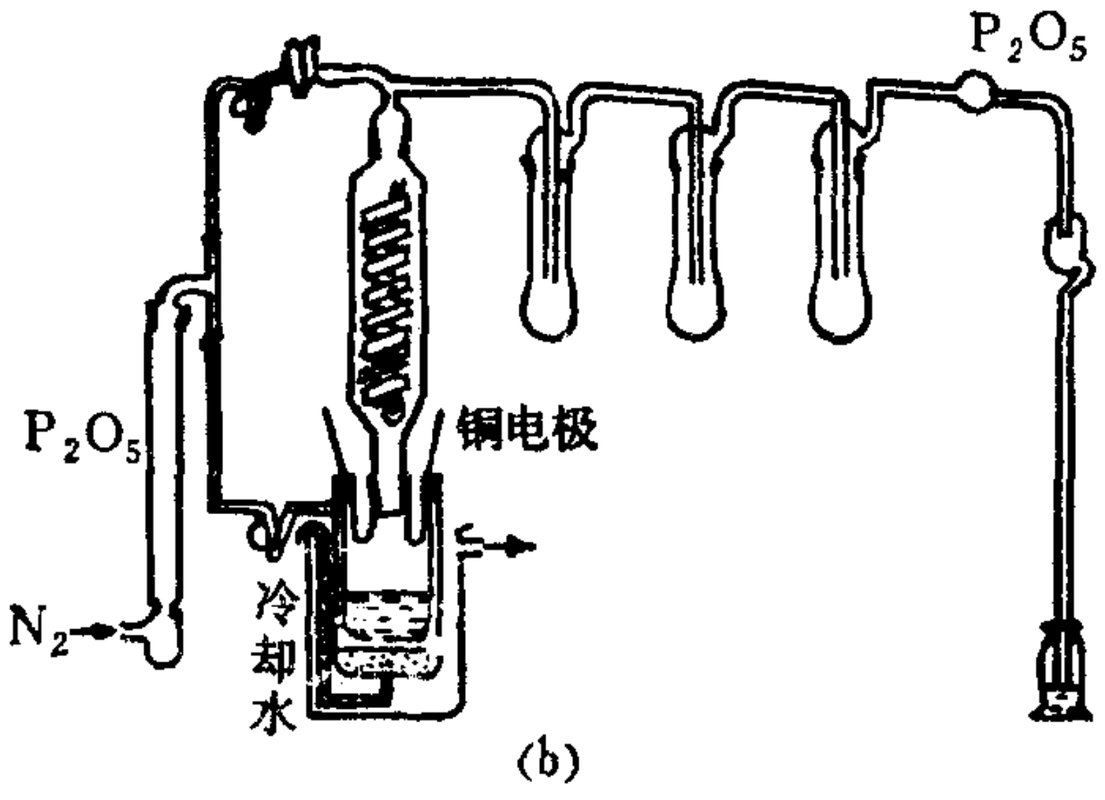


图 2-29　利用电火花制备硅的高级氯化物的装置

（b）反应装置〔(a)中 F部分的详图〕

性质　n＝5以下的氯化物是无色透明的液体，但n＝6是白色固体。所有氯化物均极易水解，遇空气中湿气就发烟。沸点：Si_2Cl_6为147℃、Si_3Cl_8为216℃、Si_4Cl_{10}为150℃（15毫米汞柱）、Si_5Cl_{12}为190℃（15毫米汞柱）。Si_6Cl_{14}在真空中于200℃升华。Si_2Cl_6及Si_3Cl_8的蒸气压与温度的关系可参阅文献[116]。

再者，关于Si_6Cl_{14}以上的高级氯化物可参阅文献[117]。

【118】 **三氯甲硅烷**（trichlorosilane）　$SiHCl_3$＝135.45

三氯甲硅烷也称硅氯仿（silicochloroform）。

制法[118]　可用图2-30所示的装置，将硅（97%）填充到石英反应管中，边通干燥氯化氢，边反应。接受器用冷冻剂冷却。往氯化钠中加入浓硫酸发生氯化氢。反应前，将炉加热，通入干燥氢气使系统干燥，接着加热到300℃，送入氯化氢使其反应。蒸馏反应产物，首先蒸出的是溶解的氯化氢，接着蒸出产物。残余组分为四氯化硅。如有

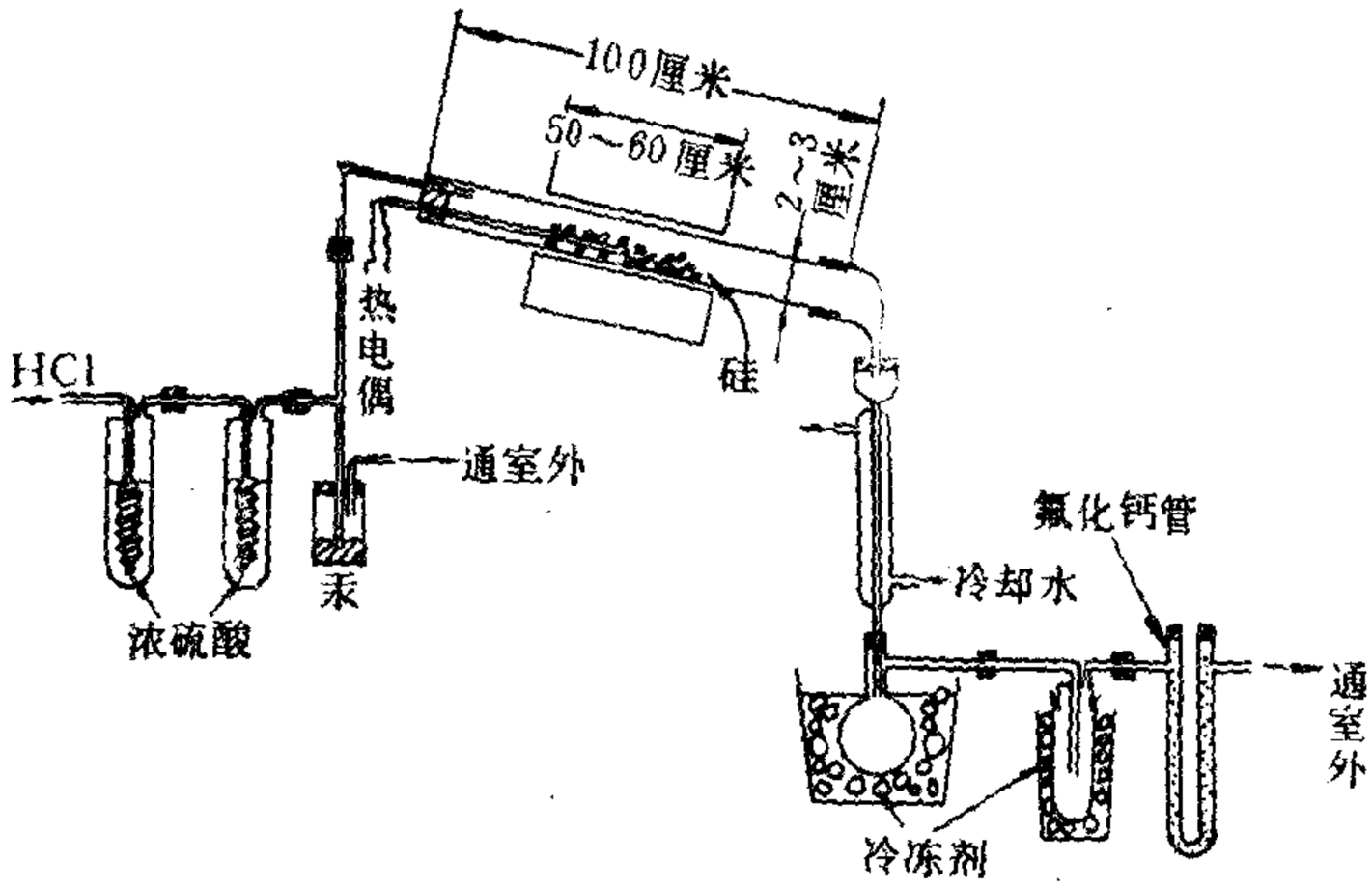


图 2-30　三氯甲硅烷的制备装置

必要，可再次蒸馏进行提纯。

性质　三氯甲硅烷是一种无色而能唰唰作响的可燃性气体。遇水及湿气即水解。熔点－126.4～－126.6℃，沸点31.8℃。可与格利雅试剂反应生成$H_xSiX_{4-x-y}R_y$。

【119】 **四溴化硅**（silicon tetrabromide）　$SiBr_4$=347.70

制法[119]　可用与制备三氯甲硅烷相同的装置，在600℃使溴蒸气与硅反应而制得。将硅装在反应管内，用除氧并充分干燥的氮气对系统进行置换，然后加热至600℃。将已提纯并干燥的氮气通入加热到50℃的溴中，为溴蒸气所饱和，然后送入反应管内与硅进行反应。如对产物进行分馏提纯，即可得到无色液体。此时，如属必要，可加汞进行提纯。

溴化银（或溴化铜）与硅反应也能制得[120]。反应是将混合物在真空中加热到650℃进行的。

性质　四溴化硅为无色透明的液体，易水解，在空气中发烟。与四氯化硅不同，能与金属钾激烈反应。熔点5.2℃，沸点152.8℃。比重2.814（20℃）。

【120】 **三溴甲硅烷**（tribromosilane）　$SiHBr_3$=268.81

制法[121]　若使溴化氢在360～400℃直接与硅反应，即生成二、

三、四溴甲硅烷。将此进行分馏提纯，就能得到所要的产物。

性质 三溴甲硅烷为无色液体。熔点－73±1℃，沸点111.8℃。比重2.7(17℃)。

【121】 **四碘化硅** (Silicon tetraiodide) SiI_4=535.70

制法1[122] 用硅和碘制备

$$Si + 2I_2 \longrightarrow SiI_4$$

可用如图2-31所示的装置，预先将干燥的氩气通入系统内。将装有碘的烧瓶加热到碘的沸点温度183℃，将装有粒状硅的反应管 加 热

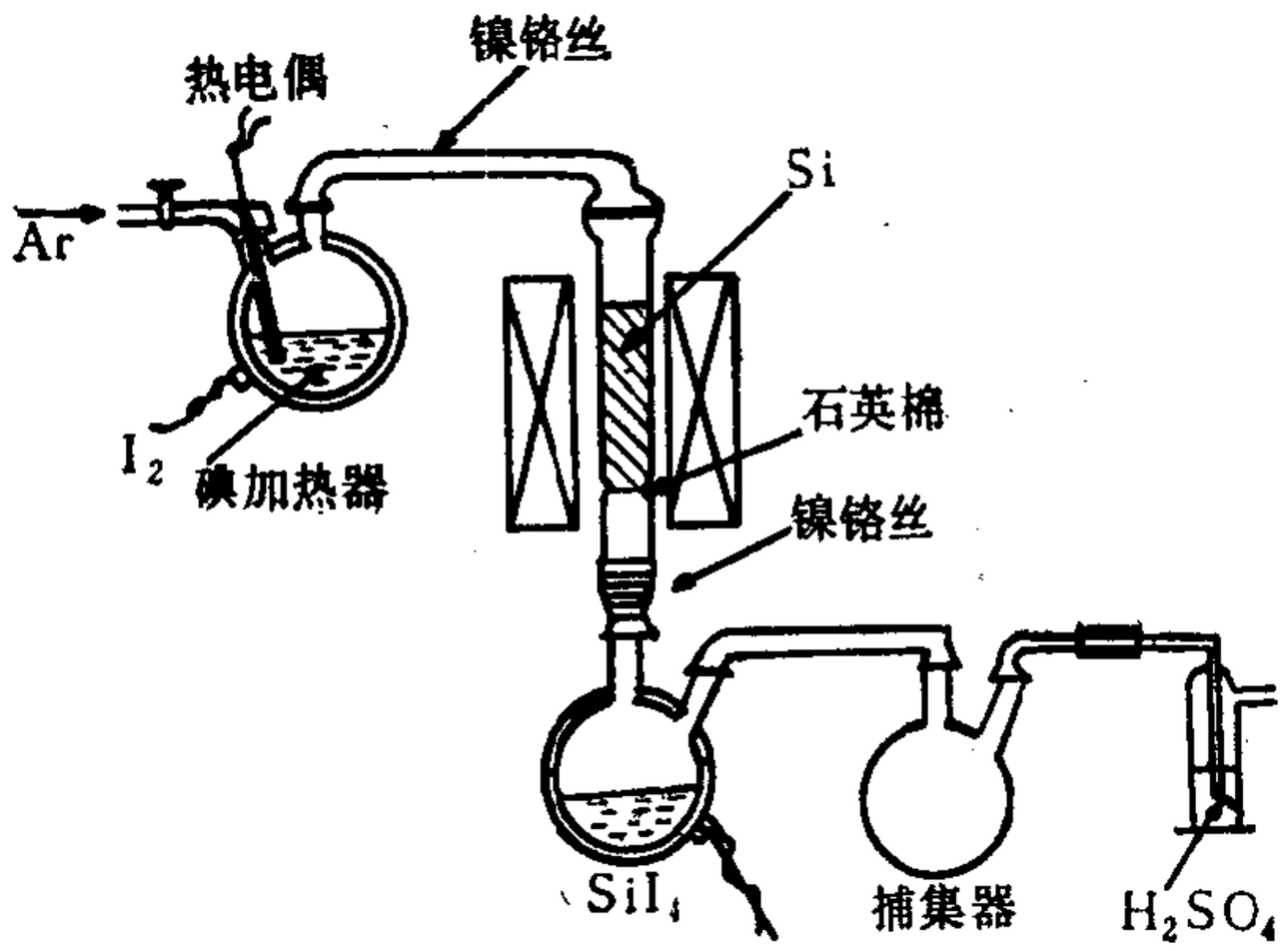


图 2-31 四碘化硅的制备装置

到750～850℃。收率几乎为100%。当反应进行时，由于 硅 的消耗而使碘利用率降低，这时可以停止反应，装满硅，再进行反应。

制法2[120] 用硅和碘化银（或碘化铜）制备

$$Si + 4AgI \longrightarrow SiI_4 + 4Ag$$

将硅及碘化银的混合物在真空中加热 到 800～900℃（在700℃以下几乎不起反应)。收集生成的碘化硅气体。

性质 四碘化硅与溶于二硫化碳的水反应，可分解为原硅酸盐及碘化氢。与乙醇反应除生成硅酸外，还有碘乙烷及碘化氢。四碘化硅熔点120.5℃，沸点287.5℃。

【122】 二氯化锗 (germanium dichloride)

$GeCl_2 = 143.50$

制法[123] 用四氯化锗和金属锗制备。

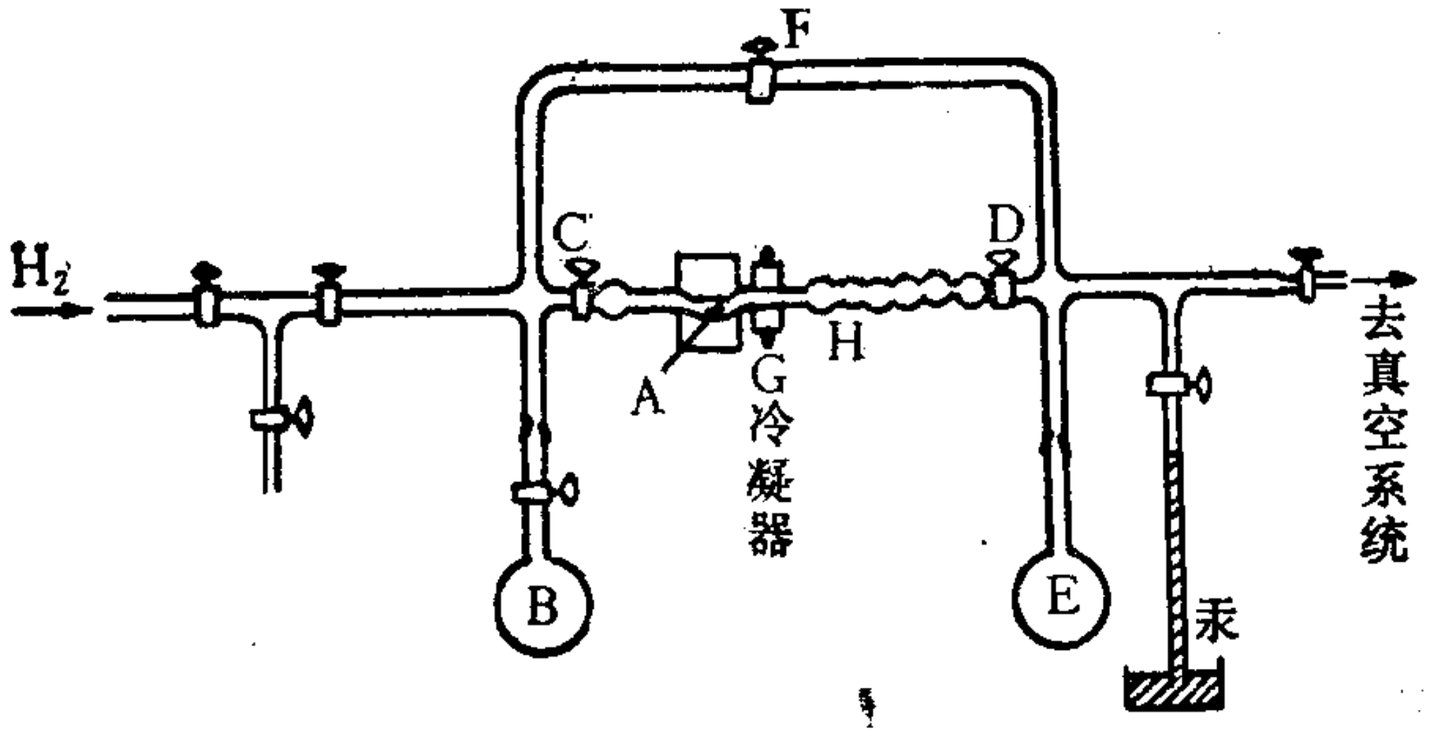


图 2-32 二氯化锗的制备装置

用图2-32所示的派热克斯玻璃装置进行合成。在A中装入锗粉，尽可能在低温下与氢反应，反应后充分冷却。在B中放入提纯的四氯化锗，用冷冻剂（液氮或干冰-丙酮)冷却。将系统内抽成真空，关闭所有的旋塞，并将A加热到300℃。然后打开旋塞C、D，使冷冻剂从B移到E（F依然关闭)，B中的四氯化锗变成蒸气通过A流入E。在350℃左右开始反应，经过小型冷凝器G，在H部分中粘附着白色固体（二氯化锗)。将A的温度保持在430℃使反应继续进行，当B中的液体全部转移到E以后，关闭旋塞C、D，打开旋塞F，使冷冻剂从E转移到B（未反应的四氯化锗从E转移到B)。反复这些操作,直到在H中完全附满白色固体为止。

性质 二氯化锗为浅黄色固体。在450℃以上可引起歧化，而转变为锗及四氯化锗。不溶于四氯化锗以外的溶剂。遇水而水解并生成氢氯化锗，易被除空气外的氧化剂所氧化。

【123】 四氯化锗 (germanium tetrachloride)

$GeCl_4 = 214.40$

在四氯化锗的制法中有湿法及干法。湿法是用二氧化锗及盐酸制备，但这种方法，也同时生成水，所以沸点不固定，因而不能精密地分馏，这是困难之处。干法是因为使金属锗和氯直接反应，所以较

便利。

制法1[124] 湿法

$$GeO_2 + 4HCl \rightleftharpoons GeCl_4 + 2H_2O$$

制备时可用图2-33所示的装置。将二氧化锗放入烧瓶中，从滴液漏斗滴加浓硫酸。用水浴加热烧瓶，就能得到四氯化锗。所制得的四氯化锗为挥发性液体，所以将冷却至约0℃的氯化钙水溶液通入回流冷凝器进行冷却。

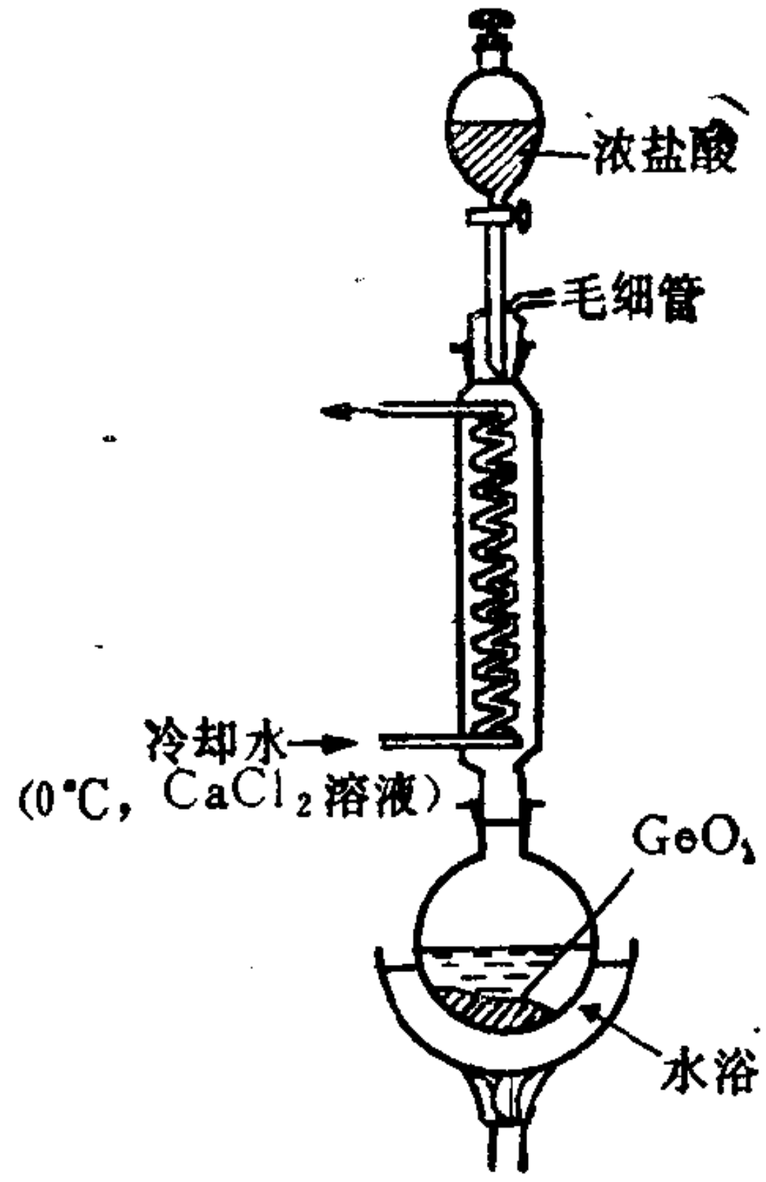


图 2-33 四氯化锗的制备装置

制法2[125] 干法

将金属锗加热至500～600℃，通入干燥❶氯气，就可制得四氯化锗。

性质 四氯化锗为无色液体。熔点－49.5℃，沸点83.1℃。比重1.879 (20℃)。遇水即水解。

【124】 **二碘化锗** (germanium diiodide) $GeI_2=326.40$

制法1[126] 用一硫化锗制备

将10克一硫化锗粉碎，放入250毫升锥形烧瓶中，同时加入过量200%（约80毫升）的浓氢碘酸（57%，比重1.7)。烧瓶口用玻璃棉堵塞，在水蒸汽浴上加热至100℃，并不断摇动，使其反应。开始时，激烈产生硫化氢，约20分钟恢复正常。其后，在古氏过滤器中装入玻璃棉，趁热过滤，徐徐冷却滤液，就可生成有光泽的黄棕色二碘化锗片状结晶。如冷却速度过快，或冷却到10℃以下时，就成为凝乳状三碘锗烷$GeHI_3$，必须注意。万一生成三碘锗烷以后，应再加热后过滤，仔细地缓缓冷却。俟结晶完全析出以后（约30分钟)，用玻璃过滤器过滤，收集结晶，含有硫化锗的滤液重新倒入原来的锥形瓶中。将

---

❶ 原文是加热，有误。——译注

此操作过程反复3～4次，大部分硫化物就可变为碘化物。因为其中含有少量四碘化锗，将结晶夹在滤纸间挤压以除去水分，在真空中加热至100℃，使四碘化锗升华除去。所得到的二碘化锗放在密封管中保存。

制法2[127] 用四碘化锗制备

$$GeI_4 + H_2O + HPH_2O_2 \longrightarrow GeI_2 + H_2PHO_3 + 2HI$$

把20克四碘化锗装入250毫升三口烧瓶中，在三个口上分别安装回流冷凝器、搅拌器、玻璃塞。投入10毫升浓氢碘酸（57%）及20毫升水，用搅拌器搅拌。再加入7.6毫升50%次膦酸，将烧瓶加塞。将该混合物在回流下煮沸。在短时间内，红色四碘化锗结晶就转变为二碘化锗的黄色片状结晶，用稀氢碘酸洗涤二碘化锗结晶，将结晶放到阿布德哈登（Abderhalden）干燥器中的五氧化二磷上面，抽真空，在甲苯沸点110℃进行干燥。

性质 二碘化锗为具有黄棕色光泽的六方晶系片状结晶。遇湿空气即水解，但在干燥空气中稳定。在氨溶液中就生成亚胺锗。二碘化锗稍溶于冷的氢碘酸，如加热，就非常易溶，所以能够重结晶。二碘化锗可用作有机锗化物的合成原料[128]。比重5.37。在真空中于 240℃升华。

【125】 **四碘化锗**（germanium tetraiodide） $GeI_4 = 580.21$

制法[129] 用图 2-34所示的装置，使金属锗与碘直接反应可制得四碘化锗。以二氧化碳为载体，使碘通过金属锗粉上方。反应从200℃左右开始，在约560℃时反应激烈。

性质 四碘化锗为橙红色结晶，熔点145～146℃，一溶解就成为

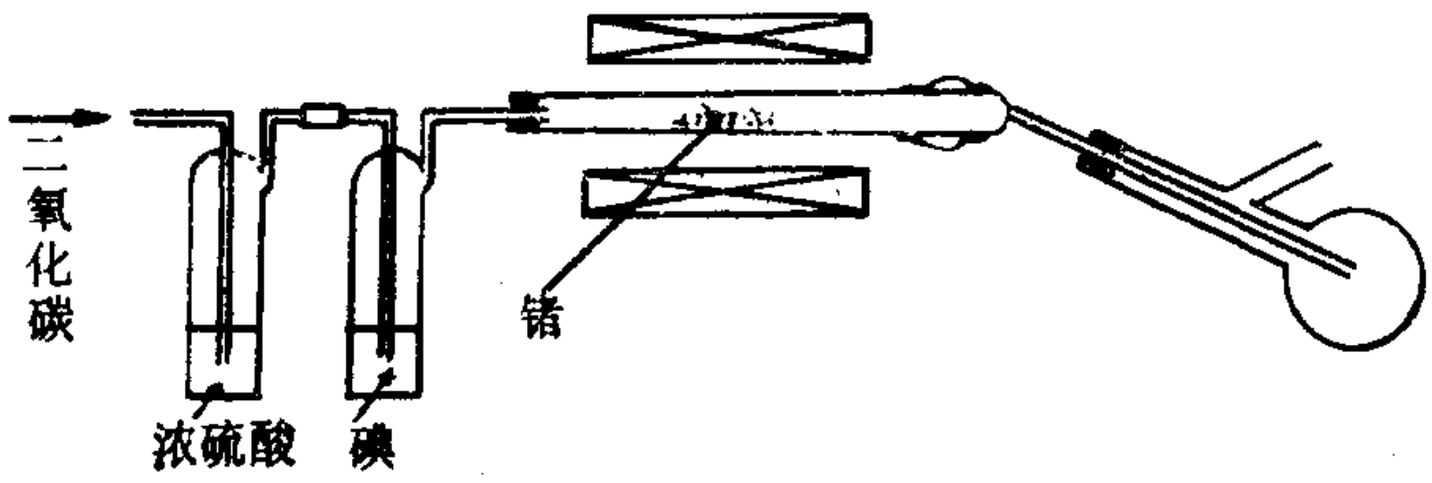


图 2-34 四碘化锗的制备装置

宝石红色液体。在300℃以上沸腾。比重4.322。

【126】 **三氟化硼** (boron trifluoride)　$BF_3=67.81$

市售有装入钢瓶的压缩气体，装填量在一公斤以下，可供实验用。其品位含$BF_3$99.8%以上、空气在0.2%以下，是含有极微量SO_2、SO_3的高纯品。

制法[130]　$6NaBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 8BF_3 + 6NaHSO_4 + 3H_2O$

将300克四氟硼酸钠及50克三氧化二硼粉末在铁制乳钵中研磨成均匀的粉末装到1升圆底烧瓶中，加入300毫升硫酸（为了提高收率，最好使用150毫升浓硫酸与150毫升10%发烟硫酸的混合物），充分振荡，使之混合。在圆底烧瓶口上安装一个长30～50厘米的李比希（Liebig）直管冷凝器，在冷凝器上端连接一个装有大颗粒三氧化二硼干燥管。连接最好用磨口玻璃，但是，由于对玻璃稍有侵蚀性，所以在连接处也可用橡皮塞及聚乙烯管。从干燥管出来的气体进入用液氮冷却的捕集器。在捕集器中由于三氟化硼气体的凝固，妨碍了气体的流通，因此常常需要留心将捕集器提上来，将凝固物熔融。当加热烧瓶时，因为发泡，所以最初可用小火焰接近液面一部分一部分地局部加热，俟发泡现象减弱到一定程度以后，再对烧瓶整体加热。这一反应在180℃时可以顺利地进行，约需3小时，不再发生气体。三氟化硼的收率为80～90%。如需要纯品时，可从上述捕集器移到另一捕集器进行蒸馏提纯。

性质[131]　三氟化硼为无色、有刺激性臭味的气体，在大气中产生白烟。熔点－127.1℃，沸点－100.3℃。密度：固体1.87克/厘米^3(130℃)；液体1.76克/厘米^3（－100℃)；气体0.003克/厘米^3(20℃)。气体对空气的比重为2.37（15℃)。临界温度－12.3℃,临界压力49.2个大气压。分子结构为以硼原子为中心，组成平面正三角形，B-F间的距离约为1.3Å。

【127】 **三氯化硼** (boron trichloride)　$BCl_3=117.17$

制法1[132]　用三氟化硼制备

$$BF_3 + AlCl_3 \longrightarrow AlF_3 + BCl_3$$

可以使用图 2-35 所示的装置。 1 升圆底烧瓶用一根直径约 30 毫米、长25厘米的玻璃管与 500 毫升蒸馏烧瓶的底熔接在一起。三氟化硼的进料管通过软木塞插到蒸馏烧瓶之中，进一步延伸到大烧瓶的中央。500 毫升 烧瓶是为避免大量三氯化铝与三氯化硼一起升华，起着冷凝器的作用。蒸馏烧瓶上带有支管，并与U形管连接，U形管用干冰-甲醇冷却，在U形管的顶端装有干燥管。

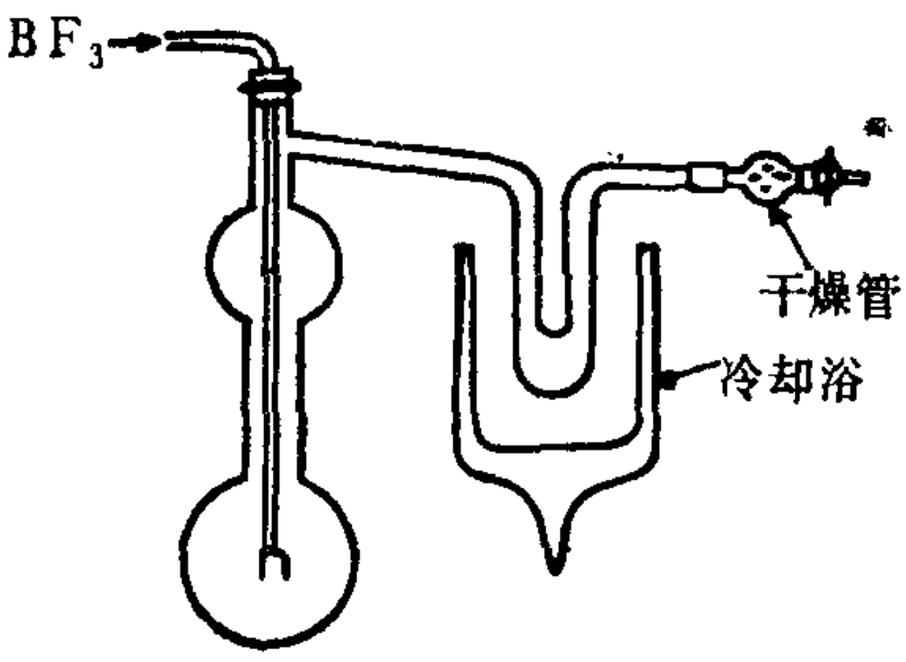


图 2-35　三氯化硼的制备装置

在反应烧瓶中装入67克无水三氯化铝（0.5克分子）。将 BF_3发生装置通过硫酸洗气瓶与反应烧瓶连接起来。发生装置必须是足以发生132克（2 摩尔）BF_3的才行。BF_3的流速大约为30分钟通过 2 摩尔的气体。在装置内通入 BF_3将空气逐出以后，用小火焰慢慢地加热装有三氯化铝的反应烧瓶。当温度上升时，反应立即开始。只有发生反应时，才继续加热，再用两个燃烧器强烈加热两个烧瓶，从反应混合物分离出产物。直到三氯化硼全部蒸馏出来为止，继续通入三氟化硼。分离出生成的三氯化硼后，加热时，则三氟化铝就成为白色粉末，从烧瓶器壁上剥落下来。三氯化硼集聚在U形管中，反应结束以后，将U形管取下密封。提纯时，可用蒸馏塔进行蒸馏。得量为 47 克(80%)。

制法2[132]　用KBF_4制备

$$KBF_4 + AlCl_3 \longrightarrow BCl_3 + KF + AlF_3$$

可用制法 1 的装置，用KBF_4代替BF_3也能合成。可以用 133克无水三氯化铝（1 摩尔）及62克KBF_4（0.5摩尔），用油浴加热 4 小时，缓缓地使温度从150℃上升至175℃。生成的三氯化硼用液氮冷凝，再进行蒸馏。得量为30克（对KBF_4而言，收率为52%）。

性质　三氯化硼为无色的液体。折射率高。膨胀率大。熔点

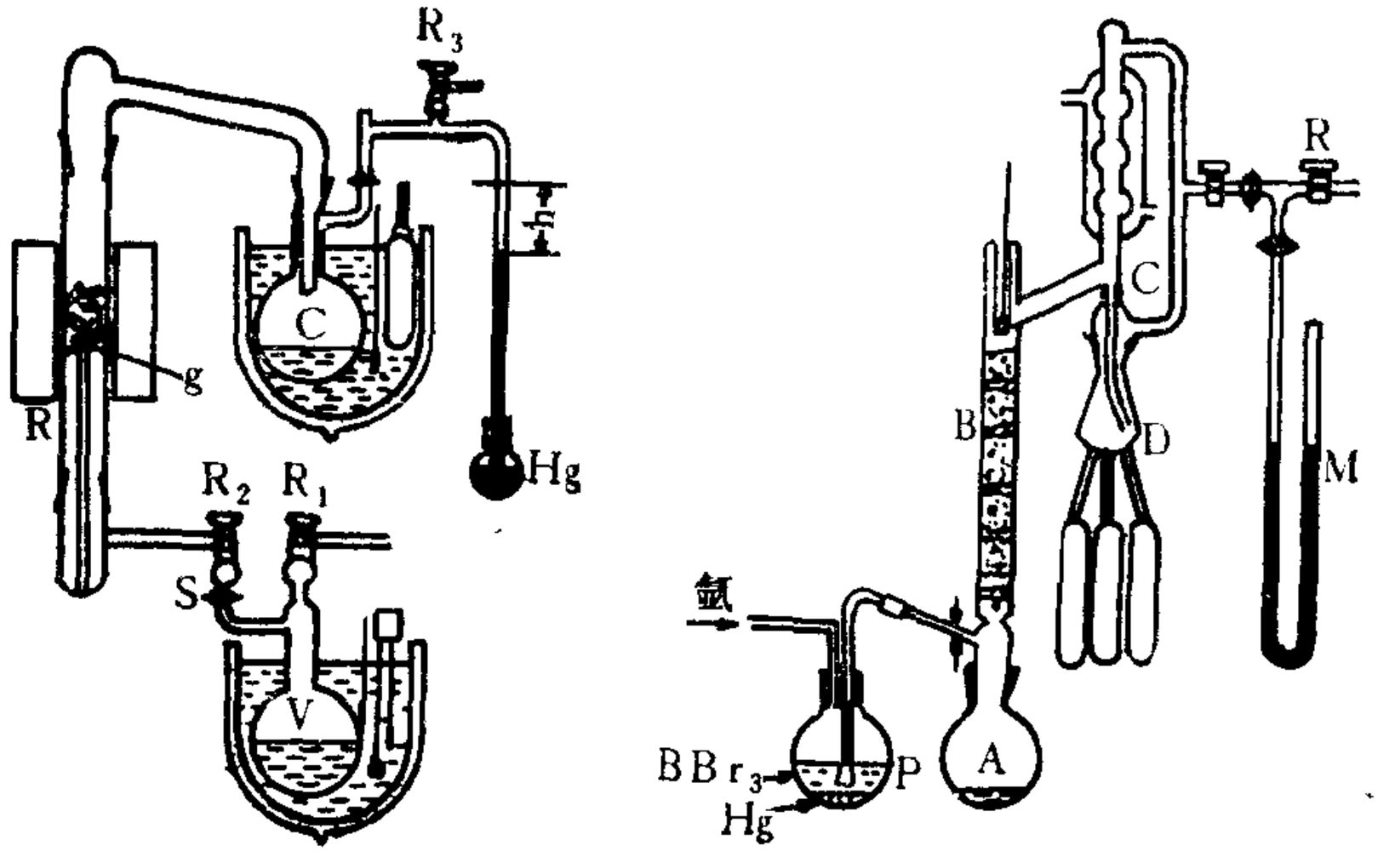
-107℃。沸点12.5℃❶。比重1.434（0℃）。遇空气中的湿气❷很容易水解。

【128】 **三溴化硼**（boron tribromide） $BBr_3=250.52$

制法[C132]　用三氟化硼制备

$$AlBr_3 + BF_3 \longrightarrow AlF_3 + BBr_3$$

使用与三氯化硼的合成法相同的装置，所用原料为 133.5克$AlBr_3$（0.5克分子）（参看〔127〕）。在 BF_3 的气流中平稳地加热 $AlBr_3$，烧瓶中物料很快固化。在通入 BF_3气流的条件下强烈加热，使生成的三溴化硼全部在U形管蒸馏冷凝下来。产物中夹杂着少量溴，与汞一起振荡可以很容易除去。如要降低夹杂的溴含量，最好在原来的 $AlBr_3$ 中加入铝粒。得量 87.7 克（70%）。这样制得的产品几乎对所有用途都具有满足要求的纯度，如再提纯，可以再蒸馏。和三氯化硼场合相同，用62克（0.5摩尔）的KBF_4、267克$AlBr_3$（1 摩尔）使其反应也可以。此时得量约37.6克（30%）。



(a) 合成装置　　(b) 精制装置

图 2-36　三溴化硼的制备装置

---

❶ 原文为125℃有误。——译注

❷ 原文为温度有误。——译注

制法2[133] 用硼和溴制备

$$2B + 3Br_2 \longrightarrow 2BBr_3$$

可用如图 2-36（a）所示的装置。反应器R为石英管、内径 4.5 厘米、长90厘米。在管中心装有用石英棒（或管）支撑的筛板 g。反应器用电炉加热。溴蒸发容器V及生成物的冷凝装置C可用 1 升圆底烧瓶。所有的旋塞均涂有氟化润滑脂。将 120 克市售的无定形硼制成直径约17毫米、厚 10 毫米的片剂，放在筛板 g 上。关闭旋塞 R_2，将已加入的硼加热到700～750℃，打开旋塞R_3进行真空抽气。将液氮冷却的捕集器置于 R_3与泵之间。抽气 12 小时之后。可将痕量的空气及水蒸汽从反应器中除掉。把1280克溴（8 摩尔）在减压的条件下装入蒸发容器V，进行减压蒸馏。用玻璃球阀 S 使 V 与反应器R隔断❶。

蒸馏之后，装有溴的容器利用球阀 S 和反应器 接通。关 闭 旋 塞 R_2。溴冷却到－40℃（乙醇浴），利用旋塞 R_1抽真空。抽成真空后，关闭 R_1，冷凝装置C冷却至 －40℃。将蒸发容器V加热到 25℃。溴蒸气从旋塞 R_2 进入反应器。溴的加入速度调节到 使在C中所冷凝的产物为无色为止。当溴的加入速度调节适当后，关闭 R_3（Br_2可与汞迅速作用）。反应系统内的压力升至 100 毫米汞柱以上时，经常从 R_3 排气。用这种装置在40小时内可制得 1300克BBr_3。未反应的硼洗涤、干燥后可再使用。收率约为90%。

粗制 BBr_3 为浅黄色，这是由于溴的原因。反应结束后，在 烧瓶C中加入数毫升汞，可使颜色消退。置于汞上在室温下放置10分钟以后，将 BBr_3 装入如图 2-36（b）所示的预先干燥过的蒸馏装置中。装置用氩气加压，将容器 P 内的 BBr_3 通过细小的多孔性烧结物 转移到A中，转移完毕，立即按图中标有××处切断密封。接着在 280 毫米汞柱、60℃蒸馏BBr_3。蒸馏塔 B为 2×60厘米，里面装满玻璃球。提纯的BBr_3凝集在安瓿（直径 3.6 厘米、高 20 厘米）中，安瓿与连接器D连接。安瓿装满以后，立即切断密封。可制得完全无色的液体 BBr_3。

---

❶ 处理溴时，经常用通风橱。处理大量溴时是有危险的，准备好5%$Na_2S_2O_3$水溶液，并避免洒落及接触身体。应经常带上眼镜。

性质 三溴化硼为无色液体。熔点 -46℃，沸点90.8℃。比重2.650 (0℃)。遇湿气很容易水解。

【129】 高氯酰氟 (perchloryl fluoride) ClO_3F=102.45

制法[134] 用高氯酸钾及一氟硫酸制备

$$KClO_4 + HSO_3F \longrightarrow ClO_3F + KHSO_4$$

将10克高氯酸钾溶于100克一氟硫酸中，然后装入250毫升烧瓶中，烧瓶上安装有搅拌器、回流冷凝器、温度计。在慢慢搅拌下升温，在50℃左右开始产生高氯酰氟气体，达到85℃时，反应就激烈进行。使所产生的气体通入10%氢氧化钠水溶液上面，该氢氧化钠水溶液含5%的硫代硫酸钠，再在另一相同的溶液中使其鼓泡。进一步通入固体氢氧化钠上面进行干燥，然后用液氮冷却的捕集器捕集。最后用干燥的氮气将生成物逐出系统之外。收率约为67%，可制取5克高氯酰氟，所含杂质为1%的空气及0.4%的二氧化碳。还有一些其它方法，如：用镍为阳极电解高氯酸钠的无水氟化氢溶液的方法[135]、用单质氟使氯酸钾氟化的方法[135]，但收率低，与上述方法相比，实验很难进行。最后的提纯是依次通过上述的硫代硫酸钠和氢氧化钠的混合水溶液、氢氧化钾、五氧化二磷，反复进行这种操作就可达到精制。

性质 高氯酰氟为无色而具有特殊臭味的气体。稍有毒性、熔点 -146±2℃，沸点 -47.5±0.5℃。比重1.84 (-79℃)。对热相当稳定，即使加热到接近玻璃的软化点也不会爆炸。作为绝缘材料，其击穿电压比SF_6还要高，除非作高压电气系统的绝缘气体之外，还可用作氧化剂。

【130】 亚硫酰二氯 (sulfinyl chloride) $SOCl_2$=118.97

俗名称为氯化亚硫酰 (thionyl chloride) 日本工业标准 JIS K 8148规定，75～80℃馏分的重量应在95%以上 (特级)，或在90%以上 (一级)。这种产品的制法有两种：二氧化硫作用于五氯化磷的方法[136][137]，及三氧化硫作用于二氯化硫的方法[136][137]。

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$

$$SO_3 + SCl_2 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2$$

制法[136] 在充分干燥的250毫升双口圆底烧瓶中装入100克五氯

化磷。烧瓶的第一个口安装回流冷凝器，第二个口插入直达烧瓶底的进气管。从这个进气管送入预先用浓硫酸洗涤干燥的二氧化硫气体。随着反应的进行而放热，致使五氯化磷熔融。不时摇动烧瓶，经2～3小时反应，五氯化磷就完全熔融。将此反应物进行蒸馏，在77～79℃时，就可蒸馏出亚硫酰二氯，但因副产品磷酰三氯 $POCl_3$ 的沸点为108℃，于是残留下来。得量为30克，收率为50%。

性质 亚硫酰二氯为无色或浅黄色发烟性液体，有刺激性臭味。熔点－104.5℃，沸点76～78℃。比重1.676（0℃），1.638（20℃）。加水时水解转变为二氧化硫及氯化氢。可与苯、三氯甲烷、四氯化碳混合。

【131】 **硫酰二氯** (sulfonyl chloride) $SO_2Cl_2=134.96$

俗名为二氯化硫酰 (sulfryl chloride)。制法有：以樟脑或活性炭为催化剂，使二氧化硫气体与氯气反应的方法[138][139]；以及氯磺酸热分解的方法[138]。

制法[138] $SO_2+Cl_2\longrightarrow SO_2Cl_2$

二氧化硫气体及氯气分别通过浓硫酸进行干燥，调节两种气体，以相同的流量混合。将混合气体送到填充有活性炭的玻璃直管的上部，玻璃直管接在容量为1升的三角烧瓶的上部。此玻璃直管有水冷夹套，活性炭敷在玻璃棉上。以活性炭为催化剂，使二氧化硫与氯气反应，硫酰二氯流到下面的三角烧瓶中。这个烧瓶上带有支管，支管顶端装有氯化钙管。收率在95%以上。

性质 硫酰二氯为无色、有强烈刺激性臭味的液体，长时间放置就分解为二氧化硫及氯，所以带有黄色。熔点－54.1℃，沸点69.2℃。比重1.7045（0℃），1.6674（20℃）。与水慢慢反应生成硫酸及氯化氢。与冰水接触就产生乍一看象樟脑一样的结晶 $SO_2Cl_2\cdot 15H_2O$。可与苯、甲苯、乙醚、冰醋酸混合。也曾被人当作非水溶剂予以研究[140]，已知其本身可作如下的离解：

$$SO_2Cl_2\longrightarrow SO_2Cl^+ + Cl^-$$

【132】 **亚硒酰二氯** (seleninyl chloride) $SeOCl_2=165.87$

如下述反应式所示，用二氧化硒SeO_2及氯化氢制得二氧化硒。氯

化氢$SeO_2 \cdot 2HCl$，再用硫酸将$SeO_2 \cdot 2HCl$脱水进行合成。

$$SeO_2 + 2HCl \longrightarrow SeO_2 \cdot 2HCl$$

$$SeO_2 \cdot 2HCl + H_2SO_4 \longrightarrow SeOCl_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

日本工业标准对$SeOCl_2$并无规定，但可买到市售品$SeOCl_2$。

制法[141][142] 在已知重量的烧瓶(150毫升) 中，装入50克SeO_2，在摇动下通入用浓硫酸干燥过的氯化氢气体HCl，即生成液状$SeO_2 \cdot 2HCl$。因为HCl与SeO_2的反应很激烈，所以最好在HCl的干燥塔与反应烧瓶之间安装一个作为安全缓冲器的空瓶（500毫升)。通入氯化氢直到增加的重量达到要求之后，在摇动下加入10毫升浓硫酸，然后在50℃静置10分钟。一部分脱水的$SeO_2 \cdot 2HCl$沉降到下层以后，用分液漏斗分出下层。向其中再加入 5 毫升浓硫酸进行加热，反复上述操作，直到$SeOCl_2$和硫酸不形成乳浊液为止，通入氯气使二氯化硒氯化为四氯化硒，直到所得到的樱桃红色生成物转变为浅黄色为止，然后用抽气泵进行二次真空蒸馏，捕集熔点为10.7～10.9℃的馏分。装入安瓿中保存。得量约50克，收率为68%。

性质 纯亚硒酰二氯为吸湿性非常强的浅黄色液体，在空气中发烟。水解后生成亚硒酸及氯化氢。熔点 10.8℃，沸点 179℃。比重 2.44 (22℃)。可与四氯化碳、三氯甲烷、苯、甲苯完全混合。亚硒酰氯有毒。

【133】 亚硝酰氯 (nitrosyl chloride) $NOCl = 65.46$

制法1[143] $KCl + 2NO_2 \longrightarrow KNO_3 + NOCl$

将 5 克氯化钾在 300℃ 干燥 3 小时，用乳钵研成粉末，再将粉末装入50毫升玻璃容器内，玻璃容器装有接头及抽真空用活塞。将容器减压，在减压下通入0.002摩尔二氧化氮。反应用 12～36 分钟可以完成。反应引起特有的红棕色消失接着出现浅黄色亚硝酰氯。可以直接从反应器中使用生成物。得量几乎是按化学计量的。

制法2[144] $2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$

将一氧化氮和氯的混合气通到40～50℃的活性氧化铝催化剂上，将生成的亚硝酰氯导入置于干冰-丙酮内的捕集器中，使其冷凝。因为在该冷凝液中含有过剩的氯，可利用分馏进行除氯提纯。这种方法

可以迅速制得质量优良的产品。

性质 亚硝酰氯为黄红色气体，在－55℃时冷凝而成为黄红色液体，在－61.5℃以下就成为黄血色的结晶。液体亚硝酰氯明显地侵蚀皮肤。

【134】 **硝酰氯** (nitroyl chloride) $NO_2Cl=81.46$

硝酰氯也称氯化硝酰 (nitryl chloride)。

制法[145] $HSO_3Cl + HNO_3 \longrightarrow NO_2Cl + H_2SO_4$

使用三个磨口连接的冷凝捕集器。第一个捕集器中装入 122 克氯磺酸，第二个捕集器中装入 69 克100%硝酸。第三个捕集器空着，与真空泵相连。第一、第二捕集器至少要冷却至－60℃，并进行五分钟减压。然后关闭第二与第三捕集器间的活塞，停止硝酸容器的冷却。稍过一会，硝酸馏出到第一个捕集器。所用冷却剂的水平应保持在氯磺酸的水平。硝酸立即在氯磺酸上冷凝下来。蒸馏完毕时，打开第三个捕集器的活塞。并且用液体空气冷却第三个捕集器。其它两个捕集器仍放在冷却浴中，徐徐加热至 －60℃ 以上。连续地发生硝酰氯气流，到第三个捕集器中冷凝，将第一个捕集器的冷却浴徐徐加热到－20℃。如果所使用的硝酸不完全是无水物，或混入氧化氮时，就会生成一些红色亚硝酰氯(特别是在反应结束时)。收率几乎是按化学计量的。

性质 硝酰氯为无色气体。熔点－149℃，沸点－15℃。比重1.46(－20℃)。在120℃分解。

【135】 **亚硝酰溴** (nitroyl bromide) $NOBr=109.91$

制法1[143] $KBr + 2NO_2 \longrightarrow KNO_3 + NOBr$

将 8 克溴化钾在 300℃ 干燥 3 小时后，用乳钵研磨成粉末，粉末装入50毫升玻璃容器中，玻璃容器上装有接头及抽真空用活塞。对容器进行减压，在减压下导入0.002摩尔二氧化氮。几乎在 30 分钟内反应就可完成。收率通常在90%以上。亚硝酰溴在室温下由于可逆反应有7%左右分解。

制法2[145] $2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$

在80克溴中加入干燥的一氧化氮，冷却至 0℃。在通入气体的过

程中，将装溴的烧瓶放入冷冻剂中，缓缓冷却到－10℃。完全被一氧化氮所饱和的液体，较最初重28克。徐徐加热反应混合物时，亚硝酰溴就可在24℃时馏出，将馏出物装入已冷却的安瓿中。

性质 亚硝酰溴为暗棕色液体，加热时就容易分解。沸点约为0℃。与水反应而分解。

【136】 磷酰三氟（phosphoryl fluoride） $POF_3=103.97$

已知的制法有：

（1）五氟化磷与五氧化二磷的反应；

$$P_2O_5+3PF_5\longrightarrow 5POF_3;$$

（2）三氟化磷与氧的混合气在铂催化剂上的反应；

（3）将磷酰三氯用氟化氢、金属氟化物进行氟化反应；

（4）无水氟化氢、氟等与五氧化二磷的反应等。

但实验室的制法，最好用下述方法。

制法[146] $POCl_3+3HF\longrightarrow POF_3+3HCl$

将气体氟化氢导入和三氟化磷(〔94〕)的场合相同的制备装置中，使其与磷酰三氯在65℃反应。此时添加有5%（重量）的五氯化锑作为催化剂。因为生成物（POF_3，HCl）凝聚在捕集器中，可反复蒸馏这些生成物。收率在90%以上（以$POCl_3$计）。生成物可贮存在玻璃容器或铁制容器中。

性质[147] 磷酰三氟为无色、有刺激性的气体，在空气中稍稍发烟。熔点－39.4℃，沸点－39.7℃。临界温度73.3℃，临界压力41.8大气压。核磁共振（以H_3PO_4为基准物）化学位移为35.5ppm。

【137】 磷酰三氯（phosphoryl chloride） $POCl_3=153.33$

工业用及试剂用磷酰三氯，主要是将三氯化磷用纯氧氧化制造的；此外，也有利用五氯化磷与五氧化二磷的反应的方法；还有一些其它各种实验室的制法。纯氧在20～50℃时可与三氯化磷迅速反应。干燥空气作为氧化剂时，不甚有效。五氧化二磷与五氯化磷的反应，可以利用分散在三氯化磷中的五氧化二磷浆料的氯化来完成，但是，从开始就有必要避免五氧化二磷与五氯化磷的两固相反应，三氯化磷作为反应初期的溶剂，再者，所生成的磷酰三氯起着反应后期的溶剂

的作用。市售的试剂有特级品、一级品（JIS K 8211-61），具有颇高的纯度，一般情况下，可以直接使用，但含有微量硫、重金属、铁、砷等杂质。制取作为电子材料加工用的高纯品的方法[148]是：采用与三氯化磷相同的蒸馏装置（图2--21）；在常压下，在馏出温度为105～107℃时进行蒸馏，可除去98%以上的砷（As＜1ppm）。此外，除去硫时，在蒸馏烧瓶中加入铜粉，利用铜粉可除去微量硫（除去率为82～93%）。采用这种方法操作，可以制得纯度为99.9999%的纯品。

密封贮存在磨口玻璃瓶中。

性质 遇大量的水就水解，最终生成磷酸和盐酸，但水量少时，就生成四氯三氧化二磷$P_2O_3Cl_4$、一氯二氧化磷PO_2Cl及磷酸等。再经二氯磷酸HPO_2Cl_2等进一步水解为盐酸及磷酸。根据水解条件，可含有焦、三偏、四偏及其它长链缩合磷酸等[149]。磷酰氯为无色、有特殊臭味的液体，在空气中发烟。熔点1.25℃，沸点105.1℃。密度1.645克/毫升(25℃)。临界温度329℃。核磁共振化学位移(以H_3PO_4为基准物）2.2ppm。蒸气压为76毫米汞柱（40.5℃)、190毫米汞柱(63.6℃)、380毫米汞柱（82.9℃)。

【138】 四氯三氧化二磷 (diphosphorus tetrachloride trioxide)

$P_2Cl_4O_3=251.76$

在三氯化磷与二氧化氮的反应中[150]，除生成四氯三氧化二磷外，还同时生成其它氯氧化磷如$P_4O_4Cl_{10}$等。此外，还记载有简易的制法[151]。

制法[151] 将$POCl_3$和五氧化二磷的混合物（摩尔比为8:1）放入反应管在200℃加热48小时，将反应生成物移到浸入热水浴中的烧瓶中，用减压法（12毫米汞柱）蒸馏除去未反应的$POCl_3$，再在砂浴上于250℃、12毫米汞柱下蒸馏。将生成物在沸腾的水浴上进行减压反复蒸馏，就得到纯$P_2Cl_4O_3$。收率约为30%。

性质 $P_2Cl_4O_3$为无色液体。放在空气中就发烟（经过一些时间以后)，与水会发生激烈反应。在冷却（-30℃）的情况下，仔细使其与水反应就可生成二氯磷酸HPO_2Cl_2。$P_2Cl_4O_3$可溶于PCl_3、$POCl_3$、$SOCl_2$、苯及其它烃类、乙醚、硝基苯等。熔点-16.5℃，沸点47℃

(10^{-3}毫米汞柱)，90～92℃ (10～12毫米汞柱)。比重 1.82 (15℃)。

【139】 磷酰三溴 (phosphoryl bromide)　$POBr_3=286.69$

可用与磷酰三氯相同的方法制造，但在工业上有下述的方法：以三氯化铝为催化剂，在80℃左右温度下，往磷酰三氯中通入气体溴化氢的方法[152]；利用五氧化二磷及五溴化磷的反应的方法[153][154]。在实验室里用下述方法较合适。

制法[154]　$3PBr_3 + P_2O_5 \longrightarrow 5POBr_3$

在装有磨口回流冷凝器的圆底烧瓶中，加入五溴化磷及五氧化二磷的混合物（250 克 PBr_5/约 30 克 P_2O_5)，徐徐加热至150℃，五氧化二磷按化学计量较五溴化磷稍过量（五氧化二磷可使用新开瓶的试剂)，这时，一边注意将溴逐出，一边在 5 小时之内使反应结束。接着在熔融物中加入10克溴及相当量五氧化二磷，在150℃回流数小时。这是因为中间产物三溴化磷向五溴化磷氧化及向磷酰溴的转变需要时间。生成物在减压（12毫米汞柱）下进行真空蒸馏（在抽气过程中，通过氢氧化钠干燥管)。除去初馏分溴及所含的三溴化磷后，进行捕集。接受器用冰盐水冷却。得量为 200 克（收率以 PBr_5 作基准时为 75%)。

痕量三溴化磷在高真空下进行六次再蒸馏就可除去。因温度上升，变黄而分解。因此，不可用明火熔融，而应该用热水熔融。

性质[155]　磷酰三溴为无色片状结晶，在水中缓慢分解生成磷酸、溴化氢。可溶于乙醚。熔点55℃，沸点 191.7℃。比重 2.82。核磁共振化学位移（以H_3PO_4为基准物）为102.9ppm。

【140】 碳酰二氯 (carbonyl chloride)　$COCl_2=98.92$

通称为光气（phosgene)。也用作军用毒气，毒性强，有腐蚀性。在工业上，以活性炭为催化剂，一氧化碳和氯在 60～150℃ 反应，将生成的光气冷却至 -25～-30℃，使之液化，装入钢瓶在市场出售。

制法　$CCl_4 + SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow COCl_2 + 2HSO_3Cl$

把四氯化碳放入烧瓶中，使其沸腾，从上面滴入30%发烟硫酸，就生成光气，用冷凝器将其冷凝下来，但一般用市售品较为便利。

市售品所含杂质 CO_2、CO、空气、HCl、H_2O 等均约为 1%。有

以下各种提纯方法。

提纯方法1[156] 适用于少量的场合

首先从钢瓶中取出 $COCl_2$，用冷冻剂（冰盐水）使其冷凝。为除去挥发分，使冷凝物的约五分之一蒸发，将残留物在高真空下分馏，直至所有馏分都保持相同的蒸气压。纯光气气体的蒸气压为 556.5 毫米汞柱（0℃）。

提纯方法2 适用于大量、中等纯度的场合。

将碳酰氯用密闭的导气管送入烧瓶中，用冷冻剂（冰盐水）冷却液化。在烧瓶上装有以水冷却的球形回流冷凝器，冷凝器与亨普耳（Hempel）气体量管连接，量管中充满 7～8℃的水。量管再与用冷冻剂冷却的冷凝器相连，进一步与接受器相连。从烧瓶周围除去冷冻剂，使液体的大约五分之一蒸发后，将接受器冷却使$COCl_2$冷凝下来。杂质含量在0.4%以下。

性质 碳酰二氯为无色、有特殊臭味的剧毒性气体。熔点8.2℃，沸点－126℃。也能侵蚀用于活塞的润滑脂。难溶于冷水，遇热水即水解，转变为 CO_2及 HCl。易溶于苯、甲苯、冰醋酸、四氯化碳等。加热时分解为CO及Cl_2（503℃时 50%，800℃时 100%）。装入气体容器中在0℃下保存。

注意 本品剧毒。所有操作均应在通风橱中进行，应注意不得有丝毫泄漏。

【141】 硫代磷酰三氯（thiophosphoryl chloride）

$$PSCl_3 = 169.39$$

市售品硫代磷酰三氯是在催化剂（无水三氯化铝等）存在下，使三氯化磷与硫黄反应而制得的[157]。

$$PCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow AlCl_3 \cdot PCl_3$$

$$AlCl_3 \cdot PCl_3 + S \longrightarrow PSCl_3 + AlCl_3$$

制法1[158] 在圆底或锥形烧瓶上装有回流冷凝器，在回流冷凝器的上端设有氯化钙管防止吸潮。在烧瓶内装入 100 克三氯化磷及24克硫黄粉末，在蒸汽浴上加热至沸腾，再加入3～5克无水三氯化铝细粉。硫黄在激烈的沸腾中很容易溶解（这时气体可上升至冷凝器的上

部，因此必须经常对反应器进行冷却)。在接近反应结束时，烧瓶内液体呈现橙黄色至黑棕色。反应液冷却后，将生成物装入一个大的分液漏斗中，加入大量水，并进行振荡，使其达到尚不至激烈乳浊化的程度，就可浸取出未反应的三氯化铝及五氯化磷、膦酸、氯化氢等。这时，粗制品也被脱色。因为磷酰三氯沉降到下部，所以在分液以后，可用无水氯化钙干燥而后蒸馏❶。得量（最高）120克（97%），通常为80～90%。

制法2[159] 将250克硫黄装入反应器内，在油浴上（195℃）加热。使反应器内达到约160℃。在另一容器内装入500毫升三氯化磷，加热使其激烈沸腾，一边将此蒸气通向熔融的硫黄上，一边搅拌反应器内物料，就生成硫代磷酰三氯。将未反应的三氯化磷，用回流冷凝器返到三氯化磷容器内。约经6小时后，停止反应，对产物进行简单蒸馏，就可制得约250克纯的硫代磷酰三氯（118～122℃时的馏分)。未反应物均可再使用。

性质 硫代磷酰三氯为无色油状液体。在空气中发烟，有刺激性臭味（催泪性)。遇水、冷时反应缓慢，热时反应迅速，生成盐酸、硫化氢、磷酸。同氢氧化钠水溶液一起加热，生成硫代磷酸盐（Na_3PO_3S等)。可溶于二硫化碳。与醇类反应就生成酯〔$ROPSCl_2$〕、$(RO)_2PSCl$、$(RO)_3PS$〕。溶点（α-型）－40.8℃，(β-型）－36.2℃，沸点125℃。比重1.668。红外（P＝S）为750厘米$^{-1}$。

【142】 硫代磷酰三溴(thiophosphoryl bromide) $PSBr_3=302.75$

利用五硫化二磷与五溴化磷的反应可以制得硫代磷酰三溴[160]。

$$P_2S_5 + 3PBr_5 \longrightarrow 5PSBr_3$$

此外，在氮气流中，将三溴化磷同硫黄一起加热至130℃，也可制得[161]。

制法[160] 在容量为1升的三口烧瓶上装上橡皮塞，塞上插入分

---

❶ 作为原料的三氯化磷可用纯度高的（分馏区间小)，无水氯化铝可用活性大的，反应器最好用磨口连接方式。

液漏斗，同时考虑到压力的变化，再插入一根玻璃直管(管上端装一个弯成直角的五氧化二磷干燥管)。在烧瓶中装31克干燥红磷粉末，维持冷却，从分液漏斗缓缓地加入400克液溴。接着加入100克五氧化二磷，将瓶内块状物在水浴上加热2小时，然后，将烧瓶用直火激烈加热，使烧瓶内物料成为液态。冷却后，用磨口冷凝器在减压（约25毫米汞柱）下蒸馏，根据分馏可捕集沸点为120～130℃的馏分，粗产物的收率为80～85%（以红磷计）。

提纯方法 往粗产物中加入约两倍体积的蒸馏水及数滴10%溴化钾水溶液，在水浴上加热，使之全部液化。接着向此液体缓缓地通入压缩空气数分钟，然后用倾析法去掉大部分水，除去凝固的硫黄。可以看到硫代磷酰三溴形成一层黄色的结晶。除去微量水后，将生成物在表面皿上摊成薄层，在装有五氧化二磷的干燥器中进行干燥。万一产物带色严重时，必须再次反复用水处理。收率约为60%。

性质 硫代磷酰三溴为黄色、正八面体结晶。熔点37.8℃。比重2.85（17℃）。在约212～215℃时伴随发生某些分解，可以蒸馏。在25毫米汞柱、125～130℃时可在不分解的情况下蒸馏。易溶于乙醚二硫化碳、三氯化磷、三溴化磷、三氯甲烷。有水分存在时，也颇稳定。一水合硫代磷酰三溴$PSBr_3 \cdot H_2O$的熔点为35℃，比重为2.794(18℃)。这种水合物一达到其熔点就分解为构成它的各种组分，在二硫化碳中也显示出同样的结果。结晶水可用氯化钙除去，与三氟化锑升华物反应[162]，就生成气态的PSF_3及两种挥发性液体PSF_2Br、$PSFBr_2$。

【143】 **二氟氮化磷的三聚物**（trimeric phosphorus difluoride nitride）**及四聚物**(tetrameric phosphorus difluoride nitride)　$(PNF_2)_3=248.93$，$(PNF_2)_4=331.91$

二氟氮化磷的三聚物和四聚物可用二氯氮化磷的三聚物和四聚物同氟亚硫酸钾KSO_2F在120～150℃时进行反应而制得[163]。

$$(PNCl_2)_3 + 6KSO_2F \longrightarrow (PNF_2)_3 + 6KCl + 6SO_2$$

$$(PNCl_2)_4 + 8KSO_2F \longrightarrow (PNF_2)_4 + 8KCl + 8SO_2$$

其它各种方法也有报道[164]，但一般常用的方法是在乙腈或硝基苯中以氟化钠为氟化剂的制造方法。

制法[163][164] $(PNCl_2)_n + 2nNaF \longrightarrow (PNF_2)_n + 2nNaCl$

二氟氮化磷的三聚物 在2升三口烧瓶中装入330克干燥NaF（8克分子）及348克 $(PNCl_2)_3$（1摩尔），1200毫升干燥的乙腈（使用前与五氧化二磷一起振荡并精馏提纯），在烧瓶上装有搅拌器、温度计以及带有排气管的回流冷凝器，边搅拌边加热，使内部温度达到约80℃进行回流。反应时间1～1.5小时已足够。反应内物料在搅拌下，放置一昼夜。将300～500毫升二氟氮化磷-乙腈混合物用填充有玻璃球的蒸馏塔，以约100毫升/小时的速度进行蒸馏，即收集约50℃与乙腈沸点（81.6℃）之间的馏分。为除去乙腈，将馏出液在分液漏斗中用400毫升水洗涤2次。受水浸湿的产物不能就那么放置不动。须将粗二氟氮化磷的低聚物用61厘米旋流板精馏塔进行蒸馏，收集沸点为45～51℃的馏分。这种馏分在常压蒸馏时，测得的沸点为50～51℃。得量为200～220克（80～87%）。

二氟氮化磷的四聚物 在0.5升三口烧瓶中，将92.8克(0.2摩尔) $(PNCl_2)_4$ 溶于250毫升硝基苯中，在搅拌下向此溶液内加入75.5克干燥NaF（1.8摩尔）使其成为悬浮液，再加10滴水，边搅拌边加热。最初的放热反应从40～50℃开始，平静以后，将混合物在120～125℃加热回流18小时。将回流物冷却以后，在140毫米汞柱，40～50℃下，经蒸馏回收生成的氟化物。用常压蒸馏，可以观察到其沸点为89℃，生成物在蒸馏期间凝固。得量为43～48克（收率65～72%）。

性质 二氟氮化磷的三聚物在室温时为液体，但四聚物则为含有微量结晶的液体。三聚物在封闭的管内加热时，就开环聚合生成橡胶状物质。三聚物对水等的亲核反应不如四聚物反应性强。某些物性示于表2-4。

【144】 **二氟氮化磷的三聚物**（trimeric phosphorus dichloride nitride）**及四聚物**（tetrameric phosphorus dichloride nitride） $(PNCl_2)_3 = 347.66$， $(PNCl_2)_4 = 463.55$

二氯氮化磷的低聚物的合成曾由 Audrieth[146]等介绍过，但公认 Sehenck、Römer[167] 所创造的方法更为有用。这种方法选用具有适当沸点的，1,1,2,2-四氯乙烷作为对氯化反应的惰性溶剂，使五氯化

表 2-4　卤化氮化磷的物性[165]

分　子　式	沸点，℃	熔点，℃	P＝N（红外）单位：厘米$^{-1}$	晶系及空间群
$(PNCl_2)_3$	256.5，252.7	112.8，114.0	1220	斜方晶系 P_{nam}
$(PNCl_2)_4$	328.5	122.8，123.5	1315	正方晶系 $P4_{2/n}$
$(PNCl_2)_5$	233～234（13毫米汞柱）	41.3	1355	斜方晶系 $P2_{1/a}$
$(PNCl_2)_6$	261～263（13毫米汞柱）	91	1325	三斜晶系
$(PNCl_2)_7$	289～294（13毫米汞柱）	8～12	1310	
$(PNF_2)_3$	51.0	27.8(三相点)	1292	斜方晶系 C_2V^9-$P2_{1/a}$
$(PNF_2)_4$	89.5～90.3（740毫米汞柱）	30.4(三相点)	1914，1438，1425	单斜晶系 $P2_{1/a}$
$(PNBr_2)_3$		191～192	1184	斜方晶系 C_2V^9-P_{na2_1}
$(PNBr_2)_4$		202	1277	正方晶系 $C_{4b}{}^4$-$P4_{2/n}$

磷及氯化铵在溶剂里加热回流过程中反应，从得到的产物中再分离出三聚物和四聚物。

制法[168][169]　$nPCl_5 + nNH_4Cl \longrightarrow (PNCl_2)_n + 4nHCl$

将400克五氯化磷与 120～130 克干燥的氯化铵细粉末的混合物装到 2 升三口烧瓶中，往其中加入 1 升1,1,2,2-四氯乙烷，烧瓶上安装搅拌器，装有氯化钙的干燥管，带有HCl 排气管的回流冷凝器及温度计，用覆套式电阻加热器加热或浸没在电动恒温油浴中，边搅拌（每分钟约为300转）边加热，使其反应9～24小时。反应后，将残留在溶液中的过剩的NH_4Cl过滤分离，再把溶液减压蒸馏（75℃、10毫米汞柱）以除去溶剂，就可得到由油和结晶组成的棕色奶油状产物。其重量约为220克。加入约五倍体积的石油醚（30～81℃的馏分），装上回流冷凝器，在油浴上加热，就可分开石油醚不溶物及可溶物。将这种操作反复进行数次，就可从可溶部分中蒸馏除去作为溶剂的石油醚的大部分而得到黄棕色油状物。将此黄棕色油状物冷却到－10℃左右，就可析出三聚物、四聚物的结晶。以PCl_5计，其收率为30～55%。将结晶进行吸滤，滤液中尚含有三聚体至七聚体等低聚物。为了从制得

的结晶中将三聚物和四聚物分离，取适当量放入茄型烧瓶中，在减压下（10毫米汞柱）加热，分别收集124℃及185℃的馏分。将馏分用苯或三氯甲烷分别进行重结晶，就能得到约50克三聚物，约15克四聚物。

性质 二氯氮化磷的三聚物及四聚物与各种施放电子型的分子作用，就引起水解、酯化、与氨及胺的反应。加热到 250℃ 以上，就发生开环聚合，生成有弹性的无机高分子。这种橡胶状物质在空气中长时间放置就失去弹性。二氯氮化磷的低聚物在各种有机溶剂中的溶解度如表2-5（关于物性可参阅表2-4）所示。

表 2-5 二氯氮化磷的三聚物、四聚物的溶解度

（克/100克溶剂）[159]

	$(PNCl_2)_3$	$(PNCl_2)_4$		$(PNCl_2)_3$	$(PNCl_2)_4$
乙醚	46.37	12.4	二甲苯	38.85	13.85
二噁烷	29.55	8.23	正己烷	27.9	8.39
苯	55.01	21.42	四氯化碳	38.88	16.55
甲苯	47.3	17.8	二硫化碳	52.05	22

【145】 **二溴氮化磷三聚物** (trimeric phosphorus dibromide nitride), **四聚物** (tetrameric phosphorus dibromide nitride)

$(PNBr_2)_3 = 614.37$, $(PNBr_2)_4 = 819.15$

最初的制法曾有报导[170]，在 1,1,2,2-四氯乙烷中利用五溴化磷与溴化铵的反应，而制得二溴氮化磷，其得量甚微。其后，曾有报道，在同样的溶剂中使用三溴化磷与溴及溴化铵的方法，三聚物、四聚物有较好的得量。

制法[171][172]

$$nPBr_3 + nBr_2 + nNH_4Br \longrightarrow (PNBr_2)_n + 4nHBr$$

（n = 3, 4）

在 1 升三口烧瓶中装入300克干燥 NH_4Br 细粉末状（3.06摩尔）及300克 PBr_3（1.1摩尔），再加入 600毫升脱水干燥的 1,1,2,2-四氯乙烷。在烧瓶上装有温度计、与五氧化二磷干燥管相连接的回流冷凝器以及装有 350克（2.19 摩尔）溴的滴液漏斗。反应开始时，滴入约

二分之一的溴，将混合物充分振荡，并且在油浴中徐徐加热，在五天上升到142℃，在这个温度下再保持 5 天。从100℃开始产生夹带溴的溴化氢。在反应过程中，为弥补溴的损失，可一点一点地滴加剩余的溴。反应结束后，从悬浮液过滤分离出未反应的 NH_4Br，将滤液在40℃、2 毫米汞柱的条件下减压蒸馏，在90℃的油浴中用 800 毫升苯抽提残余物。重新用苯反复进行抽提操作。抽提液含有三聚物、四聚物及油状同族物。经蒸馏除去溶剂，就可得到黑棕色半结晶性的块状物。将此块状物在升华装置中于 0.25～0.5 毫米汞柱、160～180℃的条件下加热，就使三聚物、四聚物几乎完全升华，但高分子的同族体进一步聚合成橡胶状物。在升华物中约含 8％ 四聚物的三聚物为主要成分，得量为 119～132 克（52.5～58%）。可以用正庚烷和石油醚分馏三聚物和四聚物。从这种饱和溶液中，首先析出具有三聚物特征的扁平斜方晶系的结晶，然后析出四聚物的针状结晶。25℃时在正庚烷和石油醚中的溶解度为：每100克溶剂可溶三聚物 1.45克及 2.30克、四聚物0.15克及0.27克。

性质 请参阅表2-4。

【146】 **氰**（Cyanogen） $(CN)_2=52.04$

注意 氰的合成必须在通风良好的通风橱中进行。

制法[173] 用氰化钠和硫酸铜（Ⅱ）制备

$$4NaCN + 2CuSO_4 \longrightarrow (CN)_2 + 2Na_2SO_4 + 2CuCN$$

可用如图2-37所示的装置。在容量为 2 升的树脂制反应器 A 上装有冷凝器B、汞气密连接器D。按图所示，组装容量为 1 升的滴液漏斗E，及电动机带动的搅拌器，滴液漏斗上附有压力调节装置F，从钢瓶来的氮气通过洗气瓶G。生成氰的排出管H与下述装置串联，两个装有酸性硝酸银水溶液的洗气瓶、两个装有五氧化二磷的干燥塔、用干冰-三氯甲烷-四氯化碳冷却到－80℃的 250 毫升捕集器Ⅰ。把研成粉状的 500克 $CuSO_4\cdot5H_2O$（2 摩尔）放入反应器A中，将各装置组装起来，使搅拌器的桨叶处于固体的上面。在滴液漏斗中装入 500 毫升新制备并经过滤提纯的氰化钠饱和水溶液，然后装好压力调节装置。缓慢地将氮气通入装置中，十分缓慢地加入氰化钠溶液，使

反应器的温度保持在50～55℃左右（如有必要，必须用水浴在反应器外部进行冷却）。氰化钠的加入量直至 Cu^{++} 离子完全被还原为止。在这以后，将反应器温度升至70～75℃，用氮气将残余的氰一起带入捕集器 I （图2-38）中。然后，为了清除所有的氰化物离子，在反应器中

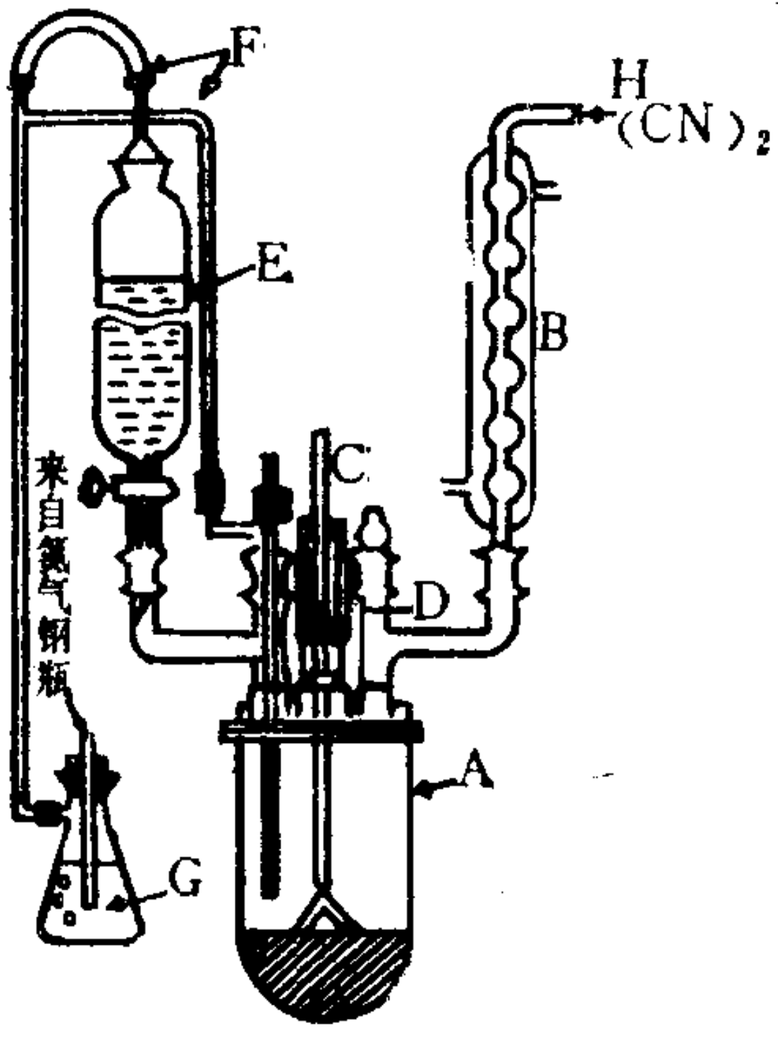


图 2-37　氰的制备装置

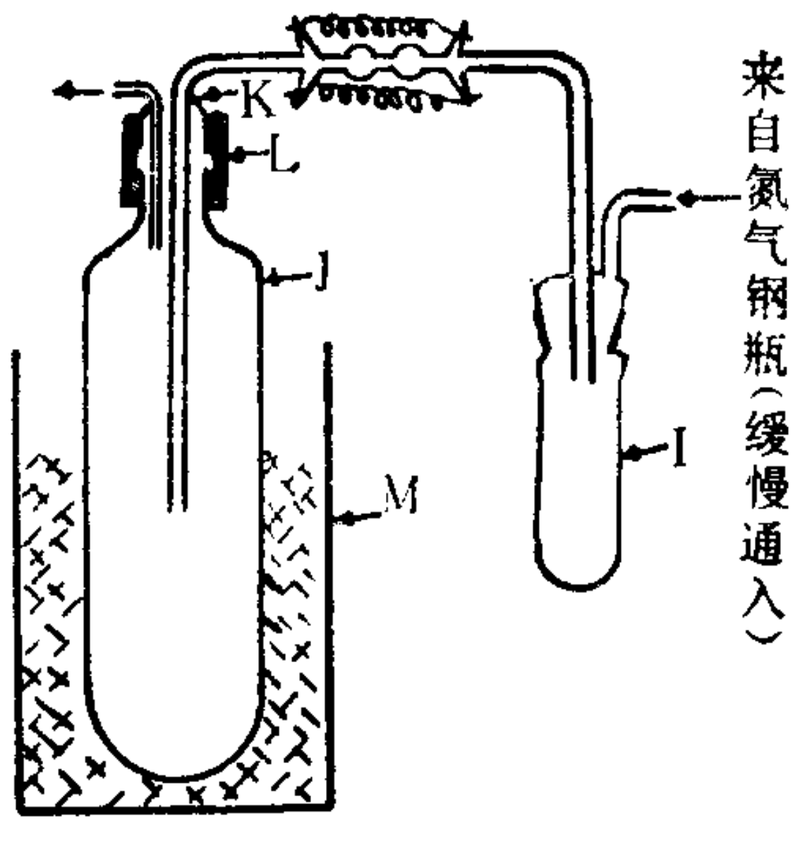


图 2-38　氰的贮存装置

加入过量硫酸亚铁后，将反应器洗涤干净。

为了贮存氰，可将氰移入500毫升不锈钢筒 J（图2-38）中。在此，利用橡胶制连接器通过钢筒上的固定装置与捕集器 I 相连接，钢筒浸放在用干冰、三氯甲烷、四氯化碳的混合物冷却到－80℃的 2 升烧杯 M中，将捕集器 I 从水浴中慢慢提出。慢慢地向装置内通入干燥的氮气流，氰就很容易转移。蒸馏结束以后，拧紧带丝扣的固定阀，即使温度上升到室温，也是安全的。生成物含有89%（摩尔）以上的氰。由于原料中含有碳酸盐或由于氰而产生的氰酸离子的水解或由于氰化钠溶液的水解，产品中经常含有二氧化碳。氰的得量约为21克（41%）。

性质　氰为无色气体。沸点 －27.17℃，凝固点 －27.9℃，沸点下的比重为0.9537。一个体积的水可溶解四个体积的氰气。如果水解，开始时生成草酰胺，进一步转变为草酸。

注意　氰的毒性强，对生物的毒性效应堪与HCN匹敌。

【147】 **氯化氰**（cyanogen　chloride）　CNCl＝61.47

氯化氰的毒性强，处理时必须注意。操作必须在通风良好的通风橱中进行。再者，操作时必须准备适用的防毒面具。

制法[174] 用氰化钠和氯气制备

$$NaCN + Cl_2 \longrightarrow NaCl + CNCl$$

如图 2-39 所示，在500毫升三口烧瓶上装有温度计、汞密封的搅拌器、进气管、出气管，把40克氰化钠粉末及 140 毫升四氯化碳装入烧瓶中。用冷冻剂（冰 盐 水）将烧瓶冷却至－5～－10℃，先向装置

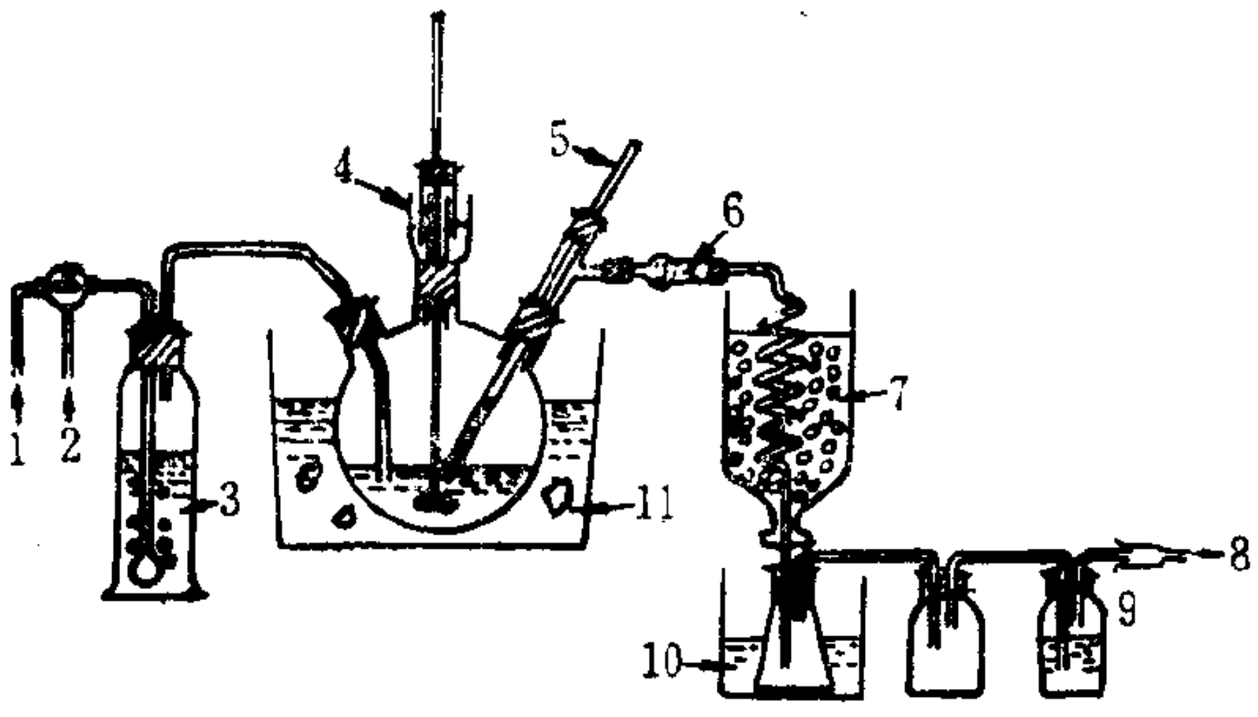


图 2-39 氯化氰的制备装置

1—氮气入口；2—氯气入口；3、9—硫酸洗气瓶；4—汞封；5—温度计；6—氯化钙；7、10、11—冷冻剂；8—接抽风机

内通入约 3 分钟干燥氮气，将其中的空气置换出来后，加入3.5毫升冰醋酸，开始搅拌，同时停止通入氮气，送入氯气。氯气的通入速度应使反应温度保持在 －5℃ 以下，并在出气管无过剩的氯气出去。在出气管端装有氯化钙干燥管，并装上带有盘管冷凝器的捕集器，用冷冻剂将冷凝器及捕集器冷却至－5～－10℃。送入的氯气几乎全部被吸收而反应掉，反应液逐渐转变为浅黄色。3～4小时内，氯气达到饱和，当多余的氯气从出气管排出时，反应到此结束。然后 用 干冰-甲醇将捕集器冷却至－40～－50℃。一边慢慢少量向反应器内通入氮气，一边用1～1.5小时使反应液的温度上升至60～65℃，对生成的氯化氰进行蒸馏。蒸馏所得到的产物稍带黄色，往其中加入少量粒 状 氯 化 钙后，放入烧瓶中，烧瓶上装有精馏塔(外面用干冰-甲醇冷却至－20～－25℃)，精馏塔直径为20毫米、长400毫米，在水浴上于15～20℃温

度下回流 1 小时。用这种方法几乎完全可以除去溶解在氯化氰中的氯。然后取下精馏塔，装上直径为10毫米左右的蒸馏用玻璃管，进行蒸馏使氯化氰冷凝下来（图 2-40）。捕集器冷却至 －15～－20℃，为了在蒸馏完毕后能立即切断熔封，最好用长为 400毫米、直径为 20毫米玻璃管。蒸馏管深深插入接受器中，蒸馏管端稍扩大一点。蒸馏结束后，立即将捕集器熔封，保存在避光的冷库中。得量约为35克(70%)。需要进一步提纯时，将产品与汞一起振荡，就可除去氯，用碳酸氢钠除去盐酸，用氯化钙脱水蒸馏。

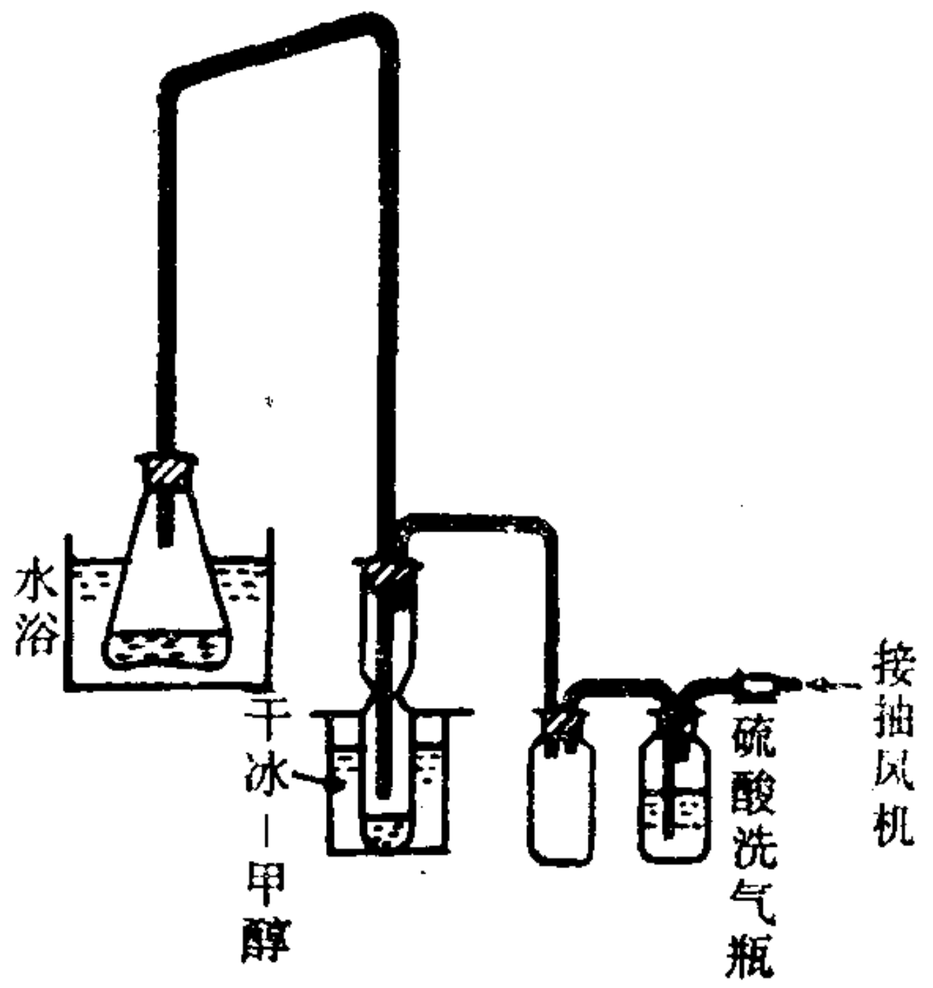


图 2-40　氯化氰的蒸馏装置

性质　氯化氰为无色液体。熔点－6.5℃，沸点12.5℃。比重1.22。可溶于水、乙醇、乙醚。但在乙醇溶液中容易分解。遇水缓慢水解生成氰酸和盐酸。纯粹产品聚合较困难，而一般产品聚合较易，成为氯化氰三聚物 $(CNCl)_3$〔通称为三聚氯化氢（cyanuric chloride)〕。在工业上，用氰化氢和氯气制成氯化氰，干燥后，在聚合塔中加热至约400℃使之成为氯化氰三聚物。

【148】 溴化氰（cyanogen bromide）　CNBr＝105.92

溴化氰的毒性强，处理时必须注意，操作都应在通风橱中进行。必须戴上合适的防毒面具。

制法[175]　用溴及氰化钾制备

$$KCN + Br_2 \longrightarrow CNBr + KBr$$

在 1 升三口烧瓶上安装一个搅拌器、一个 300 毫升分液漏斗、一根出气管（出气管上带有温度计），将 500 克溴及 50 毫升水加到烧瓶中。将烧瓶冷却至 0～10℃，将230克氰化钾溶于 500毫升水中组成溶液，在搅拌下加到烧瓶中。缓缓地使其在2～2.5小时内加完。当反应接近结束时（反应液里溴的颜色逐渐变浅）就稍稍加强搅拌，将氰化钾水溶液稀释 2～3 倍后再加进去。反应液的颜色消失，变为浅黄色

后，停止反应。用橡皮塞把烧瓶的较小的口堵上，在中央大口上安装一根直径为 10～15 毫米，长约为500毫米的玻璃管，与用作接受器的500 毫升烧瓶相连，在水浴上加热蒸馏。因沸点及熔点很接近，在蒸馏过程中管子易被堵塞，所以必须仔细蒸馏。得量为300～310克（收率91～94%）。所制得的粗制品在加入少量氯化钙，放置2～3日以后，可以进行蒸馏提纯。得量为270～280克（收率为82～85%）。

性质 溴化氰为无色针状结晶。熔点 52℃，沸点 61.6℃。比重 2.01（20℃）。溶于乙醚、乙醇。在常温下遇水则缓缓反应而水解，在 100℃ 时迅速分解为氰酸及氢溴酸。遇苛性碱时，同样生成氰酸碱金属盐。在乙醚溶液中，按化学计量与氨反应生成氨基氰及溴化铵。

在贮存中用软木塞比玻璃塞好，最好是用软木塞涂石蜡封固。贮存产品在使用前，可蒸馏再使用。

【149】 **叠氮化氯**（chlorine azide） $ClN_3=77.47$

将叠氮化钠水溶液和次氯酸水溶液进行混合，就可生成叠氮化氯[176]。

$$NaN_3 + Cl_2 \longrightarrow ClN_3 + NaCl$$

制法1 在混合液中加入四氯化碳，在激烈搅拌下加入硼酸或乙酸，使溶液呈酸性，然后移至分液漏斗中，溶液分离两层，即可得到含ClN_3的四氯化碳溶液。

制法2 将NaN_3及NaOCl各 1 摩尔的水溶液混合在一起，将混合液慢慢滴加到硼酸或稀乙酸溶液中，同时向溶液中通入氮气，就可得到 ClN_3 和 N_2 的混合气体。这种方法比具有爆炸可能性的减压抽气法安全。再者，在脂肪烃、三氯甲烷或甲醇那样无水溶剂中直接制备为氮所稀释的ClN_3的方法也是适合的。

性质 叠氮化氯在－15℃冷凝为橙色液体，在约－100℃ 时凝固为爆炸性固体。

2.3 硫 化 物

【150】 **二硫化碲**（tellurium disulfide） $TeS_2=191.72$

$$H_2TeO_3 + 2H_2S \longrightarrow TeS_2 + 3H_2O$$

向亚碲酸水溶液通入硫化氢[177]；或在二氧化碲的盐酸溶液中用盐酸酸化，通入硫化氢，即产生沉淀，这是一种不稳定的物质。实际上也可以说是一种混合物。

沉淀物的颜色，最初为红色，但由于分解而急剧变为棕色或黑棕色，最后变为黑色。二硫化碲在－20℃以下是稳定的，但超过此温度即分解。在－20℃时分解缓慢。研磨有金属光泽，加热时不熔融而软化膨胀，冷却则凝固。溶于沸腾的碱液中变成黄色溶液。新制品稍溶于浓氨水中。溶于硫酸铵水溶液并引起分解，所以残留一些碲。

【151】 **四硫化四氮** (tetranitrogen tetrasulfide)　$N_4S_4=184.27$

制法[178,179]

$$6SCl_2 + 16NH_3 \longrightarrow N_4S_4 + 2S + 12NH_4Cl$$

$$6S_2Cl_2 + 16NH_3 \longrightarrow N_4S_4 + 8S + 12NH_4Cl$$

反应器可用2升四口烧瓶，在烧瓶正中的一口安装一个强力搅拌器，在旁边几个口上分别安装进氨管（大直径的）、进氯气管及回流冷凝器。往反应器中加入500毫升（84克）二氯化二硫及1400毫升干燥四氯化碳，反应器浸在水浴中。首先，在室温下通入氯气使溶液饱和，然后激烈搅拌，反应温度不要超过50℃，尽可能快地通过氨气，立即生成深红棕色浆状物。生成物的颜色随时间的推移而改变。经过两小时，当全部反应物变成金罂粟（golden poppy）色时，取反应物的一部分，加水充分振荡，当确认抽提液的pH值在8以上以后，停止通氨。将沉淀过滤，用1升水充分洗涤后，进行干燥，用索克斯雷特（Soxhlet）抽提器以400毫升二噁烷进行抽提。将抽提液冷却至室温，就析出四硫化四氮的橙红色针状结晶。将含有此结晶的溶液过滤，干燥。滤液装入旋转蒸发器中，在60℃以下的温度下，减压蒸干，用热苯进行重结晶。全部得量为16克。四硫化四氮受冲击或在100℃以上就容易引起爆炸性的分解，所以在整个操作中必须十分注意。

性质　四硫化四氮在室温时为橙色固体，而在－30℃时变为浅黄色，100℃时就变成橙红色。熔点178℃，沸点约185℃。进一步加热就爆炸而分解。比重2.22。不溶于水，易溶于苯、二硫化碳。

其它硫化氮有四硫化二氮N_2S_4、二硫化二氮N_2S_2、聚硫化氮$(NS)_x$等，它们分别用下述方法制备：N_4S_4与S的反应、N_4S_4的热

分解及N_2S_2在真空干燥器中放置[180]。

【152】 三硫化四磷 (tetraphosphorus trisulfide)　$P_4S_3=220.08$

大量制造时，在惰性气流中，按化学计算量将磷与硫黄在180℃以上温度并进行搅拌的条件下反应后❶，保持在320～380℃，接着在常压下于420℃进行蒸馏，或者，用甲苯进行重结晶提纯[181]。在实验室可用如下方法制备。

制法1[182]　把纯硫黄研成粉末，在100℃干燥。将市售的试剂红磷用7％氢氧化钠水溶液煮沸后，用蒸馏水充分洗涤，接着在沸腾的水中长时间煮沸后，再用冷水洗涤，直到不呈碱性反应时进行过滤，在装有五氧化二磷的干燥器中进行真空干燥提纯。向溶剂二硫化碳中加入无水氯化钙及汞，振荡24小时后，进行蒸馏，并装入棕色瓶中放在五氧化二磷上贮存备用。所用的苯，是再蒸馏后贮存在五氧化二磷上的。

以155克红磷与96克硫黄的比例混合均匀，取其一部分(40～50克)，放入大口径的敞开反应管中，在通入干燥二氧化碳气流的过程中，将反应物全部预热至约100℃（为防止危险，可将反应管置于砂盘上进行操作)。再用小火将混合物上端的一部分加热至开始反应的温度，由于放热反应使全体熔融，再慢慢加热到接近于开始蒸馏的温度之后，在二氧化碳气流中使之冷却凝固。粉碎凝固物，用二倍量二硫化碳热溶剂抽提后，使二硫化碳蒸发，就可得到接近于理论量的粗品（熔点130～150℃)。

提纯方法　在1升圆底烧瓶中，先盛入200毫升热水，再往其中加入100克粗品，激烈搅拌约1小时，冷却后尽可能除净上层澄清液，然后，在分液漏斗中用二硫化碳进行抽提（100克粗制P_4S_3，150克CS_2)。抽提液很容易从水层及未溶解杂质中分离出来。抽提液与五氧化二磷一起振荡12小时，先在蒸汽浴上使其蒸发，再用抽气机进行真空蒸发直至生成结晶（到最后，在蒸汽浴上加热，P_4S_3就有分解之

---

❶ 在硫黄的熔融体中缓缓加入熔融黄磷，一边控制放热量，一边结束反应。

虞)。收率约98%。熔点为169～171.5℃时含有少量的二硫化碳。残余的二硫化碳，可在苯溶液中进行重结晶而除去。用索克斯雷特（Soxhlet）抽提器或类似的抽提器进行抽提，按约100克一次提纯品P_4S_3用300毫升苯的比例进行抽提，冷却后析出的结晶要注意不至于吸潮的情况下进行过滤，接着装到玻璃直管中通入干燥氢气流，以除去残余的溶剂。收率约92%。

本方法这样直接反应的方式虽然简便，但易于着火必须十分注意。如果反应管破裂高温熔融物流出时，由于燃烧产生有害气体，应准备好二氧化碳灭火器及砂子，尽量在通风橱内进行实验。

制法2[183] 将白磷（黄磷）溶于阻燃性α-氯萘中，接着按当量加入硫黄。此时溶剂起着调节反应速度的稀释剂作用。反应结束后，由于生成的硫化物可以形成结晶，在搅拌下进行冷却时，大部分三硫化四磷就以微细结晶而析出。提纯方法可按制法1同样进行。

性质 三硫化四磷为黄色斜方晶系。熔点174℃，沸点408℃。比重2.03（17℃）。几乎不与空气和冷水作用，但遇热水就徐徐分解。也几乎不与冷盐酸、冷硫酸作用。在碱液中分解而产生膦、氢、膦酸、次膦酸等。溶解度：27.0克（0℃），100克/100克CS_2（17℃）；2.5克（17℃），11.1克/100克C_6H_6（80℃）。

【153】 **五硫化四磷**（tetraphosphorus pentasulfide） $P_4S_5=284.20$

制法[184] $P_4S_3 + 2S \longrightarrow P_4S_5$

将22克三硫化四磷与7克硫黄粉溶于200毫升二硫化碳中，在溶液中再加入0.2克碘。用光照射混合液1～2日（根据Treadwell[184]等的方法，在室温时，日光照射3天），再用二硫化碳洗涤析出的沉淀，干燥、粉碎后洗涤，在空气中干燥。将生成物熔融、挥发除去结晶中之二硫化碳。得量为23克。

性质 五磷化四磷为有光泽的黄色单斜晶系。熔点170～220℃（分解）。比重2.17（25℃）。在100克CS_2中可溶解10克（17℃）。

【154】 **七硫化四磷**（tetraphosphorus heptasulfide） $P_4S_7=348.32$

关于七硫化四磷的制法曾有一些报导，有代表性者与三硫化四磷的制法相似，有红磷与硫黄的混合物直接反应，再用二硫化碳对生成物进行抽提的提纯方法[185]；在二硫化碳中以碘为催化剂，用光照射，使黄磷与硫黄反应的合成方法，或将四碘化二磷P_2I_4与硫黄的混合物在二硫化碳中于室温下用光照射数天（太阳光）而制备的方法[186]等。

制法[185] $4P + 7S \longrightarrow P_4S_7$

关于作为原料的二硫化碳、红磷、硫黄等的提纯处理方法，可参阅〔152〕三硫化四磷。

以100克红磷与173克硫黄的比例制成均匀的混合物，用同三硫化四磷合成法相同的装置加热至明显地开始蒸馏时为止。冷却后粉碎之，在抽提装置里利用二硫化碳进行抽提使其重结晶。抽提是将40～50克粗产物，用约300毫升二硫化碳进行回流抽提（约48小时）。结晶物用同样方法进行重结晶。注意应在避免吸湿情况下进行吸滤，并在100℃的氢气流中干燥。

性质 七硫化四磷为无色或浅黄色单斜晶系。熔点308±3℃，沸点525℃。比重2.19（17℃）。对二硫化碳的溶解度为0.005克（0℃），0.029克/100克（17℃）。遇水分解产生硫化氢。遇热水就生成次膦酸、膦酸。在盐酸、硫酸、碱等中也可分解。

【155】 五硫化二磷 (diphosphorus pentasulfide) P_2S_5 = 222.25

在工业上制造五硫化二磷，是在金属制密闭容器内装入熔融硫磺，在惰性气流中按化学计算量加入熔融黄磷，然后徐徐加热、搅拌，使其反应，接着蒸馏，把馏出物骤冷或缓慢冷却而制得。工业制品的P/S比接近化学计量比[187]。骤冷五硫化二磷蒸气时，呈现绿黄色（可能是由于游离基的存在)[188]，如果在室温下缓慢冷却五硫化二磷就成为黄色。

在实验室可用与〔152〕相同的合成方法，所使用的试剂及溶剂的提纯也同三硫化四磷的场合同样处理。

制法[189] 将100克红磷及260克硫黄（加硫量较反应的摩尔比过

量1％）的均匀混合物使其一部分反应后，加热到开始蒸发，冷却后粉碎之。把粉碎物在真空下封入硬质玻璃管（派热克斯玻璃管）中，将它装入带有罗纹盖的铁管中，同时填充砂子，在700℃加热数小时。冷却后，细心地打破玻璃管，取出管内物料，在防湿情况下粉碎后，放入抽提装置中，用沸腾的二硫化碳抽提（CS_2:P_4S_{10}=300毫升:50克）。用同样的方法反复进行二次重结晶，结晶在氢气流中于100℃温度下进行干燥。粗产物在减压封闭管中不再加热的情况下，反复重结晶也可得到纯品。

保存的时候，应注意勿使吸收湿气。收率约60％。

性质 五硫化二磷为黄色三斜晶系。熔点288±2℃，沸点514±1℃。比重2.09（17℃）。对二硫化碳的溶解度为0.182克（0℃），0.222克/100克（17℃）。遇水分解生成硫化氢、磷酸。遇酸、碱就分解。

【156】 三硫化二砷（diarsenic trisulfide） As_2S_3=246.02

制法1[190][191] 将20克金属砷❶及12.84克硫黄在真空下封入石英管中，将真空管放入图2-41所示的旋转炉内，在500℃下搅拌1小时，使其反应以后，将温度缓慢升至600℃。在600℃下，再转动搅拌3小时，结束反应以后，徐徐冷却。三硫化二砷的沸点为708℃，在600℃时硫黄的分解压在1大气压以下，只要不混入大量氧化物，就无爆炸之危险。当所用原料的纯度高，就生成红色透明的玻璃状三硫化二砷。

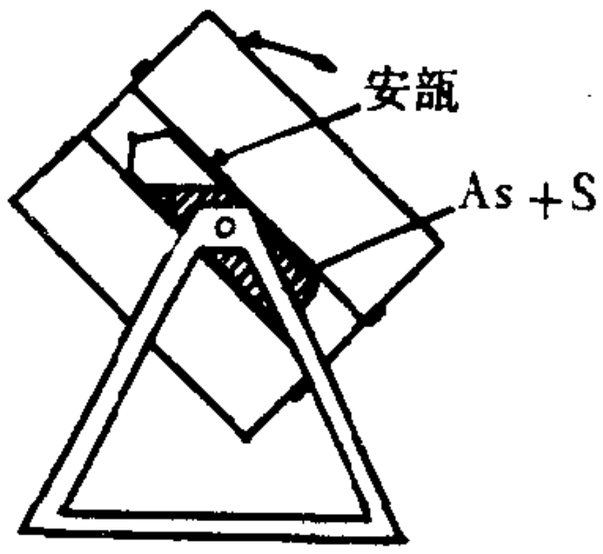


图 2-41 旋转炉

$$As_4 + 3S_2 \longrightarrow 2As_2S_3$$

制法2[192] 先将As_2O_3溶于稀盐酸（1:4）中（最好是溶于氢氧化钠后，加入盐酸，使pH值在2以下），将硫化氢通入溶液，使As_2S_3

❶ 金属砷的表面氧化时，仅将金属砷装入另一个石英管中，一边抽真空，一边在250～300℃时加热30～60分钟，除去氧化物后方可使用。

沉淀出来。

$$As_2O_3\text{（酸性溶液）} + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3H_2O$$

性质 三硫化二砷为红色（粉末为黄色）单斜晶系结晶。天然产物为雌黄（Orpiment）。熔点300℃，沸点708℃。比重3.43。非常容易玻璃化。不溶于水、酸（除硝酸外），可溶于碱，硫化碱金属生成硫代亚砷酸盐。与氯反应就生成三氯化砷及氯硫化物，而被氯水、溴水所氧化时就生成砷酸。容易转变为胶体溶液，在新沉淀出来的三氧化二砷中加入大量的水，就变成黄色的胶体溶液。砷-硫系的状态图如图2-42所示。

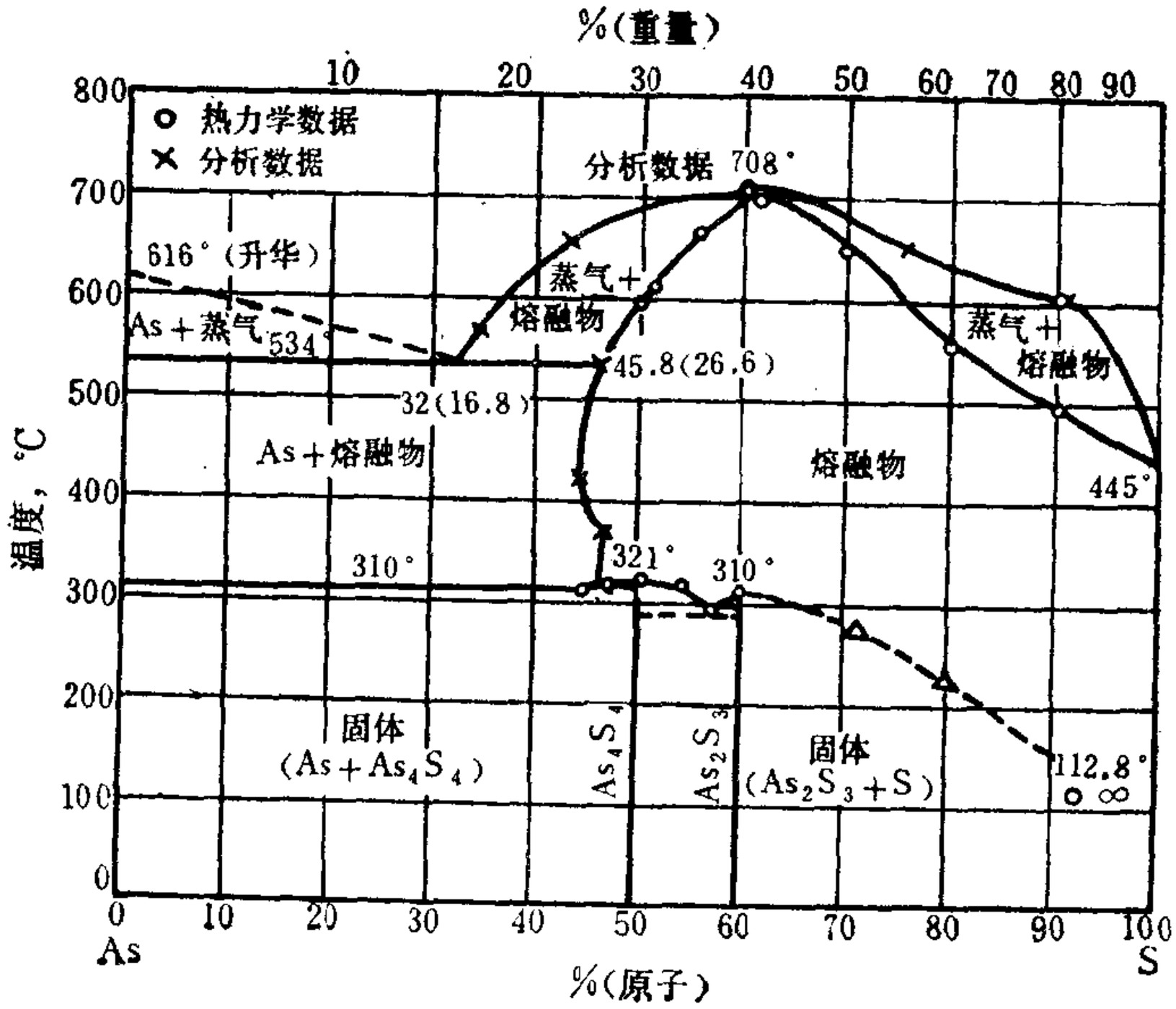


图 2-42 砷-硫黄系统状态图

一般情况下，因为硫化砷不溶于水及酸（胃酸），据说毒性较弱，但是有时会有一部分发生氧化，故必须注意[193]。

【157】 **四硫化四砷**（tetraarsenic tetrasulfide） $As_4S_4 = 427.93$

制法[194] $As_4 + 2S_2 \longrightarrow As_4S_4$

将20克金属砷及8.56克硫黄在真空下封入石英管中，装入如图2-

41所示的旋转炉中。一边将旋转炉上下转动，一边使之起始在500℃下反应一小时，再将温度慢慢升至600℃，反应3小时后❶，徐徐冷却。就可制得As_4S_4的深红色微晶体的集合体。

性质 四硫化四砷为深红色单斜晶系有光泽的结晶。天然产物为鸡冠石（realgar），有α、β两种变体。α型在常温下为稳定型，比重3.5，在267℃时转变为β型，熔点321℃。从600℃就开始气化，而蒸气密度显示为As_4S_4，在800℃以上就转变为As_2S_2。不溶于水，可溶于K_2S、Na_2S、NaOH等的水溶液。在空气中被氧化就变为As_2S_3及As_2O_3，如果进一步升高温度，就出现蓝色火焰而燃烧，被氧化为As_2O_3及SO_2。

【158】 五硫化二砷（diarsenic Pentasulfide） $As_2S_5=310.14$

制法1[195] 在砷酸水溶液中，加浓盐酸，加入量为砷酸溶液的两倍。在冰冷却下通入硫化氢1小时。如果温度升高，就转变为三硫化二砷，故必须注意。

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S \longrightarrow As_2S_5 + 8H_2O$$

沉淀用H_2S饱和水溶液洗涤，再用乙醇洗涤，在低温下干燥。

制法2[196] 将20克金属砷及21.4克硫黄于真空下封入石英管中，用图2-41所示的旋转炉在500℃搅拌1小时，在600℃搅拌3小时使其熔融。此后缓缓降低温度至450℃搅拌1小时之后，徐徐冷却。就制得橙色玻璃状As_2S_5。

性质[197] 五硫化二砷为橙色玻璃状固体比As_2S_3明亮。加热至200℃左右就软化，500℃以上就分解为三硫化二砷及硫黄。难溶于水，不溶于二硫化碳、乙醇，可溶于碱、硝酸。在硫化钠溶液中就生成硫代砷酸钠而溶解。

$$As_2S_5 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3AsS_4$$

【159】 二硫化碳（carbon disulfide） $CS_2=76.13$

在工业上，将木炭和硫黄加热至850～950℃使之合成，通常作为

---

❶ 液体状态的As_4S_4比As_2S_3的粘度小，搅拌效果好，再者，由于分解压也在1个大气压以下，只要安瓿无疵，是无危险的。

试剂而在市场出售。在一般情况下使用，这种试剂完全可以满足需要，但市售品含有硫、硫化氢、亚硫酸、硫酸、有机硫化物、水分等杂质，可用下法提纯。

提纯方法[198] 将500毫升市售的二硫化碳与100～200克汞及适量的五氧化二磷一起振荡约1小时，过滤后在暗处进行分馏。弃去高馏分及低馏分，收集中间馏分。将此重新和汞、五氧化二磷一起振荡，像前述那样分馏，只取中间馏分。反复这种操作过程，直到不生成黑色硫化汞为止。需要非常高纯度二硫化碳的场合，最好在高真空下进行分馏。如果只混有硫化氢时，仅用分馏就可提纯。

可用下述试验来检验二硫化碳的纯度：

残馏分：将50毫升二硫化碳在水浴上蒸发而不得有残留物。

硫黄：在干燥容器中与干燥汞一起振荡时，在汞的表面不得生成暗色的膜。

硫化氢：与碳酸铅一起振荡时不得带棕色。

亚硫酸及硫酸：与水一起振荡时，水不得变成酸性。

性质 纯品二硫化碳为无色透明的液体，具有乙醚的气味。熔点-111.6℃，沸点42.25℃。临界温度273.05℃。比重1.293（0℃）。折射率（n_D^{18}）1.6295。固体为正方晶系。对水的溶解度为0.22克/100毫升（22℃）。能与乙醇、苯、乙醚等任意混合。长时间放置容易分解，受光的作用而分解，变为黄色放出不快的臭味。发生蓝火焰而燃烧，生成二氧化碳及二氧化硫。燃点236℃。着火性极强。爆炸界限在空气中为1.25～50%

注意 由于吸入其蒸气或接触到其液体就引起中毒。急性中毒可引起精神失常、呕吐、痉挛等；慢性中毒可引起明显精神失常。如果溅到皮肤上就会引起激烈痛疼、红肿、脱皮等。在不发生激烈障碍下可忍受的最大浓度在1小时内为480ppm，每日处在二硫化碳环境中，可忍受的最大浓度为20ppm。

【160】 二硫化硅（silicon disulfide） $SiS_2=92.21$

使硫黄或硫化物在高温下作用于硅或硅化物的方法很早以前就是制备二硫化硅的方法[199]。

制法1[200] 将铝粉及多于化学计算量的硫黄放到坩埚中，将其灼烧，制得硫化铝，将硫化铝粉碎，并与稍多于化学计算量的硅砂混合。将混合物放入瓦盘中，再将瓦盘放到石英管中，一边向石英管中通入少量干燥氮气，一边加热。

$$3SiO_2 + 2Al_2S_3 \longrightarrow 3SiS_2 + 2A_2O_3$$

上述反应从1100℃开始，在1200～1300℃时升华的SiS_2附着于管子的低温区。提纯时，在氮气或真空中进行再升华。将硅及硫黄的混合物在50千巴、700℃下进行加热，就可制得正方晶系SiS_2。

制法2[201] 加热分解烃硫基硅，按下式反应：

$$Si(SC_2H_5)_4 \longrightarrow SiS_2 + 2C_2H_5\text{-}S\text{-}C_2H_5$$

在250～300℃生成二硫化硅及硫醚，如加入硫黄，则在更低温度下分解。把96克硫黄和139克$Si(SC_2H_5)_4$混合在一起，在200℃加热十分钟，反应恒量地进行，则生成二硫化硅及乙基硫烷（$C_2H_5\text{-}S_2\text{-}C_2H_5$、$C_2H_5\text{-}S_3\text{-}C_2H_5$）。后者溶于苯后，在防止混入湿气的条件下进行过滤。

性质[202] 二硫化硅为白色纤维状斜方或正方晶系结晶。遇湿气就分解生成SiO_2及H_2S。正方晶系结晶的比重为2.23。斜方晶系结晶的熔点为1090℃，沸点1130℃。在空气中加热时就燃烧。

【161】 一硫化锗（germanium sulfide） GeS=104.65

制备一硫化锗的方法有：将锗与硫黄在1000℃时直接合成的方法[203]、在硫化氢气流中将锗加热到850℃升华的方法[203]、在氢气流中使二硫化锗分解的方法[204]、使二硫化锗及锗一起共同加热的方法[205]、使硫化氢及氢在二氧化锗中进行反应的干法[206]等，在此仅叙述利用二氧化锗及二硫化锗的湿式合成法。

制法[207]

$$GeO_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_4GeO_4 + 2H_2O$$

$$Na_4GeO_4 + 8HCl \longrightarrow GeCl_4 + 4NaCl + 4H_2O$$

$$H_2O + GeCl_4 + HPH_2O_2 \longrightarrow GeCl_2 + H_2PHO_3 + 2HCl$$

$$GeCl_2 + H_2S \longrightarrow GeS + 2HCl$$

将5克二氧化锗放到250毫升烧杯中，用水润湿，加入25毫升10M氢氧化钠水溶液，平稳地加热。将溶解后的溶液冷却，用6M盐

酸中和。此时为避免所生成的四氯化锗的挥发，注意勿使其沸腾。继续加入盐酸直到已沉淀的氢氧化锗重新溶解为止。将约150毫升透明溶液移至500毫升三角烧瓶中，加入50毫升浓盐酸（使溶液的酸度为3 M）。再加入25克50%的次膦酸，在水浴上加热2～4小时。将此溶液❶在水中冷却，用50～60毫升浓氨水进行中和，直到所生成的氢氧化锗的沉淀不再消失。在加压下向此溶液中通入硫化氢直至饱和。将生成的红棕色沉淀收集在古氏漏斗中，用盐酸调至微酸性的水洗涤。在五氧化二磷上进行干燥。得量为化学计算量。

用二硫化锗制备时

$$H_2O + GeS_2 + HPH_2O_2 + 2HCl \longrightarrow GeCl_2 + H_2PHO_3 + 2H_2S$$

$$GeCl_2 + H_2S \longrightarrow GeS + 2HCl$$

可利用上述反应。往500毫升三角烧瓶中装入200毫升6 M盐酸，再将5克二硫化锗投入盐酸中，使其悬浮，加入50毫升50%次膦酸。在水浴上加热混合液要经常搅拌，直至成为无色透明。以后就按照用二氧化锗制备时的情况进行操作。

性质 一硫化锗为红棕色斜方晶系结晶。比重3.78（有的文献为4.012）。干燥的硫化锗在空气中稳定。熔点625～665℃（也有的文献为530℃）。一硫化锗只能从弱酸性或碱溶液制得，酸度增加时重新溶解。与氯化氢在室温下也能反应而分解

$$GeS + 2HCl \longrightarrow GeCl_2 + H_2S$$

【162】 二硫化锗 (germanium disulfide) $GeS_2 = 136.71$

关于二硫化锗的制法有：在850℃时，使硫黄蒸气与硫化氢气的混合气作用于金属锗粉的办法[204]；在硫黄蒸气中加热二氧化锗的方法[205]；在二氧化锗的盐酸溶液中通入硫化氢的方法[206]。在此仅叙述在硫酸溶液中用硫化氢使锗沉淀的方法[203][207]。

制法[203][207]

$$GeO_2 + NaOH \longrightarrow Na_4GeO_4 + 2H_2O$$

---

❶ 取5毫升此溶液，与150毫升3M硫酸混合而为硫化氢所饱和时，如果不出现沉淀物，则还原完毕。

$$Na_4GeO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow Ge(SO_4)_2 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$Ge(SO_4)_2 + 2H_2S \longrightarrow GeS_2 + 2H_2SO_4$$

往250毫升烧杯中装入5克二氧化锗，用水润湿，加入25毫升10M氢氧化钠水溶液，缓缓加热。将溶液冷却，用3M硫酸中和。调整酸浓度为0.1M，通入硫化氢，就可使锗以外的重金属沉淀，对此进行过滤分离。往滤液中加入9M硫酸，调整酸度为3M，纯白色的二硫化锗就沉淀下来。把沉淀收集在古氏漏斗中，用水洗涤。

此外，还有用硫化铵的方法[203]

$$GeO_2 + 3(NH_4)_2S + 2H_2O \longrightarrow (NH_4)_2GeS_3 + 4NH_4OH$$

$$(NH_4)_2GeS_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + GeS_2 + H_2S$$

由于这时所发生的硫化氢与硫酸反应而生成硫黄，用甲苯洗涤后，在真空中加热至400～500℃就可除去。

性质 二硫化锗为白色斜方晶系结晶。熔点825℃。比重3.01。不溶于强酸。用王水可分解，能溶于碱金属氢氧化物及氢氧化铵的热溶液中。在空气中于260～280℃时开始氧化。溶于氨水而用过氧化氢氧化时，就可制得二氧化锗。

【163】 氧硫化碳 (carbonyl sulfide) $COS = 60.07$

制法1[208] 用一氧化碳制备

$$CO + S \longrightarrow COS$$

用图2-43所示的装置进行合成。从装置中将空气逐出，通入一氧化碳，将加入到c中的硫黄加热到沸点。用电炉将支管d加热至350℃。所生成的COS气流同CO一起通过容器e、f、g后，在捕集器h中冷凝。此时g_1为－20℃，g_2及g_3为－60℃。因冷凝的气体约含2%杂

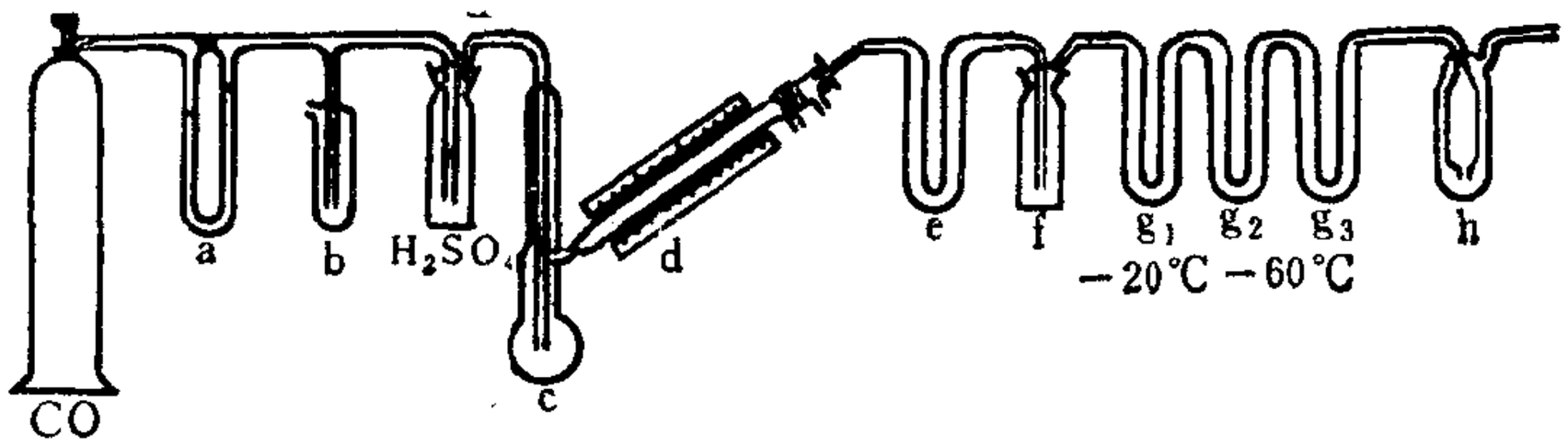


图 2-43 氧硫化碳的制备装置

质，可用高真空蒸馏法除去。气体的通过速度，以硫黄粉末不致达到冷橡皮塞附近或不致堵塞管为合适。收率75%

制法2[209] 用硫氰酸铵制备

$$NH_4SCN + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + COS$$

在1000克水中加入2080克浓硫酸，充分冷却以后，将此装入备有出气管的圆底烧瓶中，烧瓶浸放在水浴内。从滴液漏斗加入饱和NH_4SCN水溶液（200毫升），如将烧瓶加热到约30℃，就产生大量气体而搅动。因为在所产生的气体中含有NH_3、H_2S、CS_2、CO_2、HCN、H_2O等杂质，首先通过装满33%NaOH的干燥管，再通过两个装满石英的干燥塔及一个装满$CaCl_2$的干燥管，最后在冷却至－70℃的U形管中冷凝下来。以NH_4SCN计，收率为75%。

性质 氧硫化碳为无色、稍有臭气的有毒气体。熔点－138.20℃，沸点－50.20℃。与空气混合达到11.9～26.5%（体积）时就具有爆炸性。在300℃时分解为CO及S。在空气中燃烧生成CO_2及SO_2。可以在干燥状态下贮存，但有水及水蒸汽时就会水解。与水缓慢反应而生成CO_2与H_2S。可被KOH吸收而迅速分解。1克水可溶解0.54毫升(20℃)，1毫升乙醇可溶8毫升（22℃），1毫升甲苯可溶15毫升（22℃）。更易溶解于CS_2。比重1.24（液体、－87℃）。气体1升重1.073克（0℃）。

2.4 硼的化合物

【164】 三聚硼吖嗪 (borazine) $B_3N_3H_6=80.50$

制法[210]

$$B_3Cl_3N_3H_3 + 3NaBH_4 + 3(C_4H_9)_3N \longrightarrow B_3N_3H_6 + 3NaCl + 3(C_4H_9)N\cdot BH_3$$

合成时所需要的时间为3～4小时。所有装置在使用前必须充分干燥，并且通入惰性气体（氩或氮）。市售的$NaBH_4$可不必提纯直接使用。二甘醇二甲（基）醚（diglyme）与氢化钙一起回流8小时，加入$LiAlH_4$继续蒸馏。取市售品$(C_4H_9)_3N$与乙酸酐回流，在大气压下进行蒸馏。又，2,4,6-三氯三聚硼吖嗪宜在高真空中经40℃时

升华。

在2升三口烧瓶上装有搅拌器、回流冷凝器（装有氢氧化钾干燥管）、750毫升滴液漏斗（上面装有进气管及调节气压的支管）。在操作中，通过进气管缓缓通入干燥氮气流（或氩气流）。将77克 $NaBH_4$（过量25%）溶于600毫升二甘醇二甲醚中，并装进烧瓶内，烧瓶放入保持在0℃的水浴中进行冷却。在激烈搅拌下，加入380克 $(C_4H_9)_3N$（约过量25%）。然后把有100克2,4,6-三氯三聚硼吖嗪溶于250毫升二甘醇二甲醚的溶液经1～2小时滴入反应器内。添加毕，进一步搅拌继续冷却30分钟。再将40厘米的维德米尔（Widmer）管装在反应器上，将此与冷凝捕集器（用干冰-甲醇冷却）和高真空系统（1毫米汞柱以下）连接起来。将反应器调至室温以后，徐徐加热至40～50℃对生成物进行蒸馏。这时三聚硼吖嗪及某些副产物均凝聚在捕集器中。对粗三聚硼吖嗪蒸馏在25厘米的罩式塔(塔中充满不锈钢螺旋)中在大气压下、干燥氩气流中进行再蒸馏。接受器用冷冻剂（冰盐水）冷却。可制得约18～20克的三聚硼吖嗪。收率为41～46%。

性质 三聚硼吖嗪为无色液体。熔点-58℃，沸点55℃。比重0.824（0℃）。易水解，在贮存中有部分分解。将提纯的样品，装入安瓿，放在实验室的架上，在普通光线下，在数周内也有发生爆炸性的情况。贮存于暗室，在数月之内是稳定的。可溶于无水的非极性溶剂中。

【165】 2,4,6-三氯三聚硼吖嗪 (2,4,6-trchloroborazine)

$$B_3Cl_3N_3H_3 = 183.83$$

制法[211] 用三氯化硼和氯化铵制备

$$BCl_3 + CH_3CN \longrightarrow CH_3CN \cdot BCl_3$$

$$3CHCN \cdot BCl_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3Cl_3N_3H_3 + 9HCl + 3CH_3CN$$

准备一个1升三口烧瓶，安装搅拌器，在一个口上装回流冷凝器，在其上部装一个冷凝管（杜瓦型冷凝器)。剩下的一个口再装一个冷凝管，作为出口端冷凝器接一个氯化钙干燥管。在冷凝管上装一个带弹簧夹的橡皮管，橡皮管与三氯化硼罐相连接。三氯化硼罐最好

是能在单盘天平上简易称量的那样大小的罐。制备以前，往装置内通入氮气使之干燥。所用之氯化铵也在110℃进行干燥，所用之氯苯用无水硫酸钠脱水，在反应器中装入250～300毫升氯苯、16.4克乙腈（0.4摩尔）。在入口及出口处的冷凝管里装满干冰-丙酮混合物，打开预先称量的三氯化硼罐，从入口处的冷凝管向反应器中滴入三氯化硼。搅拌之，即生成乙腈与三氯化硼的无色不溶性加成物。经常称量三氯化硼罐，一直持续至加完50克（约0.42摩尔）三氯化硼为止。这一过程，一般约需2小时。加完之后，取下入口处的冷凝管，将21.5克（0.4摩尔）氯化铵加到反应器中。原安装冷凝管可用玻璃磨口塞堵住。反应混合物经5小时的回流冷凝，氯化氢的产生，一直持续到反应接近终了。在氮气流下将反应液移至500毫升单口烧瓶中，用回转蒸发器进行真空蒸馏以除去溶剂。将残余的固体在真空中冷却至-10℃的捕集器内在45℃时升华。得量为17～18克（收率约70%）。

性质 2,4,6-三氯三聚硼吖嗪为无色针状结晶。对湿气极为敏感，用上述方法制备时，从捕集器中取出的时候，必须在干燥室中进行操作，贮存时，应放在充满氮的干燥器内，干燥器应置于冷库。还有，长时间贮存后，使用时必须进行再升华。熔点83～84℃，主要的红外光谱为3442、1445、1031、731、706厘米$^{-1}$。^{1}H核磁共振为-5.2ppm（TMS标准）。

【166】 磷酸硼 (boron phosphate) $BPO_4=105.78$

制法[212] $H_3BO_3 + H_3PO_4 \longrightarrow BPO_4 + 3H_2O$

将按化学计量比的磷酸和硼酸的混合物加热至80～100℃，或者使两者的水溶液混合并在水浴上蒸发而制得。将无定形产品在1000℃加热2小时就可形成结晶。将氧化硼和磷酸氢二铵混合并加热也可制得[213]。或者在硼酸与磷酸的混合物（摩尔比1:1）中加入少量水，在100℃回流6小时使之反应，接着卸下冷凝器，将水蒸发除去，将所制的粘稠液移至蒸发皿中，在减压下（10^{-4}毫米汞柱）于室温时使之脱水20小时，大部分的水就可去掉。将结晶粉碎盖严贮存[214]。

性质 磷酸硼为正方晶系结晶。密度为2.802克/厘米^3（根据x射线数据）。低温法产品稍溶于水，能水解。水解后的溶液显强酸性。

吸湿性小，已知水合物为$BPO_4 \cdot nH_2O$（n＝6、5、4、3），如加热至高温（约1450℃）就开始蒸发。已知其可作为固体酸性催化剂。

2.5 稀有气体化合物

【167】 二氟化氪 (krypton difluoride)　　$KrF_2=121.80$

二氟化氪的制法有：在低温下用紫外线及电子束照射氪及氟的混合气的方法；在低温下放电的方法等。如氙那样热的方法尚未成功。在此推荐最常采用的放电法。

制法[215]　反应器为派热克斯玻璃制，准备两根铜制电极。电极直径及两极间的距离分别为2厘米及7厘米。将容器及其他附件在真空中充分烧净以后，充满氪及氟。反应条件如下：F_2/Kr的配料比为2/1，压力为12～50毫米汞柱，温度为－187℃，放电电流15～20毫安，放电电压为3000～4000伏。

性质　二氟化氪在常温下为升华性的无色体。蒸气压在0℃G为29毫米汞柱。在室温下徐徐分解。为高效氟化剂[216]。

【168】 二氟化氙 (xenon difuoride)　　$XeF_2=169.30$

制备装置由供氟系统、合成-提纯系统及真空排气系统组成，合成提纯系统的配管之一例示于图2-44中（关于供氟系统可参阅〔2〕）。使用之前，必须确证装置气密性良好，与此同时应除去系统内的杂质。为此可在高真空下烧净后继续抽气，将低于1大气压的任意压力下的氟接入系统，并封存，使有机物等分解，从真空排气系统除去之。

制法1[218]　将氙与氟混合加热，就生成二氟化氙，如氟量增加，则依次进行下述反应也生成四氟化氙、六氟化氙。如氟氙配料比、反应温度、反应压力选择恰当，可提高所需的氟化氙的收率。在合成XeF_2时，氙量应比XeF_2中的氙与氟之比过量。例如Xe/F_2的配料比为1.3/1～2.0/1，压力为1.5～4.5大气压，温度为400℃，使其反应2小时左右。将生成物收集在冷却至－75℃的捕集器中，未反应的氙由真空排气系统排出。X_2F_2的收率在95%以上。生成物中含有少量XeF_4等高级氟化物。为了提纯，取生成物的一部分，分几次使其挥

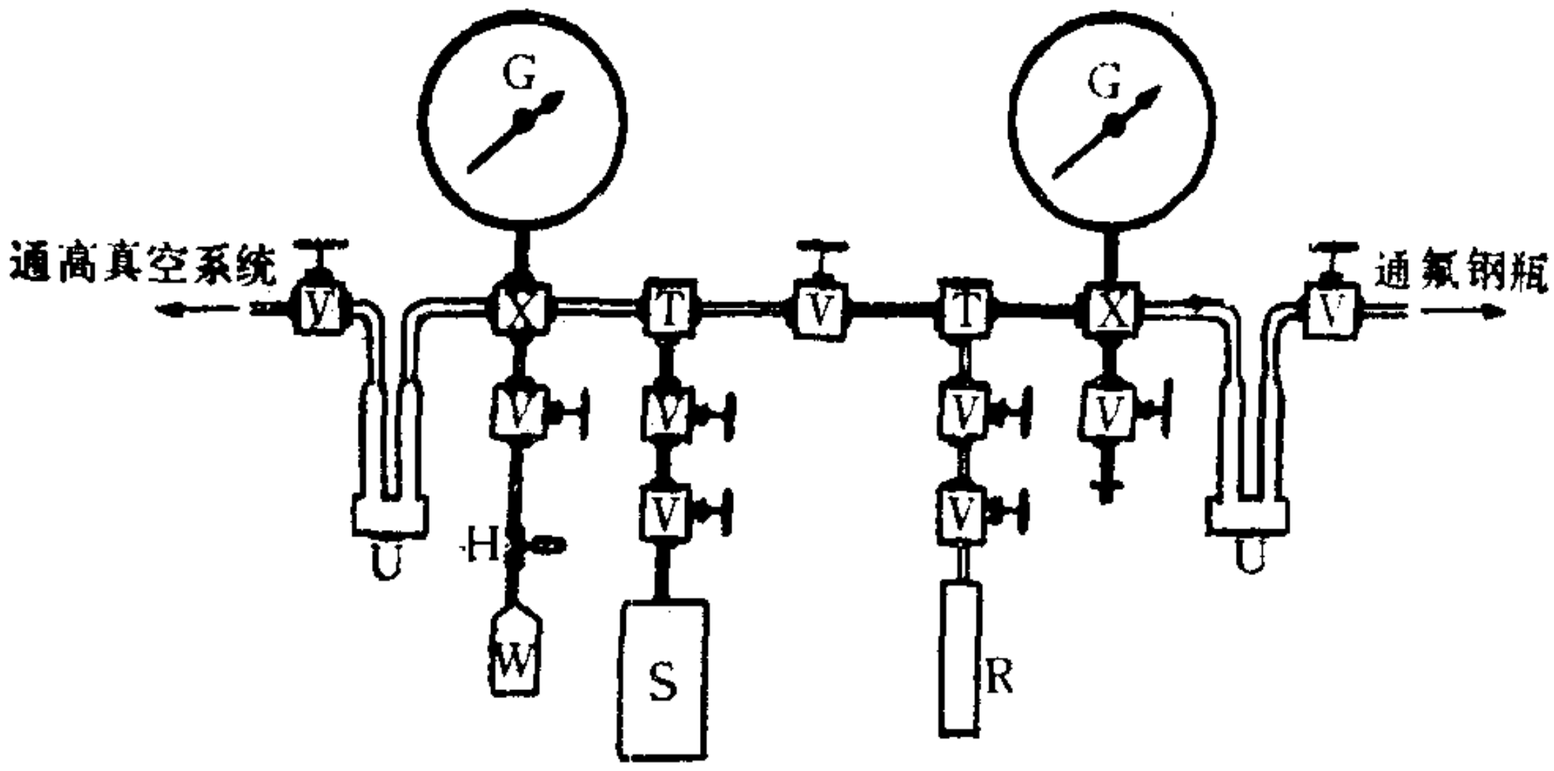


图 2-44 二氟化氙的合成-提纯系统[217]

V—阀；T—三通接头；X—四通接头（均为钼制，耐压为2109公斤/厘米²）；H—黄铜阀（Hoke 4172M_2B）；G—钼制波登（Bourdon）管式压力计；U—捕集器；W—称量用容器；S及R—反应或贮存用容器（均为镍制，焊接连接）

发除去。因为这种制法是在高温加压下进行的，故需要如图2-44所示的金属配管，但这种方法也适用于XeF_2以外的高级氟化物及其他化合物的合成，这是其有利之处。但对XeF_2来说，还有下述简便方法。

制法2[219][220] 向派热克斯玻璃制反应器中以1大气压左右充入氟及氙，并使氙较相当于XeF_2的配料比稍过量。如将反应器在日光照射下，于室温放置24小时以上就徐徐生成XeF_2，再经过数周，就可看到有XeF_2结晶析出、成长。即使是微量的水残留在容器中，就会很快地腐蚀玻璃，故在通入氟之前，应仔细进行烧净。

性质[220][221] 二氟化氙在室温下为具有3～4毫米汞柱蒸气压的升华性无色透明结晶。三相点为129.03℃。贮存在镍制、钼制容器，及干燥玻璃容器内稳定。水解就生成氙及HF。是高效氟化剂，可使许多有机、无机化合物氟化而放出氙。容易同NbF_5等过渡金属的五氟化物形成复盐。可用以氯化银为窗片的充气光电池测定红外吸收光谱，判断有机杂质。

【169】 **四氟化氙**（xenon tetrafluoride） $XeF_4=207.29$

制法[222] 与XeF_2的场合一样，用氙与氟的混合加热制备，但产品中混有XeF_2及XeF_6。例如在F_2/Xe配料比为5/1、压力为6大气压、温度为400℃的条件下，使其反应1小时。然后，将反应器骤冷

至－78℃左右，令生成物凝固，气相中残余的过剩氟。可用真空泵排出。如增加氟量并提高压力，就可减少XeF_2的生成。在这种条件下，反而可促进XeF_6的生成，但是因为XeF_6蒸气压较XeF_4高，故可利用这一点使生成物之一部分挥发而除XeF_6。再者，XeF_6在室温附近，可与氟化钠生成复盐[223]，也可利用这一点除去XeF_6。即，使生成物与 NaF 在 50℃ 时，在容器内共存数小时之后，打开容器入口处的阀门，使XeF_4进入其它容器冷凝收集之。$XeF_6 \cdot NaF$复盐的离解在100℃以下不能进行。

性质 XeF_4与XeF_2一样在室温下为无色透明结晶，有升华性。三相点为117.10℃。水解反应的机理很复杂，除生成氙、氟化氢、氧外，还生成三氧化氙。XeF_4很难与金属氟化物生成复盐。在400℃时，使之与氢反应，可定量地生成氟化氢和氙，利用此点可以掌握生成物的组成。XeF_4与XeF_2一样也是高效氟化剂[221][222][224]。

【170】 四氟氧化氙 (xenon tetrafluoride oxide) $XeF_4O=223.29$

利用六氟化氙与水的反应，或六氟化氙与硅的反应均可生成四氟氧化氙，两种反应均可用下述反应式表明逐级反应进行情况，最后生成三氧化氙。

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeF_4O + 2HF \qquad (2\text{-}1)$$

同理

$$XeF_4O \xrightarrow{H_2O} XeO_2F_2 \xrightarrow{H_2O} XeO_3 \qquad (2\text{-}2)$$

$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeF_4O + SiF_4 \qquad (2\text{-}3)$$

同理

$$XeF_4O \xrightarrow{SiO_2} XeO_2F_2 \xrightarrow{SiO_2} XeO_3 \qquad (2\text{-}4)$$

因此，制备高纯度XeF_4O是困难的。还未见到直接合成法，因为首先需要制得XeF_6。XeF_6的合成可用与 XeF_2、XeF_4 等相同的合成法，由氙和氟直接反应而制得。详情可参阅有关文献[223][225][226]。

制法1[227] 由XeF_6的水解制备

根据反应 (2-1)，将所需要量的 XeF_6 及水依次投入用液氮冷却的镍制反应器中，使其凝固。然后关闭反应器入口阀，使反应器达到

室温。此时，可调节收集量，使XeF_6与水在容器内完全蒸发。放置约30分钟后，将反应器用干冰冷却到--78℃，使生成物凝固。在这种状态下，抽真空，就可除去蒸气压高的HF。利用容器-容器间的真空蒸馏进行提纯。这时，XeF_4O就转移到冷却达－78℃的低温容器内，抽真空能除去较易挥发的杂质。除去较难挥发杂质的场合，将试样保持在－25℃进行真空蒸馏，杂质就残存下来而分离。

制法2[227] 用XeF_6及二氧化硅制备

将石英玻璃容器抽成真空，用液氮冷却之后，将XeF_6送入容器使其凝固。关闭容器入口阀，加热至约50℃，XeF_6与容器SiO_2的反应（2-3）就缓缓进行。XeF_6完全被消耗掉，则XeF_6特有的黄色就消失。这时容器有相当程度的腐蚀，在底部生成无色的液体。就这样放置，就可进行反应（2-4），将容器冷却至－78℃左右以后，打开入口阀，抽真空除去SiF_4。关闭真空系统阀，升高反应器的温度，将蒸馏出来的XeF_4O移至另一镍制容器内保存。如果反应过度，就会生成爆炸性XeO_3，所以必须注意。

性质 四氟氧化氙在室温时为无色透明的液体。蒸气压在0℃时为28毫米汞柱。熔点－46.2℃，沸点101.5℃。与XeF_6一样与碱金属氟化物可生成复盐，但不如XeF_6的复盐稳定[221][228]。

【171】 四氧化氙 (xenon tetraoxide) $XeO_4=195.30$

制法[229] 四氧化氙可由Na_4XeO_6或Ba_2XeO_6同浓硫酸反应而制得，但后者XeO_4的收率高。

$$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 \longrightarrow XeO_4 + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$BaXeO_6 + 2H_2SO_4 \longrightarrow XeO_4 + 2BaSO_4 + 2H_2O$$

作为原料的这些盐类，应使用在真空干燥器中干燥过的，硫酸应使用经煮沸而除去水分的。取5毫升硫酸装入派热克斯玻璃容器中，冷却至－5℃后，抽真空。然后慢慢加入约500毫克Ba_2XeO_6。由于Ba_2XeO_6在硫酸中的溶解度小，反应徐徐进行。根据起泡情况可看出反应的进行程度。将U形管安装在反应器的排气管上，用液氮进行冷却，就可析出浅黄色XeO_4。

将XeF_6分别溶于$Ba(OH)_2$及NaOH的水溶液中，就生成Ba_2XeO_6

及 Na_4XeO_6 的白色沉淀。用这种方法，可混进杂质氟化物。将碱溶液加到 XeO_3 水溶液中，就能制得较高纯度的沉淀物 $BaXeO_6$ 及 Na_4XeO_6[230]。所沉淀出来的盐含有几个分子的水合水，加热至约100℃，就变成无水物[226]。以氮气为载气将 XeF_6 通入水中，就可制得XeO_3水溶液[231]。如水倒流进入XeF_6 容器内就有引起爆炸之虞，故应注意切勿使载气流中断。吹气管可用聚三氟氯乙烯（Kel-F）制，装水容器可用聚四氟乙烯（PTFE）制。XeO_3 水溶液照样可保存在PTFE制容器内。

性质 四氧化氙为黄色、有升华性的固体。蒸气压在 0℃ 时为25毫米汞柱，－35℃时为 3 毫米汞柱。固体极不稳定，即使在－40℃也有爆炸的可能性。气体的处理比固体容易，但在室温下能分解。

【172】 八氟氙（Vl）酸铯〔caesium octafluoroxenonate (Vl)〕

$Cs_2XeF_8=549.10$

XeF_6 与碱金属氟化物反应可生成各种化合物。氟化铯的场合，按下式可生成Cs_2XeF_8。

$$CsF + XeF_6 \xrightarrow{50℃} CsXeF_7 \qquad (2\text{-}5)$$

$$2CsXeF_7 \longrightarrow Cs_2XeF_8 + XeF_6 \qquad (2\text{-}6)$$

制法[232] 将氟化铯在真空中于 100～200℃时干燥至恒量，取一定量放入反应器内。将反应器抽成真空后，冷却至－78℃，使同一配管系统的另一容器中的XeF_6在反应器中冷凝。XeF_6 按上述反应需要的量（化学计量）过量一些。关闭反应器入口阀，加热至50℃CsF 就溶解到液化的XeF_6中，生成黄色的 $CsXeF_7$。进一步继续加热，就根据（2-6）式生成无色的Cs_2XeF_8。过剩的 XeF_6 利用真空蒸馏，重新回收到原来的容器中。

性质 八氟氙（Vl）酸铯在400℃以下为稳定的无色结晶。400℃以上就分解为CsF与XeF_6，在大气中能水解。

参 考 文 献

〔1〕 H. H. Rogers, S. Evans, J. H. Johnson, J. Electrochem. Soc., 111, 701 (1964).

〔2〕 H. H. Rogers, S. Evans, J. H. Johnson, T. Electrochem. Soc., 111, 705

(1964).
〔3〕 M. E. Runner, G. Balog, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 78, 5183 (1956).
〔4〕 H. Touhara, H. Shimoda, K. Nakanishi, N. Watanabe, J. phys. Chem., 75,2222(1971).
〔5〕 R. L. Jarry, W. Davis, J. Phys. Chem, 57,600(1953).
〔6〕 宇梶六夫，茵山育造，分析化学，9,604(1960).
〔7〕 "Inorg. Synth.", Vol. I, p. 147.
〔8〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S. 256.
〔9〕 "Inorg. Synth.", Vol. I, p. 149.
〔10〕 J. W. Georg, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 46, International Publ. Inc., New York(1960).
〔11〕 "Inorg. Synth.", Vol. 1, p. 159; 藤本昌利 (L物性]编辑委员会编)，"ものをきれいにする方法"，p.65,槙书店(1965).
〔12〕 J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.", Vol. Ⅱ,p. 172, Longmans, Green & CO. Ltd., London (1960).
〔13〕 K. H. Slatta, Ber., 67,1028(1934).
〔14〕 L. Birckenbach, E. Buchner, K. Kraus, E. Kayser, Ber., 73, 1153 (1940).
〔15〕 Brauer, "Präp. Inorg. Chem.", p. 669.
〔16〕 U. S. Pat., 2676923(1954).
〔17〕 Brauer"Präp. Anorg. Chem.", 3.Aufl., S. 156.
〔18〕 M. Randall, F. R. Bichowsky, J Am. Chem. Soc., 40, 373 (1918); "Inorg. Synth.", Vol. I,p. 111.
〔19〕 E. Grünert, J. Prakt. Chem., 122,1(1929).
〔20〕 F. Fehér, K. Naused, H. Weber, Z. Anorg. Allg. Chem., 290, 303 (1957).
〔21〕 A. Klemenc, O. Bankowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 208, 348 (1932).
〔22〕 F. Fehér, W. Laue, Z. Naturforsch., 88,687(1953).
〔23〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S. 315.
〔24〕 F. Fehér, W. Laue, Z. Anorg. Allg. Chem., 288,103(1956).
〔25〕 F. Fehér, W. Laue, G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem., 288, 113 (1956).
〔26〕 F. Fehér, G. Winkhaus, Z. Anorg. Allog. Chem., 288 123 (1956).
〔27〕 F. Fehér, W. Laue, G. Winkhaus, Z. Anorg. Allg. Chem., 290, 52 (1957).
〔28〕 "Inorg.Synth.", Vol. Ⅱ,p. 184.
〔29〕 Brauer, "Präp Anorg. Chem.", 3.Aufl., S. 413.
〔30〕 Brauer, "Prep, Inorg. Chem.", p. 460.
〔31〕 Brauer, "Prep, Inorg. Chem.", p. 469.
〔32〕 "Inorg. Synth.", Vol. I, p. 90.
〔33〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem.", p. 477.
〔34〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem.", p. 496.
〔35〕 "Inorg; Synth.", Vol. I,p. 87.

〔36〕 M. Baudler, H. Ständeke, M. Kemper, Z. Anorg. Allg. Chem., 388, 125 (1972).
〔37〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 525.
〔38〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 417, Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔39〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 593.
〔40〕 J. M. Bellama, A. G. Diarmid, Inorg, Chem., 7, 2070 (1968).
〔41〕 В. М. Кедыаркин, А, Д. Зорин Тр Хlм. Хlм. Технор., 1965, 161; C. A., 67, 119239n(1967).
〔42〕 多田治, "劳动科学丛书24, 有害物管理のための测定法", 第Ⅰ部无机编(下), p. 166; 劳动科学研究所 (1972).
〔43〕 A. Stock, "Hybrides of Boron and Silicon", Cornell Univ, Press, Ithaca, New York(1933); W. C. Johnson, S. Isenberg, J. Am, Chem. Soc., 57, 1349(1935).
〔44〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅺ, p. 172.
〔45〕 "Inorg. Synth", Vol. Ⅶ, p. 34.
〔46〕 "Inorg. Synth", Vol. Ⅺ, p. 16.
〔47〕 Ind. Eng, Chem., 39, 289(1947).
〔48〕 U. S. Pat. 3446592.
〔49〕 Brit. Pat. 1155979.
〔50〕 J. W. Grisard, H. A. Bernhardt, G. D. Oliver, J. Am. Chem. Soc., 73, 5725(1951).
〔51〕 E. Lehmann, D. Nanmaun, M. Schmeisser, Z. Anorg, Allg. Chem., 388 1(1972).
〔52〕 "Inorg. Synth", Vol. Ⅲ, p. 184.
〔53〕 "Inorg. Synth", Vol. Ⅰ, p. 109; O. Ruff, W. Menzel, Z. Anorg. Allg, Chem., 190, 257(1930); J. H. Simions, "Fludrine Chemistry", Vol. 1, p. 28, Academic Press Inc., New York(1950).
〔54〕 A. H. Borning, K. E. Pullen, Inorg. Chem., 8, 1791(1969).
〔55〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 162.
〔56〕 青山新一, 樱场周吉, 日化, 62, 208(1941).
〔57〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅲ, p. 119.
〔58〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 287.
〔59〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 3. Aufl., S. 380.
〔60〕 渡辺信淳编 "フッ素化学と工业", 2卷, p. 1, 化学工业社(1973)。
〔61〕 渡辺信淳, 田坂明政, 中西浩一郎, 电气化学, 36, 685(1968).
〔62〕 渡辺信淳, 田坂明政, 中西浩一郎, 电气化学, 37, 481(1969).
〔63〕 "Inorg. Synth.", Vol. 1, p. 65.
〔64〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem.", p. 479.
〔65〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem.", p. 480.
〔66〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅳ, p. 149.
〔67〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅴ, p. 95.
〔68〕 H. S. Booth, A. R. Bozarth, J. Am. Chem. Soc., 61, 2927(1939); G. Tarbutton, E. P. Egan, Jr., S. G. Frary, J. Am. Chem. Soc., 63, 1782

(1941).
〔69〕 F. Seel, K. Ballreich, W. Peters, Ber., 92,2117 (1959).
〔70〕 E. L. Muetterties, J. E. Castle, J. Inorg, Nucl. Chem., 18, 148(1961).
〔71〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 189.
〔72〕 E. L. Muetterties, T. A. Bither, M. W. Farlow, D. D. Goffmann, J. Inorg. Nucl. Chem., 16,52(1960).
〔73〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 190.
〔74〕 Brauer. "Prep. Inorg. Chem.", p. 191.
〔75〕 A. F. Childs, L. T. D. Williams, U. S. Pat., 2957017 (1960); Brit. Pat., 810930(1959); H. G. Cook, et al., J. Chem. Soc., 1941,2921; H. McCombie, B. C. Saunders, Nature, 157,776(1946).
〔76〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 192.
〔77〕 L. Kolditz, Z. Anorg. Allg. Chem., 284,144(1956).
〔78〕 L. Kolditz, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7,8(1965).
〔79〕 例如:Farbwerke Hoechst A. G., Ger. Pat., 1104931(1961).
〔80〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅱ,p. 145.
〔81〕 中根正典，三宅义造，一柳博康，藤原京治，工化，73,682(1970).
〔82〕 H. Muller, Z.Chem., 5,295(1862).
〔83〕 T. H. Austin, J. Phys. Chem., 28,510(1924).
〔84〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ, p. 99.
〔85〕 D. S. Payne, "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 4,p. 109, Interscience Publ. Inc., New York(1967).
〔86〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅱ, p. 147.
〔87〕 D. S. Payne, "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 4, p. 134, Interscience Publ. Inc., New York(1967); D. F. Toy (J. C. Bailar, Jr., et al., ed.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 429, Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔88〕 A. I. Popov, N. E. Skelly., J. Am. Chem. Soc., 76,3916(1954).
〔89〕 I. R. Harris, D. S. Payne, J. Chem. Soc., 1961, 1730.
〔90〕 F. E. E. Germann, R. N. Traxler, J. Am. Chem. Soc., 49, 307 (1927); Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 540.
〔91〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2,p. 419,Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).
〔92〕 D. S. Payne, "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 4, p. 85, Interscience Publ. Inc., New York(1967).
〔93〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 539.
〔94〕 M. Baudler, G. Fricke, Z. Anorg. Allg. Chem., 319,211(1963); M. V. Thomas, Bull. Soc. Chim. Fr., 15,1090 (1896).
〔95〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem", p. 197.
〔96〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅳ,p. 150.
〔97〕 Russell, Rundle, Yost, J. Am. Chem. Soc., 63,2825 (1941).
〔98〕 O. Ruff, W. Menzel, H. Plant, Z. Anorg. Allg. Chem., 206,61(1932).
〔99〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 198.
〔100〕 鸟养荣一，大工试季报，6,122(1955).

〔101〕 L. Müller, G. Haake, Freiberg. Forschungsh., B83,5(1963).
〔102〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ,p. 103.
〔103〕 D. Cubicciotti, H. Eding, J. Phys. Chem.,69,2743(1965).
〔104〕 W. C. Schumb, J. R. Aronson, J. Am. Chem. Soc., 81,806(1959).
〔105〕 渡辺信淳，公文洁，电气化学，31,756(1963)。
〔106〕 渡辺信淳，涉谷敦义，工化，71,963(1968)。
〔107〕 渡辺信淳，高岛正之，工化，74,1788 (1971)。
〔108〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅳ,p. 145.
〔109〕 "实化"， 9 卷,p. 502。
〔110〕 L. J. Bᵉlf, Chem. Ind., 1955,1296.
〔111〕 J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. Ⅵ, p. 960, Longmans, Green & Co. Ltd., London (1953); Vanino, "Präp. Chem.", B. 1,S. 295;"实化"， 9 卷， p. 504.
〔112〕 Brit. Pat., 728919(1955);C. A. 49,13610e(1955).
〔113〕 D. F. Stedman, U. S. Pat., 2621111(1952);"Inorg, Synth.", Vol. Ⅰ, p. 42.
〔114〕 A. Kaczmarczyk, M. Millard, J. W. Nuss, G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 26,421(1964); A. Kaczmarczyk, J. W. Nuss, G. Urry, ibid., 26,427 (1964).
〔115〕 H. Kautzky, H. Kautzky, Jr., Ber., 89,571(1956).
〔116〕 C. Martin, J. Chem. Soc., 105,2836,2860(1914); Ber., 45, 2907 (1912): 46,2442,3289(1913);"Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ,p.42.
〔117〕 R. Schwarz, H. Meckbach, Z. Anorg. Chem., 232, 241 (1937), Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", S. 518.
〔118〕 Vanino, "Präp. Chem.", B. 1,S. 296;Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 521.
〔119〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 520.
〔120〕 K. H. Lieser, H. Elias, H. W. Kohlschütter, Z. Anorg. Allg. Chem., 313,199(1961).
〔121〕 W. C. Schumb, R. C. Young, J. Am. Chem. Soc., 52, 1464 (1930); "Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ,p. 38; Brauer., "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 521.
〔122〕 G. Szekely, J. Electrochem. Soc., 104,663 (1957).
〔123〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 538.
〔124〕 "实化",10卷,p. 444。
〔125〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 537.
〔126〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅱ,p. 102,106.
〔127〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅲ,p. 63.
〔128〕 E. A. Flood, J. Am. Chem. Soc., 55,4935(1933).
〔129〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1,Aufl., S. 540.
〔130〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ,p. 21.
〔131〕 M. Stacey, et al., "Advances in Fluorine Chemistry", Vol. Ⅰ,Butterworth & Co. Ltd., London(1960).
〔132〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅲ,p. 27.

〔133〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅻ, p. 146.
〔134〕 G. Barth-Wehrenalp, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 266(1956).
〔135〕 A. Engelbrecht, H. Atzwanger, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 348(1956).
〔136〕 Vanino, "Präp. Chem.", S. 99.
〔137〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2 Aufl., S. 346.
〔138〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅰ, p. 114.
〔139〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2. Aufl., S. 347.
〔140〕 V., Gutmann, Monatsh. Chem., 85, 393(1954).
〔141〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅲ, p. 130.
〔142〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2. Aufl., S. 388.
〔143〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅺ, p. 199.
〔144〕 J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. Ⅷ. Suppl. Ⅱ, p. 420, Longmans, Green & Co. Ltd., London(1967).
〔145〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 513.
〔146〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 193.
〔147〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, p. 432, Pergamon Press. Ltd., Oxford(1973).
〔148〕 中根正典, 三宅义造, 一柳博康, 藤原京治, 工化, 73, 883(1970).
〔149〕 H. Grunze, Z. Anorg. Allg. Chem., 313, 316(1961).
〔150〕 R. Klement, O. Koch, K. H. Wolf, Naturwissenschaften, 41, 139(1955); Z. Anorg. Allg. Chem., 282, 149(1955).
〔151〕 H. Grunze, Z. Anorg. Allg, Chem., 296, 63(1958); 298, 152(1959).
〔152〕 A. A. Asadorian, G. A. Burk, U. S. Pat., 2941684(1960).
〔153〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅱ, p. 151.
〔154〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 534.
〔155〕 V. Mark, C. Dungan, M. Crutehfield, J. Van Wazer, "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 5, p. 228, Interscience publ. Inc., New York (1967); T. D. Farr, Chemical Engineering Report, №8, TVA, Wilson Dam, Alabama(1950).
〔156〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 493.
〔157〕 "Inorg. Synth.". Vol. Ⅳ, p. 71.
〔158〕 F. Knotz-öster, Chem-Ztg., 50, 128 (1949); Brauer, "Prep. Inorg, Chem.", p. 532.
〔159〕 G. Schrader, Ger. Pat., 675303(1929).
〔160〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 535; "Inorg, Synth.", Vol. Ⅱ, p. 153.
〔161〕 W. Kuchen, H. Ecke, H. G. Beckers, Z. Anorg. Allg. Chem., 313, 138(1961).
〔162〕 H. S. Booth, C. A. Seabright, J. Am. Chem. Soc., 65, 1834(1943).
〔163〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 194.
〔164〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅸ, p. 75.
〔165〕 柴田雄次, 木村健二郎监修, "无机化学全书Ⅳ-6, リン", p. 329, 丸善(1965)。
〔166〕 L. F. Audrieth, R. Steinman, A. D. F. Toy, Chem. Rev., 32, 107(1943).
〔167〕 R. Sehenck, G. Römer, Chem. Ber., 578, 1343(1924).
〔168〕 小林悦郎, 日化, 87, 131(1966).

〔169〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 575.
〔170〕 A. Besson, Compt. Rend., 114,1479(1892).
〔171〕 K. John, T. Moeller, J. Am. Chem. Soc., 82,2647(1960).
〔172〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅶ,p. 76.
〔173〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅴ,p. 44.
〔174〕 "实化", 9 卷,p. 490。
〔175〕 "实化", 9 卷,p. 492; Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 505。
〔176〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 476.
〔177〕 Г. В. Самсонов, С. В. Дроздова, "硫化物便览", p. 290,日ソ通信社(1972)。
〔178〕 M. Goehring, "Scientia Chimica 9,Ergebnisse and Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen", S. 3, 17, 144, Akademie-Verlag, Berlin(1957).
〔179〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅸ,p. 98.
〔180〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅵ,p. 126.
〔181〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2,p. 445,Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).
〔182〕 A. Stock, Ber., 43,150(1910).
〔183〕 F. C. Frary, Ger. Pat., 309618(1918);Chem. Zentralbl., 2,55(1919).
〔184〕 W. D. Treadwell, C. Beeli, Helv. Chim. Acta, 18,1161(1935); R. Boulouch, Campt. Rend., 138,363(1904); Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 565.
〔185〕 A. Stock, Ber., 43,414(1910).
〔186〕 H. Falius, Naturwissenschaften, 50,126(1963).
〔187〕 J. Cremer, Chem. Ing. Technol., 37,705(1965); H. Niermann, H. Harnisch, J. Cremer, Ger. Pat., 1195282 (1965); S. Robota, U. S. Pat., 3023086(1962).
〔188〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p. 289, Interscience Publ. Inc., New York(1959).
〔189〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 563.
〔190〕 B. Ghosh, G. P. Kothiyal, Proc. Nucl. Phys. Solid. State Symp., 17th, 1972,p. 79(1973);C. A., 80,754152(1974).
〔191〕 P. Bohac, C. A, Della, A. Gaeumann, Krist. Tech., 9,237(1974); C. A., 80,149499d(1974).
〔192〕 M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", p. 177, McGraw-Hill Book Co., New York(1958).
〔193〕 多田治, 新金属工业, 1973,4.
〔194〕 E. V. Britzke, A. F. Kapustinski, Z. Anorg. Allg. Chem., 205,95(1932).
〔195〕 F. Foerster, Z. Anorg. Allg. Chem., 188,90(1930).
〔196〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 603.
〔197〕 E. Thilo, K. Hertzog, A. Winkler, Z. Anorg. Allg. Chem., 373, 111 (1970).
〔198〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 494.
〔199〕 E. Tiede, Ber., 59, 1703 (1926); E. Zintl, Z. phys. Chem., A174, 301

(1935); Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 527.
〔200〕 M. S. Silvermann, J. R. Soulen, Inorg. Chem., 4, 129 (1965).
〔201〕 H. J. Backer, F. Stienstra, Rec. Trav. Chim., 51, 1197 (1932).
〔202〕 Г. В. Самсонов С. В. Дроздова "硫化物便览", p. 257, 日ソ通信社 (1972)。
〔203〕 Г. В. Самсонов С. В. Дроздова "硫化物便览", p. 259, 日ソ通信社 (1972)。
〔204〕 H. Kenworthy, J. Met., 8, 682(1956).
〔205〕 O. H. Johnson, Chem. Rev., 51, 431(1952).
〔206〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 543.
〔207〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅱ, p. 104.
〔208〕 A. Stock, E. Kuss, Ber., 50, 159 (1917); A. Klemenc, Z. Anorg. Allg. Chem., 191, 246(1930).
〔209〕 P. Klason, J. Prakt. Chem., 36, 67(1887).
〔210〕 "Inorg. Synth.", Vol, X, p. 142.
〔211〕 "Inorg. Synth.", Vol, X, p. 139.
〔212〕 Brauer"Prep. Inorg. Chem.", p. 796.
〔213〕 G. E. R. Schulze, Z. Phys. Chem., B24, 215(1934).
〔214〕 J. B. Moffat, K. F. Tang, Ind. Eng. Chem., 9, 570(1970)。
〔215〕 F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, J. Am, Chem. Soc., 87, 25 (1965).
〔216〕 В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Sov. At. Energy, 31, 990 (1971).
〔217〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 105, Methuen & Co. Ltd., London(1968).
〔218〕 W. E. Falconer, W. A. Sunder, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1380 (1967).
〔219〕 L. V. Streng, A. G. Streng, Inorg. Chem., 4, 1370(1965).
〔220〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 95, Methuen & Co. Ltd., London(1968).
〔221〕 H. H. Hyman (H. Eyring, ed.), "Physical Chemistry An Advanced Treatise", p. 589, Academic Press Inc., New York(1970).
〔222〕 H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 84, 3593 (1962).
〔223〕 I. Sheft, T. M. Spittler, F. H. Martin, Science, 145, 701(1964).
〔224〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 114, Methuen & Co. Ltd., London(1968).
〔225〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 106, Methuen & Co. Ltd., London(1968).
〔226〕 J. G. Malm, E. H. Appelman, At. Energy Rev., 7, 3(1970).
〔227〕 C. L. Chemik, H. H. Claassen, J. G. Malm, P. L. Plurien (H. H. Hyman, ed.), "Noble-Gas Compounds", p. 107, The Univ. of Chicago press(1963).
〔228〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 129, Methuen & Co, Ltd.,

London(1968).
〔229〕 H. Selig, H. H. Claassen, C. L. Chernick, Science, 143, 1322 (1964).
〔230〕 E. H. Appelman, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., 86, 2141 (1964).
〔231〕 J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry", p. 140, Methuen & Co, Ltd., London(1968).
〔232〕 R. D. Peacock, H. Selig, I. Sheft, Proc, Chem, Soc., 1964, 285.

3 氧化物

3.1 非金属氧化物

【173】 **一氧化二氯** (dichlorine monoxide) $Cl_2O=86.91$

向氧化汞通氯气液化分馏，虽然可以得到一氧化二氯，但间歇法在－78℃反应平稳[1]，冷凝之后得到液体产品[2]。这个产品具有爆炸性，根据合成的目的，直接使用纯产品不如配制成四氯化碳溶液安全，因此广泛使用的是溶液[2]。

制法1[1] 将500克在120℃干燥的黄色氧化汞和相同重量的玻璃管碎片掺混，填装到长1米、内径3.5厘米的垂直玻璃管里，使气体易于通过，上下用玻璃棉堵好。玻璃管上端和以丙酮为冷媒的干冰气阱，下端和氯气导管，分别用磨口连接管连接。氯气（约5升/小时）和空气（约10升/小时）的混合气流，经18M硫酸干燥之后通到反应管使其反应，生成的一氧化二氯在冷却气阱被冷凝下来。按上述条件得量为50克。在常温下进行提纯，初馏分舍弃之。

制法2[2] 干燥的三口烧瓶装上密封好的搅拌器，进料管要达到烧瓶底部，出料管要与排气孔相连。将450毫升四氯化碳装到烧瓶里，用冰浴冷却，在搅拌下通入氯气。要不断地取1毫升样品，用三碘甲烷滴定测定氯含量，当氯含量至少达到50克/升时，停止供氯。然后将反应烧瓶加热到25℃，每克氯气加3.36克氧化汞。继续搅拌45分钟，氯气差不多全部反应掉。在通风橱内用玻璃过滤器过滤。溶液贮存于冷暗处稳定。收率为75%。

性质 一氧化二氯气体为黄红色，并散发不愉快的恶臭。液体为红棕色，熔点－116℃，沸点2.2℃，密度3.89克/升(0℃)。易溶于水（在0℃ 1个体积的水可溶解100个体积以上），生成次氯酸，在常温下慢慢分解。在－80℃以下，以液体（红棕色）状态贮存。若加热

或与火星、有机物和还原物质接触则发生爆炸。和氧气混合物的爆炸界限为25%。除了在次氯酸盐的制造和有机合成反应应用之外，由于爆炸性比二氧化氯小，有时也代替二氧化氯使用。

注意 一氧化二氯是爆炸性气体，刺激眼睛、皮肤、粘膜及呼吸器官。而且氧化汞也侵蚀皮肤，若吸收了粉末是危险的。因此，在进行合成时，中毒和爆炸两个方面均应该注意，从万一发生爆炸来考虑，实验最好是在设有相应的防护板的通风室内进行，处理量也尽可能地少一些。

【174】 **二氧化氯** (chlorine dioxide) $ClO_2=67.45$

二氧化氯在工业上，用氯酸钠、浓硫酸及二氧化硫等合成。在实验室里，虽然也有用草酸和氯酸钾的混合物与稀硫酸作用的方法，但是由于市场上出售氯酸钠，因此这里只介绍用氯酸钠的方法。

制法[3] 为了安全用布将玻璃制反应管裹好，将亚氯酸钠装入管中，两头用玻璃棉堵好，上下接气体进出管。向这个反应管通4～6%氯气的空气混合物，当亚氯酸钠大约有 2/3 反应完了时，生成的气体完全是二氧化氯，不含氯气。反应方程式如下式所示。

$$2NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

性质 二氧化氯在室温下为气体，它的颜色随着浓度的增加，从黄绿色变成橙色。臭味和氯气虽然相似，但多少还有些臭氧臭味的不愉快感。冷却时液化变成暗红色液体。沸点11℃ (760毫米汞柱)。极不稳定，遇轻微碰击或与可燃物和有机物接触易发生爆炸。如再进一步冷却则变为熔点为－59℃的红棕色固体。凝固点时的蒸气压为10毫米汞柱。二氧化氯气体具有很强的氧化性，对光不稳定，毒性和氯气相似，对呼吸器官及眼睛有腐蚀性，有的报告认为对中枢神经系统也有作用。易溶于水（在 40℃ 1 个体积的水可溶解 20 个体积的二氧化氯)，冷却时则得到$ClO_2 \cdot 8H_2O$（黄色结晶)，18℃以下是稳定的。和碱作用生成亚氯酸盐和氯酸盐。

注意 二氧化氯是爆炸性、氧化性和腐蚀性极强的气体。在大气压下体积浓度达大约15%以上时变成黄棕色容易爆炸。因此，做实验时要用空气、氮气稀释，必须作到装置内没有这种气体停滞的地方。

铂、钛、陶瓷、玻璃、聚氯乙烯、聚酯、含氟树脂等是试验装置的良好的耐腐蚀材料，软木塞、橡皮塞等可燃物应该避免使用，日光即使是散射光也有增加爆炸的危险性。因此，最好在暗室里进行操作。能够保证安全操作的条件是：气体时，分压在36毫米汞柱以下（相当于纯液体在－40℃时的蒸气压)；水溶液时，浓度必须在 8 克/升以下。贮存放置也有危险，因此，有必要在临使用前合成。

【175】 **六氧化二氯** (dichlorine hexaoxide)，Cl_2O_6＝166.90

六氧化二氯在氯的氧化物中是最稳定的，爆炸性虽小但氧化能力很强，和有机物接触则爆炸。没有安全的贮存方法，必须在使用前合成之。这个产品是 Bodenstein 等在进行液体二氧化氯的研究时发现的。合成时使二氧化氯和臭氧作用较为方便。此外，$ClOClO_3$ 在室温下热分解也可以生成六氧化二氯。收率为80%[4]。

制法[5][6]　将用二氧化碳稀释的二氧化氯❶和含有8%(体积) 臭氧的臭氧-氧气混合物一起通到图3-1所示装置的冷却到－10℃的容器 a 中。ClO_2—CO_2 混合气体的流速为 1～2升/小时，O_3—O_2 混合气体的流速为2～4升/小时。几分钟后在器壁处开始生成ClO_2和Cl_2O_6的混合油滴。当反应物达到相当多时，在S_1、S_2 及S_3等处熔融封闭，将 V 与干冰、冰水的捕集器连接起来，并顺序地排气。这时，为了从 Cl_2O_6 中把 ClO_2 全部分离除去，要使反应物料蒸发出2/3。如果在反应过程使用 Cl_2O_6 的时候，从 a 向连接在 V 处的反应器里在高真空下蒸馏。为了得到高纯度Cl_2O_6，在6℃、高真空下蒸馏，捕集到－20℃ 的捕集器里。油状物质的处理量要避免超过 5 毫升，装配用栓等要用氟树脂，要避开有机质润滑脂。

性质　六氧化二氯为红棕色油状液体。熔点 3.5℃，沸点 203℃ (计算值)，比重 2.02。在湿空气中发烟，在常温下虽然比较稳定，但和有机物接触时，则爆炸分解。和其他氯的氧化物比较，蒸气压显著地低，0℃为0.3，在常温是 1 毫米汞柱左右，因此用真空蒸馏的方法很容易和其他氯的氧化物分离出来。在气体状态解离为ClO_2，在室

---

❶ 参照〔174〕。

温分解为ClO_2和O_2或者Cl_2和O_2。固体、液体及四氯化碳溶液状态时的分子量，大部分都相当于Cl_2O_6。遇水发生爆炸反应生成氯酸及高氯酸。

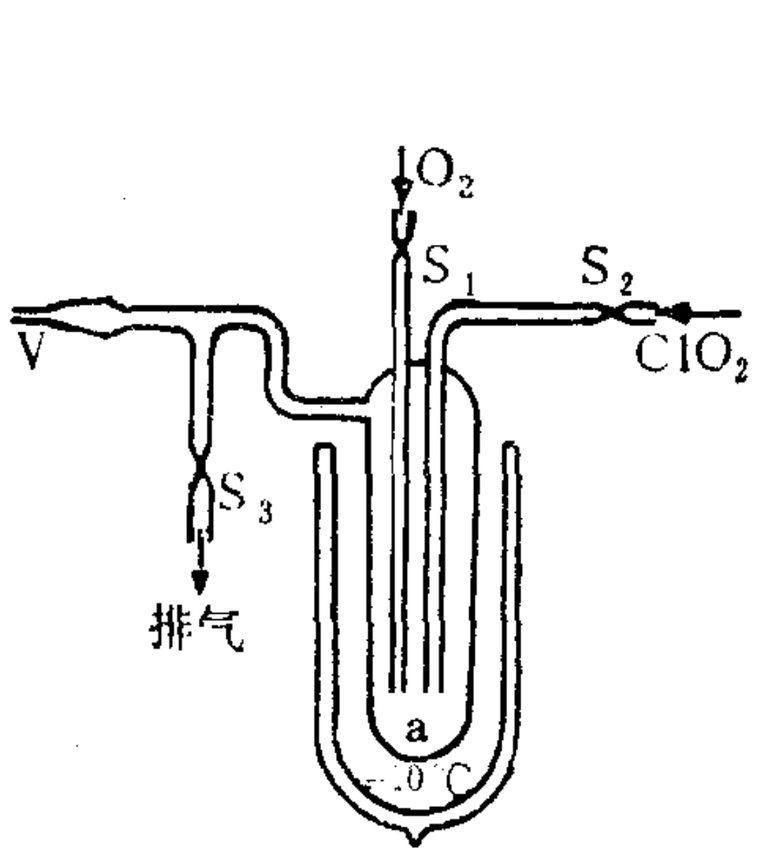


图 3-1　六氧化二氯的制造装置

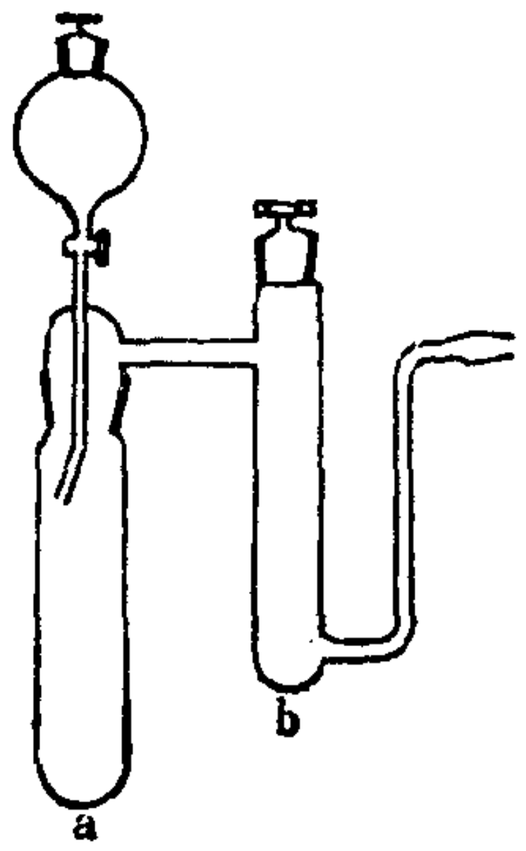


图 3-2　七氧化二氯的制造装置

【176】 七氧化二氯 (dichlorine heptaoxide) $Cl_2O_7=182.90$

高氯酸用五氧化二磷脱水虽然可以制得七氧化二氯，但要得到纯产品是困难的。要安全地进行合成，选用适当的非极性溶媒，例如配制成四氯化碳溶液的方法就可行。

制法[7][8]　$2HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow Cl_2O_7 + 2HPO_3$

在图 3-2 所示的装置中，准备好冷冻捕集器 a，充填拉希环并加入30克五氧化二磷，用液体空气冷冻15分钟，用滴液漏斗将4～5毫升70%高氯酸慢慢地滴入其中。滴液漏斗的下端要弯曲到能够接触到冷冻捕集器壁的程度。这样反应热被传递出去，能够杜绝爆炸。酸加完之后，在－70℃保持10分钟，然后升到－25℃，将反应混合物放置两小时，最后长时间保持在 0℃ 直到反应完了。排气之后，a 在水浴中慢慢加热到90℃。将40℃以下的馏分弃去，浴温在40℃以上时的馏分通过干燥塔 b（在拉希环之间填充五氧化二磷）导至液体空气冷冻的捕集器，则得无色七氧化二氯的液滴。提纯是在－38～－34℃，1 托的条件下进行蒸馏。

配制四氯化碳溶液时，将120毫升四氯化碳装到500毫升圆底烧瓶

里，在不断搅拌的条件下，将 50 克 五 氧化二磷悬浮于其中，冷却到0℃，然后慢慢加入8.2 克 70%高氯酸。接着在0℃用抽气机进行减压蒸馏，将四氯化碳尽可能地蒸发掉，再恢复到常压，在70～75℃短时加热，最后在80℃蒸馏。蒸馏出来的四氯化碳和七氧化二氯的混合物用冷却到－20℃的接受槽捕集之。

性质　七氧化二氯为无色油状液体。熔点－91.5℃，沸点80℃，比重 1.86，0℃ 时的蒸气压为 23.7 毫 米 汞柱。溶解于冷水中生成高氯酸。

注意　这种产品和火焰接触或受到冲击则发生爆炸。在常温下与木材、纸张等有机物，或硫黄等接触也不会发生爆炸，但若使用无水或高浓度高氯酸是危险的。磨口部分应当使用硫酸、磷酸或氟树脂，不得使用橡胶和有机物。

【177】 **二氧化硫** (sulfur dioxide) $SO_2=64.06$

液体二氧化硫装到高压钢瓶里，在市场上出售。其中可能含有少量三氧化硫、二氧化碳、水分、氧气及氮气。若进行提纯时，可用浓硫酸洗涤，五氧化二磷干燥，进行反复蒸馏。通过这些操作，虽可达到相当高的纯度，但尚残存很少的二氧化碳和水分。

提纯方法[9]　要得到高纯度主要是液体的二氧化硫，可按下述方法操作：从液体二氧化硫高压钢瓶，将二氧化硫移到深冷玻璃容器里进行蒸馏。在－20℃下边冷却边抽吸，使大约 1/5 的二氧化硫蒸发除去。在此阶段，溶解的二氧化碳可 达 30ppm 以下。接着，将此二氧化硫取70～100毫升，移到装有30毫升浓硫酸的玻璃容器里继续蒸馏，振荡几小时。然后，移到装有 5～10 克五氧化二磷的玻璃容器里蒸馏并振荡之。这种脱水操作要返复数次，水分可以降 到 40～50ppm 以下（每升液体 SO_2 为 60～70 毫克）。这样微量水分的存在可用红外线吸收光谱测定，或用 Karl Fischer 法也能够测定出来[10]。应用于一般目的的气体二氧化硫，可以用高压钢瓶装的二氧化硫或者用硫酸分解亚硫酸盐的方法发生二氧化硫，用浓硫酸洗涤，五氧化二磷干燥，就可以使用。

性质　二氧化硫为无色、具有刺激臭、腐 蚀 粘 膜 的气体。熔点

−75.49℃，沸点−10.05℃，比重1.46(−10.05℃)。可溶解于甲醇、乙醇、乙醚、氯仿。利用这种性质，在低温下用甲醇洗涤含有二氧化硫气体，回收二氧化硫也是可行的。液体二氧化硫作为非水溶媒的应用有过很多的研究[11]。

【178】 **三氧化硫** (sulfur trioxide) $SO_3=80.06$

市售试剂作为无水硫酸，JIS K 8433规定，SO_3含量为95.0%以上，各种杂质在一定限量以下。

制法[12][13] 买不到市售品时，或纯度不能满足要求时，可按下面那样配制。向市售三氧化硫或发烟硫酸添加少量高锰酸钾或重铬酸钾，加热用以氧化其中含有的杂质二氧化硫。发生的三氧化硫气体通过五氧化二磷干燥管脱水，冷却使其冷凝。整个装置都用玻璃仪器。如果预先在10^{-5}毫米汞柱以下的真空下，加热抽气的话，则可得到高纯度非水合物。五氧化二磷干燥管温度过低时，则生成$P_2O_5\cdot 3SO_3$和$H_3PO_4\cdot 3SO_3$，因此要保持在30℃以上。三氧化硫的结晶如表3-1所示有三种。要制得这些结晶可按下述方法操作：

表 3-1 三氧化硫的性质

结晶形状		融点 ℃	蒸气压，毫米汞柱			
			0℃	25℃	50℃	75℃
α	石棉形针状	62.3	45	433	950	3000
β	石棉形针状	32.5	32	344	950	3000
γ	冰状	16.8	5.8	73	650	3000

α-SO_3 三氧化硫气体用液体空气冷凝即可得到。含有少量γ-SO_3。

β-SO_3 三氧化硫气体用五氧化二磷进行不完全脱水，保留大约10^{-5}摩尔分率以上的水分，在0℃使其冷凝，得到β-SO_3和γ-SO_3的混合结晶，将此加热到20℃，用真空吸滤法除去液体γ-SO_3即可。

γ-SO_3 将完全脱水干燥的三氧化硫气体在27℃以上的温度下冷凝，则得液态γ-SO_3，液体在几个月之内都可以保持稳定。如将其冷

却，则变成固体的 γ-SO_3。有水分存在起催化作用，促使向其他形态聚合。测定介电常数就能够知道水分的含量[14]。即；纯粹的三氧化硫的介电常数为3.11(18℃)，含有水分时则急剧增加。

性质 液体三氧化硫为无色油状液体，散发着强烈的刺激性蒸气。固体则如表 3-1 所示有三种结晶。γ-SO_3是含有少量单体的 SO_3三聚体。β-SO_3 虽然完全不清楚，但是据说可能是螺旋状链式聚合物的混合物。α-SO_3 是最稳定的，推测是 β-SO_3 成层状结构的产物。三氧化硫易溶于浓硫酸、液体二氧化硫和磺酰氯。在低温，CF_2Cl_2 也是良好的溶剂。在低温虽然也可溶解于二硫化碳和四氯化碳，但在 0℃ 以上时，则像下式那样慢慢分解：

$$CS_2 + SO_3 \longrightarrow COS + S + SO_2$$

$$CCl_4 + 2SO_3 \longrightarrow COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

在 0℃ 以下，硝基甲烷虽然也可以作为溶剂使用，但温度上升时 SO_3 则分解。在液体三氧化硫里加入大约 2% 左右的 BCl_3、B_2O_3、$SOCl_2$、Na_3SiF_6、$TiCl_4$、$SbCl_5$、SbF_5、磺酸衍生物及甲基硅氧烷等，可以达到稳定化，常温保持液态。这样的产品以商品名“硫氧烷”(sulfan) 在市场上销售。

【179】 二氧化硒 (selenium dioxide) $SeO_2 = 110.96$

市销品有JIS K8706，可以买到一级品（含量在95.0%以上）和特级品（含量在97.0%以上)。合成方法有将纯硒溶解于纯硝酸蒸发至干的方法[15]，硒在氧气中或者在氧气和二氧化氮的混合气流中燃烧的方法[16]等。这里介绍硒在氧气中燃烧，通过铂石棉层一步制成纯粹的二氧化硒的方法

制法[17] $Se + O_2 \longrightarrow SeO_2$

装置 采用图3-3所示的装置。A为直径50毫米、长 1200 毫米的派热克斯玻璃管，B为橡皮塞，C为氧气入口，D为空气入口，E为燃烧室，F_1，F_2为加热部位，G为舟形皿，H为派热克斯玻璃棉，I为铂石棉（厚10～15毫米)。铂石棉是将2克铂溶解于40毫升王水，蒸发干固之后，溶解于20毫升6M盐酸，加热、过滤。将滤液移到200毫升带把蒸发皿里，将 8～10 克古氏坩埚用的石棉浸入在滤液里，将滤

液全部吸收，干燥后灼烧之。

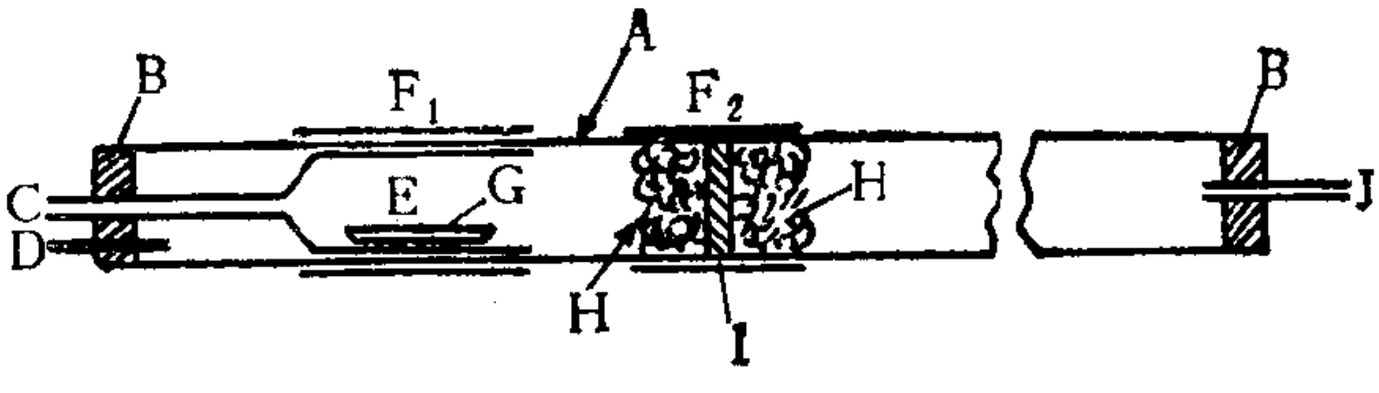


图 3-3　二氧化硒的制造装置

A—派热克斯玻璃管；B—橡皮塞；C—氧气入口；D—空气入口；
E—燃烧室；F_1、F_2—加热部分；G—舟形皿；H—派热克斯玻璃棉；
I—铂石棉

操作　取25克硒装到G里，从c慢慢送氧气❶，在送氧过程中，将F_2在500℃加热30分钟，接着加热F_1。硒在220℃熔化，大约在500℃开始燃烧。F_1保持在500℃，调整氧气的流速使燃烧圆满地进行。在这期间从D送少量空气以防止倒流。在A的右端析出纯白的SeO_2。燃烧完了时（约1个小时）停止加热，通氧气和空气冷却到室温。收率为90%以上。

性质　二氧化硒为白色单斜晶系结晶。比重3.95(16℃)。有吸湿性，吸湿时则生成亚硒酸H_2SeO_3。熔点340℃（在封闭管中)。315℃升华成为针状结晶。易溶于水及乙醇。容易被还原，就是空气中灰尘也可使它分解成为红色硒。

【180】 **二氧化碲** (tellurium dioxide) $TeO_2=159.60$

日本虽然没有二氧化碲的工业标准，但在市场上能够买到含量在95%左右的产品。这样产品是用纯原碲酸H_6TeO_6的加热分解[18]或者是纯碲的浓盐酸溶液水解[18]合成的。这里介绍的是从含有铋、锑及铅等杂质的碲合成二氧化碲的方法。

制法[18][19]　$2Te + 9HNO_3 \longrightarrow Te_2O_3(OH)NO_3 + 8NO_2 + 4H_2O$

$$Te_2O_3(OH)NO_3 \longrightarrow 2TeO_2 + HNO_3$$

将20克市销品碲（60目以下）放到有200毫升水的烧杯里，再慢

---

❶ 原文是空气，为氧气之误。——译注

慢加入95毫升浓硝酸（比重1.42），在不断振荡搅拌下反应 10～15 分钟，用布氏漏斗将不溶物滤出。滤液移到烧杯（600 毫 升）里，加入65毫升浓硝酸，加热煮沸到不再发生二氧化氮为止。这时锑及铋的碱式盐沉淀出来。将这些不溶物用石棉滤出。滤液在水浴上浓缩 到 100 毫升左右，这时析出碲的碱式硝酸 盐〔要再提高纯度时用硝酸（比重1.25）进行重结晶〕。将溶液冷却，对析出物进行抽滤、水洗、风干。将比装到瓷制带把蒸发皿里，为了防止灰尘要用大口 烧 杯 罩 好。在400～430℃砂浴上，或者在加热板上加热二小时。冷却后再装到瓶里密封。收率为84%。

性质 二氧化碲为白色，非吸湿性结晶，在有机物的存在下部分被还原而着色。虽然在 350℃ 以下呈正方晶系结晶（比重5.66）而存在，但是在 732.6℃ 则熔化成为暗黄色液体，这时则析出斜方晶系结晶（比重 5.89）。难溶于水，可溶于强酸及强碱生 成 盐，是 两 性 氧化物。

【181】 **三氧化碲**（tellurium trioxide） $TeO_3=175.60$

有 α、β 两种变态，不论那种都是由原碲酸H_6TeO_6热分解而得。

制法 $H_6TeO_6 \longrightarrow TeO_3 + 3H_2O$

α-TeO_3[20] 将纯粹的 H_6TeO_6 放 到瓷坩埚里，在不断搅拌下，加热到300～320℃使水分完全蒸发掉。冷却后用冷浓盐酸洗涤几次以除去副产的二氧化碲。将坩埚里的TeO_3 充分水洗，在100℃干燥。收率为30%。

β-TeO_3[20] 将纯H_6TeO_6装到封闭管里，加数滴浓硫酸，在300～350℃加热12～15小时（封闭管里如能通进氧气就更好）。为了除去副产 的 α-TeO_3，加 浓氢氧化钾水溶液煮沸，接着用玻璃过滤器过滤，充分水洗，在 100℃ 干燥。收率约为40%。

性质

α-TeO_3 深黄色粉末。比重5.075（15℃）。它和β-TeO_3 不同没有固定的 x 线衍射图。在冷水里几乎不溶解，但加热时稍溶一些生成H_6TeO_6。溶于热的浓碱生成盐。α-TeO_3 为高效氧化剂，和许多金属、非金属一起加热反应激烈。加热到约200℃变为棕色，400℃以上则分

解生成二氧化碲和氧气。

β-TeO_3 灰色，三方晶系微小结晶。通常反应性比α-TeO_3更弱。比重6.21。虽不溶于水、稀碱及稀酸水溶液，但溶解于熔融氢氧化钾及浓硫化钠水溶液。加热到400℃以上时则分解生成二氧化碲和氧气。

【182】 **一氧化二氮** (dinitrogen oxide) $N_2O=44.01$

纯度相当高的一氧化二氮装入高压钢瓶。市场上可以买到麻醉用一氧化二氮。若再行提纯时，可将这种一氧化二氮在五氧化二磷上通过之后，用液体空气冷凝，用减压分馏塔蒸馏即可[21]。

制法[22] 用硝酸铵的方法

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

纯硝酸铵放在电烘箱中，在160～170℃加热使其完全脱水。将其熔融物放在玻璃干燥器中使其凝固。将它研成粉末装到带有支管的圆底烧瓶里。烧瓶上部缠上加热线圈，以防止反应中生成的水冷凝回流到硝酸铵熔融物里。在支管上接上一氧化二氮冷凝捕集器，用冰水冷却，使生成的水大部分冷凝下来。烧瓶在金属网上加热要非常注意：在170℃开始反应，为了防止产生氮气及氧化氮，温度不得超过250℃。因为是放热反应，加热过急或烧瓶中硝酸铵过多都有引起爆炸性反应的危险，所以要避免这种情况。发生的一氧化二氮在50%氢氧化钾水溶液中通过得以洗涤。微量氧气用碱性连二硫酸盐水溶液洗涤可以除去。

性质 一氧化二氮为无色气体。熔点－90.6℃。沸点－88.5℃。常温对水的溶解度和〔191〕的情况大体相同。

【183】 **一氧化氮** (nitrogen oxide) $NO=30.01$

市场上可以买到高压钢瓶装的产品。通常使用钢瓶装的氧化氮很为方便。实验室里制造一氧化氮采用下述方法。

制法[23] $3NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + NaNO_3 + 2NO + H_2O$

在基普（Kipp）气体发生器中，装69克（1克分子）棒状亚硝酸钠与2M硫酸反应，或者在带有滴液漏斗的1升烧瓶里，放入69克亚硝酸钠粉末，滴加300毫升2M硫酸，使它们反应。用这些方法发生

的氧化氮气体通过两个装有30%(10M)氢氧化钠水溶液的洗涤瓶而得以提纯。再通过装有玻璃棉和固体氢氧化钠的塔进一步提纯、干燥。得量为16克(80%)。

性质 二氧化氮为无色气体。熔点－163.6℃。沸点－151.7℃。在20℃100个体积的水可溶解4.7个体积。在室温下容易和氧反应生成棕色二氧化氮。

【184】 **三氧化二氮** (dinitrogen trioxide) $N_2O_3=76.01$

氧化氮和二氧化氮反应很容易生成三氧化二氮。另外，也可由氧化氮和氧气作用制取。

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

$$2NO + O \longrightarrow N_2O_3$$

一般，采用下述方法是方便的。

制法1[24] $2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + N_2O_3$

将硝酸（比重1.30～1.35）滴加到三氧化二砷粉末里，在70℃附近加热则反应，生成三氧化二氮。

制法2[24] $2NOHSO_4 + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + N_2O_3$

向发烟硝酸通二氧化硫，一直通到溶液呈粥状为止，生成酸性硫酸亚硝酰酯，将其装到带有适宜的磨口接头和滴液漏斗的烧瓶里，水从滴液漏斗滴下，生成三氧化二氮。

性质 三氧化二氮是绿色乃至蓝色的液体，没有固定的沸点。如果加热最先失去氧化氮，沸点上升。熔点－103℃。可溶于苯、四氯化碳、甲苯及氯仿变成蓝色溶液。

【185】 **二氧化氮** (nitrogen dioxide) $NO_2=46.01$

四氧化二氮 (dinitrogen tetraoxide) $N_2O_4=92.01$

制法[25] $2HNO_3 + P_2O_5 \longrightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$

$$2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$$

将250克（1.76克分子）五氧化二磷装到容积为750毫升的反应烧瓶（图3-4）里，将105毫升（2.25摩尔）浓度为95%以上的无色发烟硝酸装到滴液漏斗A里。炉C的温度保持在260℃，以酸不能流到支管那样的速度滴加硝酸，反应进行15～30分钟。用以干冰-丙酮冷媒

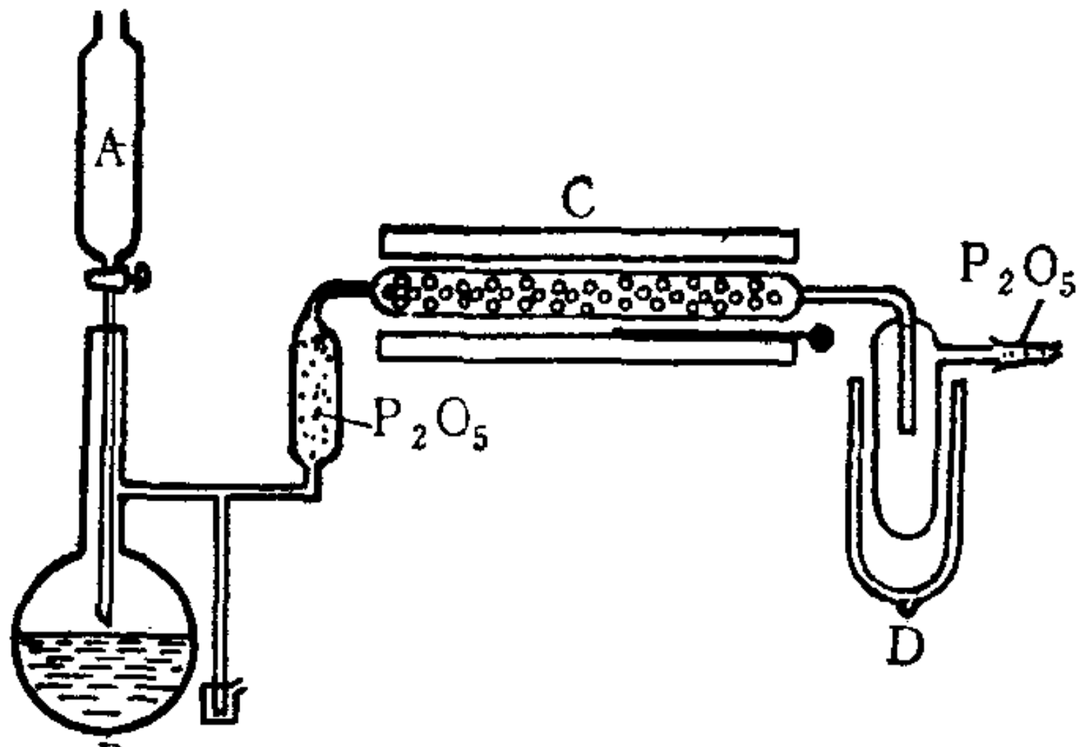


图 3-4　制造二氧化氮的装置

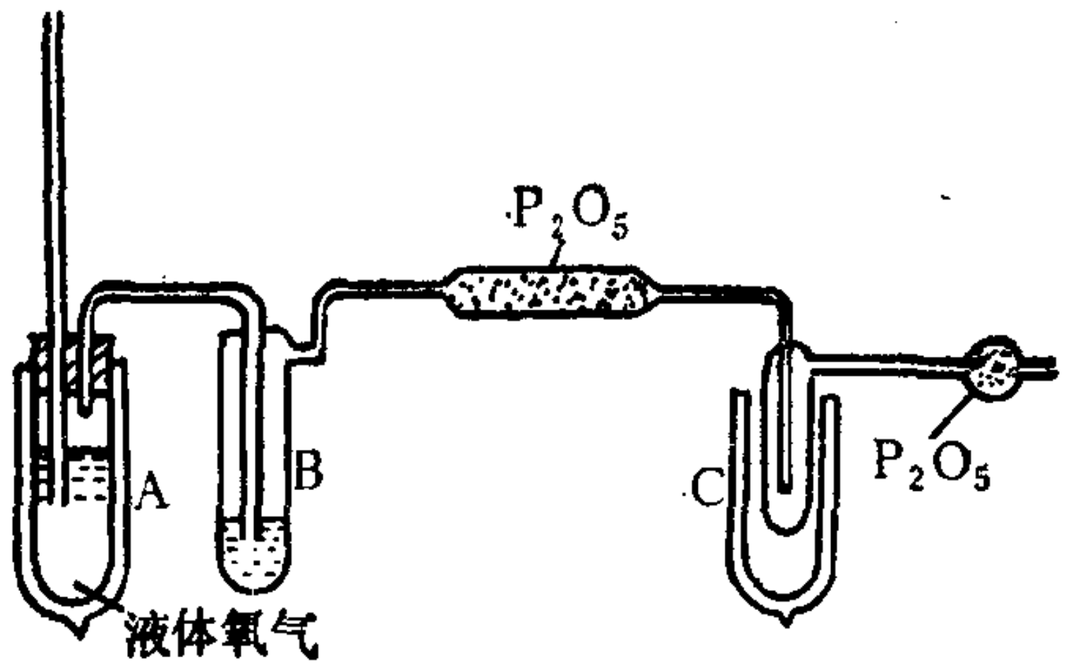


图 3-5　二氧化氮的提纯装置

冷却的捕集器D捕集二氧化氮，反应要持续到加完100毫升硝酸为止。

得到的粗二氧化氮的提纯，用图 3-5 所示的装置进行。装入到捕集器B里的粗二氧化氮使其成为液体，靠从在A中沸腾着的液体空气出来的氧气气流使其蒸发，经过五氧化二磷干燥器到捕集器C，捕集器C用干冰-丙酮冷媒冷却，使纯二氧化氮冷凝下来。得量以液体计，为50毫升。

性质　固体、液体、常温下的气体二氧化氮，都是以两个分子二氧化氮结合的形式四氧化二氮而存在。从化学物质角度看，可以不加区别地进行处理。熔点－10.8℃，沸点 21.2℃，棕色，是极有毒的气体。显现 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 平衡，四氧化二氮向二氧化氮的解离，27℃时为20%，在100℃则增大到90%。在600℃以上二氧化氮则分解为氧

化氮和氧气。

【186】 五氧化二氮 (dinitrogen pentaoxide) $N_2O_5 = 108.01$

制法[26] $2HONO_2 + P_2O_5 \longrightarrow N_2O_5 + 2HPO_3$

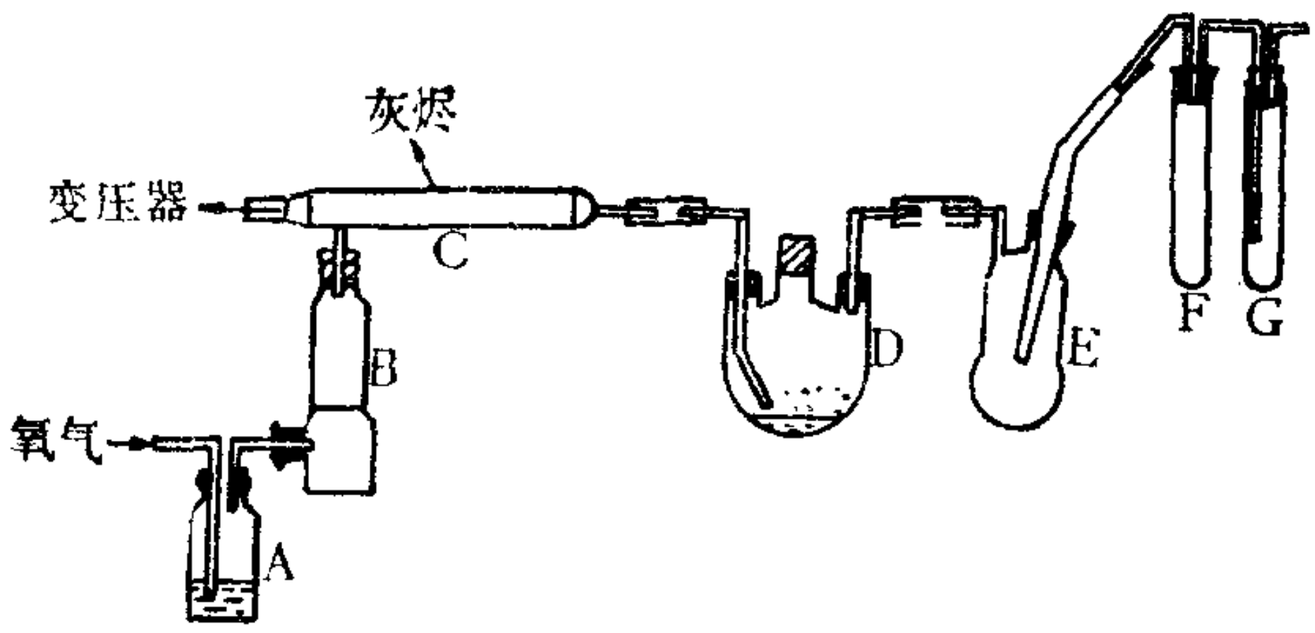


图 3-6 制造五氧化二氮的装置

首先使氧气通过图 3-6 所示瓶 A 中的浓硫酸，经过填充有玻璃棉的 B 通向臭氧发生器。图中装置的连接虽然可以用涂有石蜡的软木栓，但是，当然还是用磨口玻璃连接的装置为好。先不要把接受瓶 E 装上。反应烧瓶 D 里先装入约100克冷却过的比重约1.5的硝酸，然后通氧气 10 分钟。这样边通氧气边在干冰-乙醇浴中使硝酸完全冻结，作到不残留液体。然后，将接受瓶 E 和 F、G 同时接上。为了除去微量水分，在通氧几分钟之后，用干冰-乙醇混合物冷却接受瓶 E。将大约 125 克五氧化二磷迅速地在固体硝酸表面散开，用室温水浴代替 D 的冷却浴，将臭氧发生器开关放在里面。开始的激烈反应停止时，再搅拌反应混合物还会发生新的气体。为了反应更完全，用水浴在 40℃加热几小时。为了使二氧化氮转变为五氧化二氮，在去掉水浴之后，至少通一个小时的臭氧化氧气。在这两个连续反应之间要有适当的时间，只要断断续续慢慢地加热，就可以得到相当纯的生成物。得量以纯产品计大约为42克。

性质 五氧化二氮为无色结晶。在室温虽然慢慢分解，但在10℃以下是相当稳定的。升华温度32.4℃（1 大气压）。比重1.6。具有吸湿性，用水溶解则生成硝酸。可溶于四氯化碳、氯仿等，但不分解。和过氧化氢反应，生成过氧硝酸。

$$N_2O_5 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_4 + HNO_3$$

【187】 **五氧化二磷**(diphosphorus pentaoxide) $P_2O_5=141.94$

日本通称五氧化磷。工业的制法是用干燥空气和氧气使黄磷燃烧。将生成物冷却、冷凝之。市销品含有微量低氧化物，主要是 P_2O_3，常常含有黄磷。但一般的试验不需提纯，可以直接使用。

提纯方法[27] 市场卖的五氧化二磷在充分干燥的氧气气流里灼烧升华即可。

装置是将T型铁管（洗涤干燥过的）倒置，在管的上部安上装有五氧化二磷的硬质玻璃管（管中央装有棒状 P_2O_5），从T型管的一端通干燥氧气，另一端装上玻璃冷凝器。将T型管部分放入电炉，到达高温时，使试剂滴入T型管，用冷凝器捕集升华物。200克市销品在2小时可得大约70克纯粹的产品。固体五氧化二磷有三种晶型。市场销售的样品装入小型铂坩埚，用铂箔盖好，装到硬质玻璃管内封好加热，在不同的条件[28]下可以得到晶型不同的产品。

H型：市销品大致都是这种晶型，属于亚稳定型。

O型：斜方晶型。将H型放到封闭管中，在 400℃ 加热两小时则变为O型。

O′(T)型：正方晶系。将H型放到封闭管中，在 450℃加热 24 小时，则变为O′(T)型。

从H型向O型或者O′型的转变还有一种方法[29]。以O、O′型中的一种作为晶种，使H型蒸气冷凝，这时含有0.2～0.3%的水分。

性质[30] 五氧化二磷在空气中吸湿潮解。不论那种类型都是无色结晶，在水中溶解则成为正磷酸。

H型： 熔点420℃。沸点340℃。升华温度360℃。密度 2.3 克/厘米^3，比热50.6卡/K(212.1焦耳/K)(298.15K)。六方晶系。

O型： 熔点562℃。沸点605℃。密度2.72克/厘米^3。斜方晶系。

O′（T）型： 熔点580℃。沸点 605℃。密度2.89克/厘米^3。正方晶系。

【188】 **三氧化二砷** (diarsenic trioxide) $As_2O_3=197.84$

在日本也叫三氧化砷，工业上还称为亚砷酐或亚砷酸。

天然矿石虽然以砷华（arsenolite As_2O_3）形态存在，但在日本主要是硫化矿的伴生矿　以砷黄铁矿（arsenopyrite FeAsS）、硫砷铜矿（enargite Cu_3AsS_4）、雄黄矿（realgar As_4S_4）、雌黄矿（orpiment As_2S_3）的形态出产，这些矿物的冶炼过程都是以氧化物回收之。提纯之后，达到98～99%的 As_2O_3（日本商品名为精制亚砷酸）作为工业原料上市销售。还有作为试剂用的公绒试剂，一级试剂以亚砷酸或者亚砷酐的名称在市场上出售。

提纯方法1[31][32][33]　将 As_2O_3 装到图3-7所示装置的a部，用电炉加热，在300℃放置10～20小时，使三氧化二砷升华于b部。

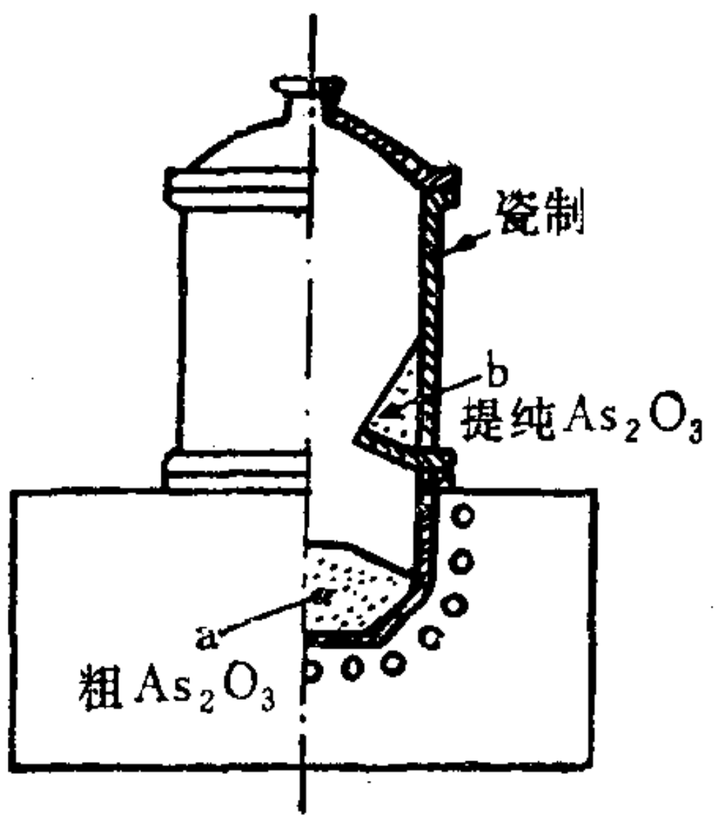


图 3-7　三氧化二砷的升华装置[34]

提纯方法2[34]　将200克 As_2O_3 溶解于700毫升浓盐酸，滴加200毫升浓硫酸，加完之后蒸馏，则得150毫升(132克)三氯化砷。将此三氯化砷慢慢加到1800毫升水中使其水解，生成的 As_2O_3 沉淀用1000毫升水洗涤，得147克精制 As_2O_3。从三氯化砷计算的收率为83%（总收率为73.8%）。

性质　三氧化二砷有三种变态。常温稳定型是立方晶系八面体结晶(比重为3.87)，将它在220℃以上加热时，就变成高温稳定型。这种形态是单斜晶系针状结晶（比重为4.00）。熔点315℃。沸点465℃。若使 As_2O_3 的蒸气在310℃以上温度的表面上冷凝，则变成无定形玻璃状(比重为3.74)。三氧化二砷的蒸气密度在800℃以前相当于 As_4O_6，在1800℃以上则变为 As_2O_3。还有，用硝基苯沸点上升法测定的分子量也大体相当于 As_4O_6。结晶状三氧化二砷在20℃每100克水可溶解2克，在100℃溶解6克，生成亚砷酸呈弱酸性。在氢氧化钠水溶液中的溶解度大体上和它的浓度成比例地增加（生成亚砷酸钠），但对于盐酸，在3M附近，溶解度最小。

注意　砷化合物的中毒[35]虽有亚砷酸型和肿型两种，但除了肿衍

生物外几乎所有的砷化合物都显示出亚砷酸型毒性。As_2O_3 的口服致死量，对于土拨鼠为20～39毫克/公斤，对于狗为30～70毫克/公斤，对于人为70～180毫克/公斤。但每个人之间有相当大的差别。另外，长时间服用也能够产生抗毒性，因此，也有服 1 克无变化，服 8 克还能恢复功能的例子。日本药典规定；医药用一次量为 5 毫克，1 日量为15毫克。

关于处理砷化合物车间的环境标准：日本产业卫生学会的建议标准（1972年）及美国政府工业卫生学者会议的建议标准，对于三氧化二砷（以As计）都是0.5毫升/米^3。

作为解毒剂用的有硫代硫酸钠，1,2-二硫代甘油(BAL, CH_2SH-CH SH-CH_2OH)。这是因为SH基吸附砷可以解毒。此外，对于砷的慢性中毒，服用维生素丙是有效的，神经炎服用维生素$乙_1$，血管神经的病变服用肾上腺素较好。

【189】 五氧化二砷 (diarsenic pentaoxide)　$As_2O_5 = 229.84$

虽然当作试剂可以买到，但不是通用试剂而需要订购。试剂产品纯度虽可满足需要，但有混入三氧化二砷及水分的可能。需要高纯产品时，将99.999%三氧化二砷用半导体级硝酸氧化即可制得。

制法[36][37][38]　将100克三氧化二砷装到圆底烧瓶里，加入100毫升浓硝酸，然后加热。当氧化氮的棕色气体不再发生时，将溶液用倾析法移到别的烧瓶，再加50毫升浓硝酸加热之，在300℃以下蒸干。

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO$$

蒸发剩余物用尽可能少的水量浸湿溶解之。用玻璃过滤器过滤后，在250～300℃加热逐渐地脱水：

$$4H_3AsO_4 \longrightarrow 2As_2O_5 + 6H_2O$$

这时，如果温度过高，就放出氧气而分解，变成三氧化二砷，因此必须注意。随着脱水的进行，出现白色粉末状剩余物，完全固化之后，放在装有五氧化二磷或浓硫酸的干燥器里保存。

性质　五氧化二砷是比重为4.09的白色无定形粉末。有潮解性，在 315℃ 以上时分解为氧气及三氧化二砷。在水中溶解形成砷酸，将此溶液加热到 130℃ 蒸发冷却时，则变为蜂蜜状有粘性的液体。将它

放置在硫酸干燥器里，则呈现出美观而透明的$H_3AsO_4 \cdot 1/2H_2O$结晶。在－30℃放置几天之后，则生成$H_3AsO_4 \cdot 2H_2O$结晶。另外，将H_3AsO_4水溶液加热到175℃浓缩时，则生成$As_2O_5 \frac{5}{3} H_2O$。As_2O_5也可溶解于酸、碱及乙醇。

注意 动物试验表明毒性弱[39]，是迟效性的。As_2O_5本身是无毒的，进入体内之后，有一部分被还原成为As_2O_3而呈现毒性。关于As_2O_5，慢性中毒居多。这个和磷对比虽然可以得到容许，但处理时必须注意。

【190】 **一氧化碳** (carbon monoxide) $CO = 28.01$

市场出售的是高压钢瓶❶装的。工业上的制法是煤、焦炭等的气化，烃类的部分氧化，或者从副产气制取。对于一般的合成反应以及其他目的，高压钢瓶装的一氧化碳可以满足需要(通常，纯度在98.5%左右，含有少量氮气、氢气、氧气、二氧化碳、硫化氢、羰基铁等杂质)。提纯时可以用下述的提纯方法。如果需要的量少而且要求纯度高时，可以用下述的制法制得。

提纯方法 氧可用热铜片或连二亚硫酸钠的碱性水溶液除去。使气体通过固体氢氧化钾，或用液体空气冷冻，可以除去其中的二氧化碳；在减压下使液体氮气沸腾，冷冻并使一氧化碳液化后，氮气即可分离出来。羰基铁是通过装有在500℃预灼烧过的石棉的管子而被除去。

制法1[40] $HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$

用1升圆底烧瓶作为气体发生器，滴液漏斗和出气管用磨口接头与发生器连接起来。将浓磷酸装到烧瓶的2/3处，在水浴上加热到80℃，然后慢慢滴加甲酸。生成的杂质（二氧化碳、空气、水蒸汽、酸性蒸气）用通过50%KOH水溶液，和连二亚硫酸钠碱性水溶液(25克$Na_2S_2O_4$溶解于125毫升水中，加入20毫升70%KOH水溶液）的方法除去之。接着顺序地在固体氢氧化钾、氯化钙、五氧化二磷上通过。也可以用浓硫酸代替浓磷酸。如果要想用这个方法连续地，相当

❶ 钢瓶是反螺纹。

大量地制取一氧化碳时，可以采用Gilliland等提出的装置[41]。

制法2[40] $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CO + CO_2 + 3H_2O$

将100克二水合草酸和275毫升浓硫酸的混合物装到圆底烧瓶里，在气体开始发生之前，要密切注意加热。这时，发生的气体不能过于激烈。

因为CO_2和CO是按等摩尔量发生的，所以通过两个装有50%KOH水溶液的洗气瓶才能被吸收，进一步提纯按制法1操作。

性质 一氧化碳是毒性强、无色、无臭的气体。熔点－205.0℃，沸点－191.5℃，临界温度－140.2℃，临界压力34.5大气压。对100个体积水的溶解度为3.3个体积(0℃)，2.3个体积(20℃)。对甲醇，乙醇的溶解度大约为水的七倍。易溶于乙酸、氯仿、乙酸乙酯。比重0.814(－195℃)，密度1.250克/升(0℃)。

注意 一氧化碳的毒性极强（因为无臭，往往察觉不到它的存在），而且具有可燃性，处理时必须特别小心。全部操作都必须在效率好的通风橱里进行。燃点609℃。在空气中的爆炸范围：下限为12.5%(体积)，上限为74%(体积)。据称，浓度100ppm几小时内，400～500ppm 1小时左右对人体没有影响，但超过这个浓度是很危险的。就是在通风橱里操作，如感头痛，也要到室外去吸收新鲜空气为好。

【191】 二氧化碳 (carbon dioxide) $CO_2 = 44.01$

市场出售的是高压钢瓶装的二氧化碳❶。日本规格是JIS K 1106-61。工业上是用煤、焦炭等的气化，啤酒及其他酿造工业的副产物及煤气炉的副产物而得到的。实验室内需要二氧化碳时，使用钢瓶是方便的。如果需要量不大的时候，可用下述的制法制取：固体二氧化碳以干冰或固体碳酸的名称在市场上出售，而液体二氧化碳在应用上是不方便的。钢瓶装的二氧化碳在多数情况下都与其他气体分开，纯度在99.0～99.5%以上，杂质是氧气、氮气及一氧化碳等。提纯时可按下述方法进行。

---

❶ 钢瓶为绿色，市售品是液化碳酸。

提纯方法[42] 首先除氧，在15%三氯化钛水溶液或乙酸亚铬水溶液里通过二次，然后通过装有固体碳酸氢钾的U形管，除去酸性蒸气，再通过装有浮石（经过浓的硫酸铜水溶液处理后干燥而成）的U形管以除去硫化氢。接着用浓硫酸干燥1次。为了进一步除去残存的氧气，通过装在40厘米长硬质玻璃管内的加热到700℃的还原铜网，或者通过氧化铜在石棉上被氢气还原的铜。最后为了除去一氧化碳，通过加热到700℃的氧化铜。这种氧化铜是按上述方法吸附在石棉上。此时的流速应在10升/小时以下。

制法1 一般采用碳酸钙与盐酸合成的方法。

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

市场出售的大理石当作碳酸钙使用。大理石用稀盐酸洗几分钟，水洗之后装到基普装置里，用盐酸(浓盐酸:水＝1:1)发生二氧化碳。杂质有空气、氯化氢、硫化氢、氧气及水蒸汽等。要除去这些杂质，就得通过硫酸铜饱和水溶液及碳酸氢钾水溶液之后干燥之。

制法2 用碳酸氢钠的方法。

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

将充分干燥的碳酸氢钠装到一端封闭的燃烧管（可以用硬质玻璃制，也可以用金属网缠卷）里，为了防止固体粉末的飞溅，用玻璃棉堵好之后，预先用抽气泵抽真空后加热，发生的气体首先经过水或冰冷却的管子，把气体中水冷凝下来，接着通过两个装有氯化钙的U形管和一个装有五氧化二磷的U形管，使气体干燥。最初发生的二氧化碳可用来洗涤设备放掉，用泵抽真空之后发生的气体就可以捕集。要注意生成的水蒸汽回流凝结，不要使燃烧管破损。碳酸氢钠的分解压力在100℃时为731毫米汞柱，120℃为1250毫米汞柱。

性质 二氧化碳为无色无臭的气体。熔点－56.6℃（5.2个大气压)。升华温度－78.5℃。比重1.56(－79℃)；1.101(－37℃)(液体)。密度1.977克/升（0℃)。临界温度31.0℃，临界压力72.8大气压。易溶于水，在常温，常压下1个体积的水可溶1个体积的气体。吸收系数为1.713（0℃)，1.019（15℃)，0.759（25℃)。

注意 浓度低时虽然无害，但是高浓度时使呼吸中枢麻痹，窒息

而死亡。容许浓度为5000ppm，在20000ppm时呼吸加快；120000～150000ppm 时意识不清；250000ppm 时，几小时内即死亡。使用钢瓶及干冰等时必须特别注意。

【192】 二氧化三碳 (tricarbon dioxide)　$C_3O_2=68.03$

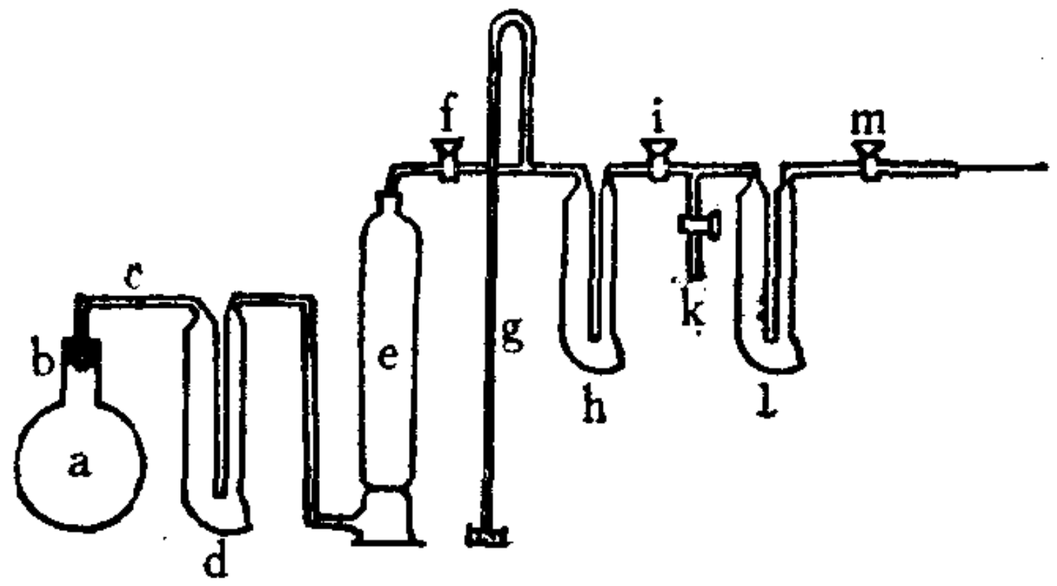


图 3-8　二氧化三碳制造装置

a—1升烧瓶； b—橡皮栓； c—连接管（内径10毫米）； d，h，l—捕集管；
e—装有新焙烧的豆粒大小的$CaCO_3$的干燥塔； g—800毫米长压力计；
f，i，k，m—阀门

制法[43]　以丙二酸为原料，用图3-8所示装置制造。

$$C_3H_4O_4 \longrightarrow C_3O_2 + 2H_2O$$

将20克丙二酸，40克干燥砂和 200 克新鲜的五氧化二磷充分混匀装入烧瓶 a。装置抽真空，抽到 0.1 毫米汞柱，关上旋塞m，就这样放置几小时干燥完了后，进行是否漏气的试验，接着用真空泵抽真空，再打开旋塞m。捕集管 d 用液体氮冷却。将烧瓶 a 放在油浴上加热到140℃。在这个温度下，分解在 1 小时以内结束。粗 C_3O_2 在捕集管 d 里冷凝之。取下油浴，关闭旋塞m，停泵，从管 k 送干燥空气。在 c 处封闭切断，把烧瓶 a 从装置上卸下。装置再抽真空，关闭旋塞m，管 d 内产物被抽到用液体氮冷却的捕集管 h，在这里慢慢地蒸馏。要注意管 h 中产物不能太满。因为生成乙酸及其他杂质（$C_3H_4O_4 \longrightarrow CH_3COOH + CO_2$），在干燥塔内用氧化钙（生石灰）吸收，关上旋塞 f 之后，将管 h 内的产物在高真空下分馏。这时，将管 h 移到乙醇浴（－110℃到－115℃），捕集管 l 用液体氮冷却后就可以移过去。

性质　二氧化三碳是无色、折射率高的液体，也是无色有难闻气

味的有毒气体。熔点－112.5℃。沸点6.7℃。比重1.114(0℃)。虽然腐蚀烃类，但对硅润滑脂不侵蚀。可溶于二硫化碳、二甲苯。遇水反应生成丙二酸。和氨生成丙二酰胺。易聚合成为红色固体。

注意 有毒。

【193】 **一氧化硅** (silicon monoxide) $SiO=44.08$

下述反应虽然都可以生成一氧化硅，但在实验室内，(3-4) 反应较适用。

$$SiO_2 + H_2 \longrightarrow SiO + H_2O \quad (3-1)$$

$$SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO \quad (3-2)$$

$$SiO_2 + SiC \longrightarrow 2SiO + C \quad (3-3)$$

$$SiO_2 + Si \longrightarrow 2SiO^{[44]} \quad (3-4)$$

制法[45] 在图3-9所示反应管里放好氧化铝烧结块，用由两部分组成的镍制容器进行反应。在容器一侧的前端，放好微粉状硅粉和二氧化硅按1:1（摩尔比）的混合物。将容器放到电炉里，在10^{-4}托[46]、1250～1300℃温度下加热四小时，在镍管的低温部分出现冷凝物。温度分布与生成物的关系如图3-10所示。这个反应是平衡反应，如果进一步降低压力，提高温度，平衡则向一氧化硅侧移动。反应生成物很容易从镍管取出来，分离也容易。剩余的棕色原料是结晶形硅，黄色粘稠状生成物是无定形二氧化硅，在低温部冷凝的黑棕色玻璃状物质是一氧化硅。

性质 一氧化硅是热及电的良好绝缘体。在空气中氧化形成二氧化硅膜而钝化。在氧气中燃烧，和水反应生成氢气。在温碱水溶液里发生氢气，形成硅酸盐而溶解。在电子显微镜的复印方法方面得到应用[47]。熔点＞1700℃。比重2.24。

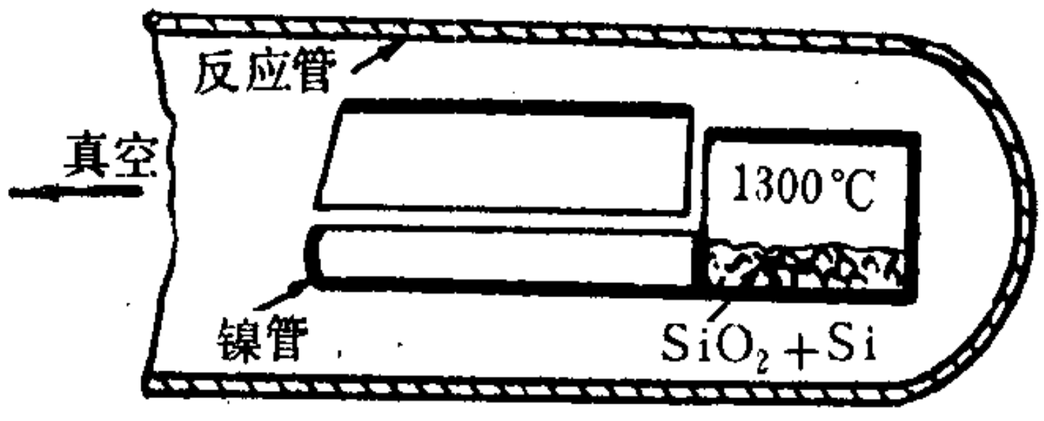


图 3-9 一氧化硅制造装置

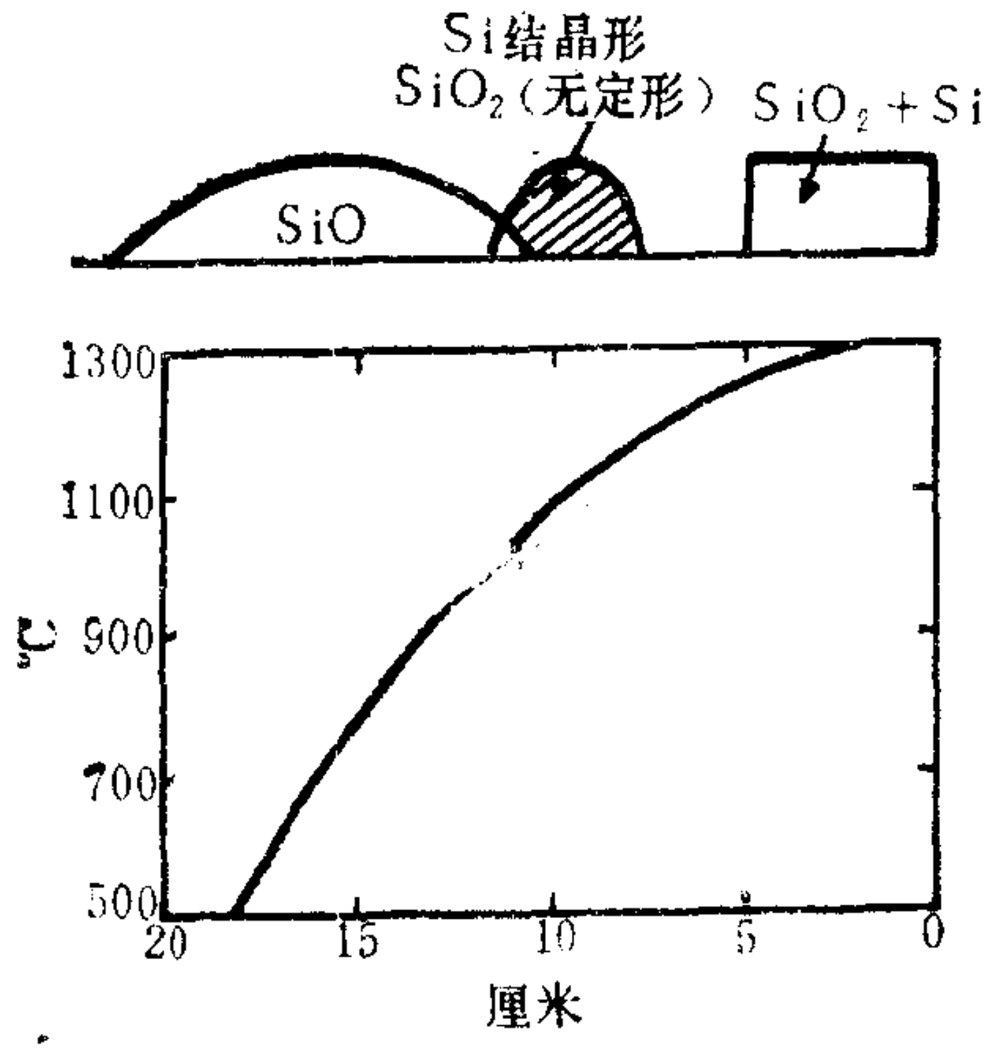


图 3-10　温度和生成物的关系

【194】 **二氧化硅** (silicon dioxide) $SiO_2=60.08$

工业上及其他方面一般都称之为硅石 (silica)。有无水物和水合物两种，各种产品市场上均有出售。结晶性或玻璃状的无水物一般是石英。市场上出售的是用水热合成法制造的，也还有精制的无定形粉末。市场上出售的水合物一般都是硅凝胶或硅溶胶。硅凝胶是硅酸钠（水玻璃）水溶液和硫酸或盐酸等复分解生成的硅溶胶经过凝胶化处理而制成的。硅溶胶是胶质硅石，是硅石的胶体溶液经过稳定化处理的产物。即硅酸钠水溶液通过离子交换树脂处理，添加微量碱金属氢氧化物作稳定剂而成。此外，市场出售的叫作白炭黑或硅粉的产品，这是以粉状二氧化硅、硅石的水合物等为主成分，除此之外，还含有许多杂质。

市场出售的硅凝胶多用于干燥，有通用产品A和低表面积产品B两种，但成分是一样的。日本工业用干燥剂的规格是JIS K1464-62，包装用干燥剂的规格是JIS Z0701-50。无色，无臭，没有腐蚀性也不燃烧。硬度为莫氏硬度5。耐酸性虽强，但和氨气接触表面有裂纹出现。

性质　二氧化硅无水物为无定形，比重2.20。白硅石(立方晶系，正方晶系）比重2.32，熔点1713℃；水晶，石英（六方晶系，三方晶

系）比重2.65，熔点1610℃；磷硅石（六方晶系，斜方晶系）比重2.26，熔点1703℃。不论那一种沸点都是2230℃。市场出售的硅凝胶通常是无色粒状物质，比重为2.2～2.3，可以慢慢溶解于浓碱水溶液。

【195】 一氧化锗(germanium monoxide)　$GeO=88.59$

制法1[48]　$GeO_2 + HPH_2O_2 \longrightarrow GeO + H_2PHO_3$

将6克二氧化锗溶解于30毫升5M氢氧化钠水溶液。加6M盐酸，使最初生成的沉淀物重新溶解为止，接着一边冷却一边加入600毫升浓盐酸和45毫升50%次膦酸。将此溶胶放在二氧化碳气流中，在100℃加热5～6小时后冷却之。为了使一氧化锗沉淀出来，和过量氨水一起加热。在氮气流中将沉淀物过滤，或用离心分离法分离之，用不含溶解氧的水洗涤之后在真空中干燥之。

制法2[49]　$Ge + GeO_2 \longrightarrow 2GeO$

将研细的单质锗和二氧化锗充分混合，在石英管中加热时就能够生成黑棕色一氧化锗。反应是从600℃开始，到1000℃就非常快，而且慢慢升华。

除上述合成方法之外，据报道[50]还有在减压下使锗粉和二氧化碳或空气进行高温氧化的方法。

性质　新合成的时候一氧化锗是无色的，但和水加热沸腾时则变成棕色。是易于升华的固体，在氮气流中于710℃开始升华，同时慢慢分解。容易被氧化，在550℃时就能被干燥空气氧化。和硫化氢在175℃反应生成$GeHCl_3$和H_2O。和水、盐酸、硫酸和碱水溶液等在常温下，虽然几乎不反应，但和高氯酸银和氢氟酸共存时则反应并溶解。

【196】 二氧化锗 (germanium dioxide)　$GeO_2=104.59$

从含锗矿石制造二氧化锗的方法虽然已有几种，但在实验室里制造高纯二氧化锗时，是将市场出售的二氧化锗作成四氯化锗（或者直接使用市场出售的四氯化锗），再将其蒸馏提纯，水解即可。

制法[51][52][53]　将二氧化锗和浓盐酸一起装到烧瓶里，按图3-11所示装置，边通氯气边馏蒸。接受槽加少量用水冰冷却。玻璃管的前

端要浸到水里一小段。开始稳态蒸馏，取 110℃ 以前的馏分。在蒸馏中为了防止烧瓶中盐酸浓度下降，要时常从滴液漏斗滴加浓盐酸。向流到接受槽的四氯化锗层(黄色)和盐酸溶液层加大量水〔$H_2O:GeCl_4=6.5:1$[54] (体积比)〕摇匀，放置一昼夜四氯化锗就水解生成二氧化锗。过滤，用冷水洗涤，在200℃干燥。

性质 二氧化锗为无色结晶，有稍溶于水的六方晶系(低温稳定)和不溶性正方晶系两种，转变温度为1033℃。熔点1086℃(六方晶系)，1115℃ (正方晶系)。正方晶系在1033℃以下是不稳定的，容易慢慢转变为六方晶系。作为半导体用高纯锗的中间体是重要的。

【197】 三氧化二硼 (diboron trioxide) $B_2O_3=69.62$

制法[55] $2H_3BO_3 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$

硼酸加水溶解，返复重结晶几次之后装入铂坩埚，放到装有五氧化二磷的真空干燥管里。将此慢慢升温到 200℃ 使其完全脱水。这时使用的泵虽然也可使用性能良好的抽气泵，但最好使用真空度比它更高的泵。另外，温度一定要慢慢升到200℃，这也是很重要的，升温过快时硼酸呈半熔融状态结成块就不能再进一步脱水。还有，硼酸的

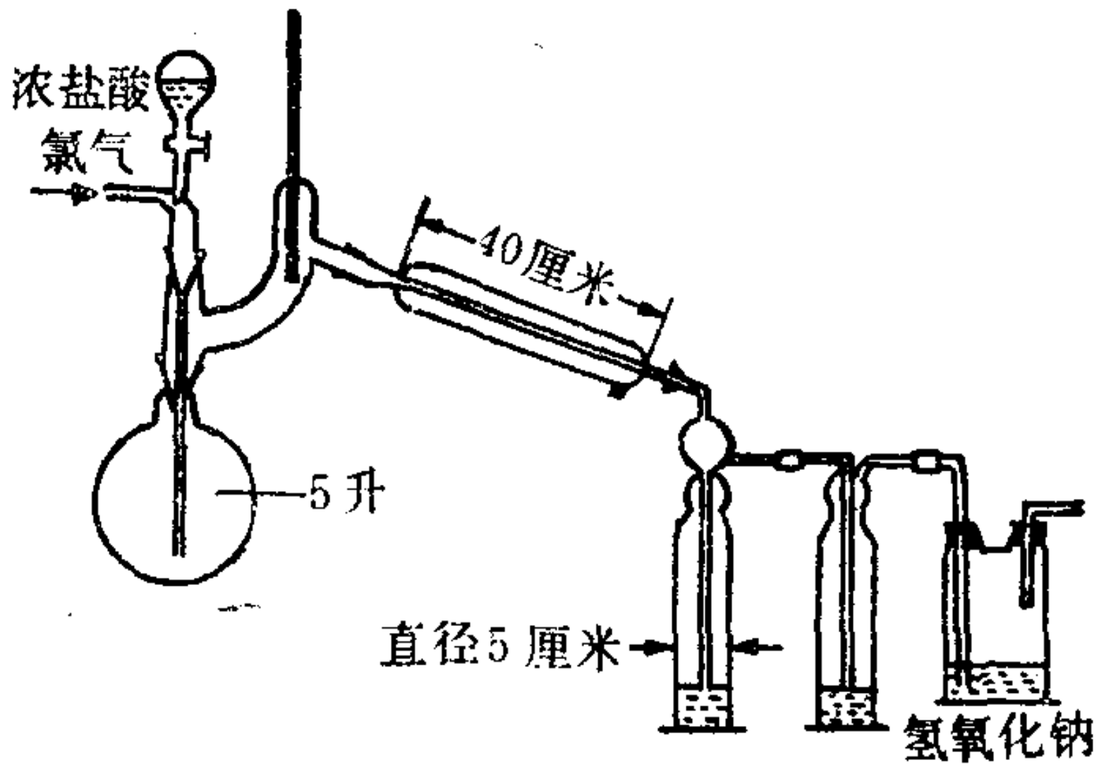


图 3-11 四氯化锗的蒸馏装置

量越多，在 200℃ 的加热时间就不得不越长。要完全脱水大约需要四小时。只有 3 克硼酸的话，加热约 1 小时就足够了。

性质 三氧化二硼为雪白色，玻璃状脆块。市场出售的硼酸在绝大多数的情况下都含有有机化合物，因此用这种硼酸制成的三氧化二

硼在多数情况下虽然发黑，只要延长加热时间是可以脱色的。熔点294℃，比重1.84，吸湿性极强。遇水则发生放热反应。

3.2 金属氧化物 I ❶

【198】 氧化锂 (lithium oxide) $Li_2O=29.88$

制法1[56] 无水氢氧化锂热分解即可生成。

$$2LiOH \longrightarrow Li_2O + H_2O$$

将200克（8.35克分子）无水氢氧化锂放到镍盘上用银箔包好，装到不含二氧化碳的干燥管里。将此送到图3-12所示试验管炉里加热，保持在675±10℃减压，加热30分钟后停止减压，当温度降到50℃时，通不含二氧化碳的干燥空气，将盘迅速移到干燥箱中。可得98%氧化锂。含2.0%Li_2CO_3。

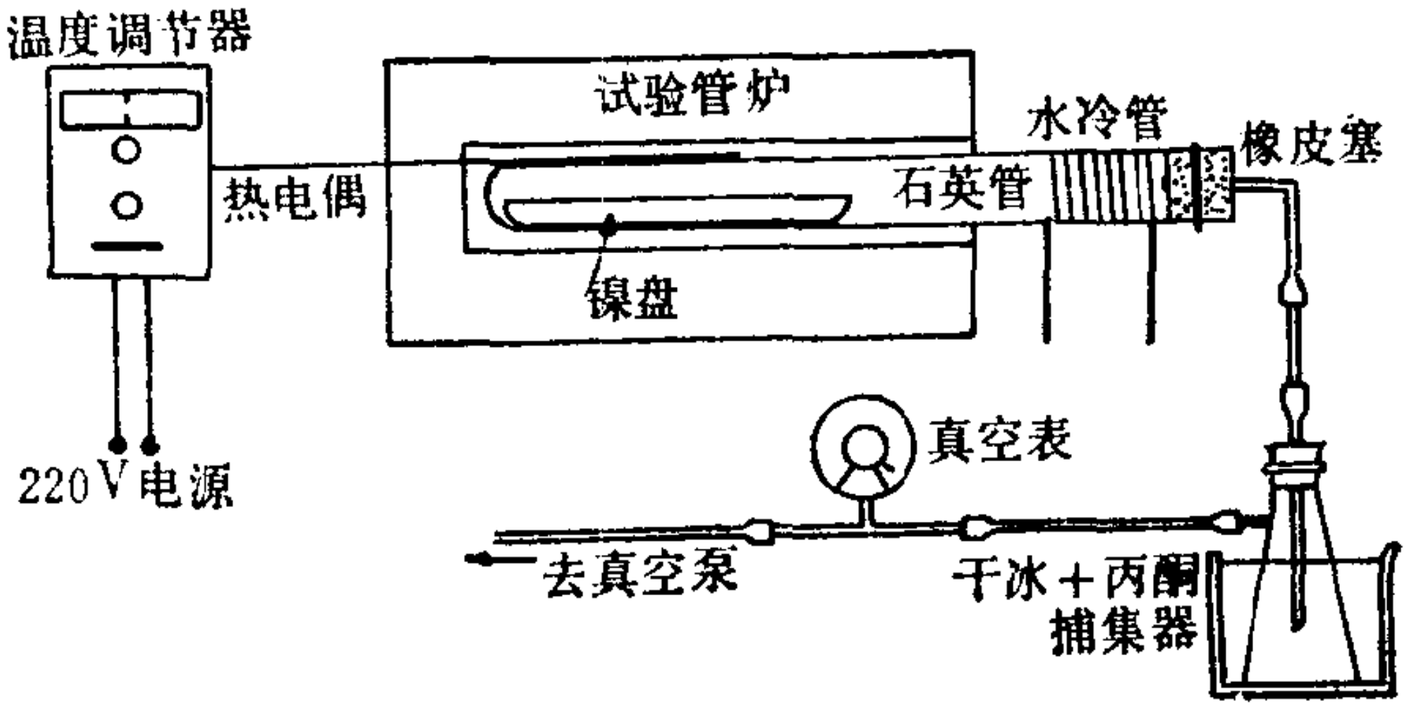


图 3-12 氧化锂的制备装置

制法2[57] 碳酸锂热分解法

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$$

将高纯碳酸锂放到瓷管内的盘里，使其减压分解。在700℃加热50小时，一直放置到检测不出气化为止。这时，不减压而代之以通氢气的话，就能更加速引起碳酸锂的分解。

此外，还有一个方法：即将无水过氧化锂放到燃烧管中的刚铝石盘里，于氦气氛中在450℃加热6小时的方法[58]。但前述方法是比较通

---

❶ 包括氢氧化物在内。锕系元素氧化物请参见7.2。

用的。

性质 氧化锂为白色，CaF_2型结晶，因为容易吸收周围气氛中的二氧化碳和水分，所以要在密闭容器贮存。熔点1570～1727℃。沸点2600℃。比重2.013(25℃)。对100克水的溶解度为6.67克（0℃），10.02克（100℃）。

【199】 过氧化锂 (lithium peroxide) $Li_2O_2=45.88$

制法1[58] 先制成氢过氧化锂一水合物 $LiO_2H\cdot H_2O$❶，再使其分解即可生成。

$$2Li + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2LiOC_2H_5 + H_2$$

$$LiOC_2H_5 + H_2O_2 + H_2O \longrightarrow LiO_2H\cdot H_2O + C_2H_5OH$$

$$2LiO_2H\cdot H_2O \longrightarrow Li_2O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

首先必须制造 $LiO_2H\cdot H_2O$，但要注意下列事项。因为乙醇和浓过氧化氢溶液的混合物具有爆炸性，所以不能使用浓度大于35%的过氧化氢。滤出的产物全部冷却，迅速用水稀释。以下的操作全部都在室温下，在充满不含二氧化碳的氦气或其他惰性气体的干燥箱中进行。将2克锂加到250毫升无水乙醇中（如果将反应中溶液冷却，也可以使用95%乙醇)。将乙氧基锂悬浮液激烈搅拌，用25毫升30%过氧化氢溶液处理。在不时搅拌的条件下放置1小时，然后吸滤。生成物用无水乙醇的25%水溶液洗涤2次，抽吸干燥后，移到瓶里盖严。将这样得到的 $LiO_2H\cdot H_2O$ 放到装有五氧化二磷的真空干燥器里，减压到约20毫米汞柱。在室温下放置18日后，则得纯度为96%的过氧化锂。生成物放在暗色瓶里冷藏。

制法2[58] 从氢氧化锂制造的方法和制法1一样需要较长时间。

$$2LiOH\cdot H_2O + 2H_2O_2 \longrightarrow 2LiO_2H\cdot H_2O + 2H_2O$$

$$2LiO_2H\cdot H_2O \longrightarrow Li_2O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$$

采用图3-13所示装置。圆底烧瓶用冰浴冷却，装填60克（1.43摩尔）一水合氢氧化锂。系统密封之后用抽气泵减压。将装置激烈振

---

❶ $LiO_2H\cdot H_2O$ 是白色结晶，和周围气氛中的二氧化碳自然反应生成碳酸锂。在室温下即使密封也慢慢分解变成$LiOH\cdot H_2O$。

动，从分液漏斗滴加 250 克30%过氧化氢溶液。溶液加完之后，将分液漏斗的旋塞基本关严，接上碱石灰管。将整个装置倒置，放到环架上，通过玻璃过滤器进行吸滤，将固体生成物从母液里分离出来。

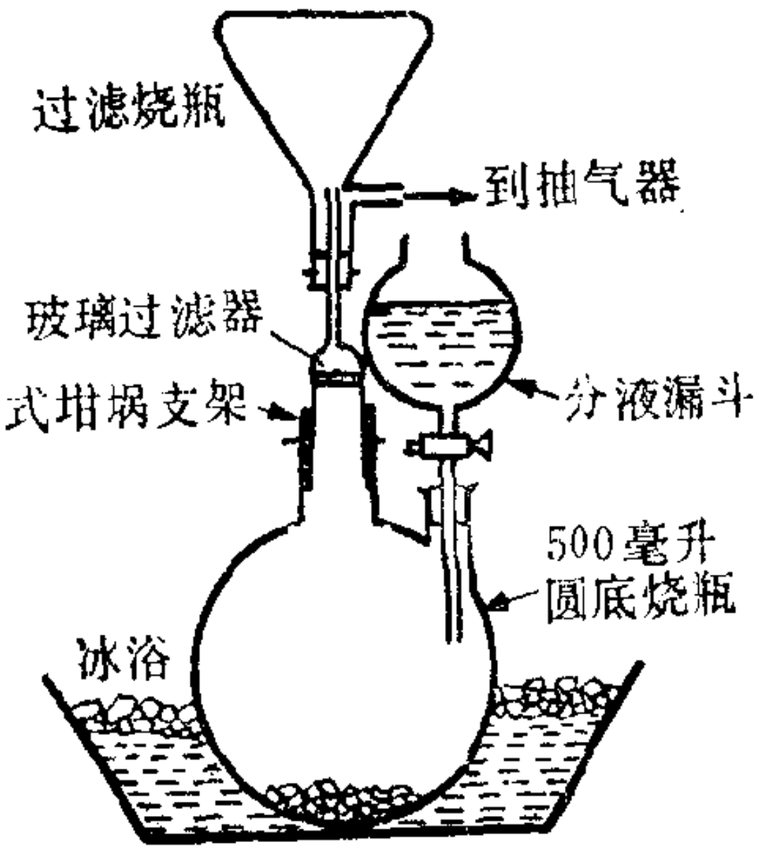


图 3-13　过氧化锂制备装置

用抽气器抽吸使生成物尽可能地干燥，迅速移到装有五氧化二磷的干燥器里。干燥器在室温下放置 1～2 个月，由于用抽气器减压，制得纯度为96%的过氧化锂。含碳酸锂2.0%，过氧化氢1.8%。

性质　过氧化锂为白色粉末，据报导有四面体形与六方晶系两种。如果吸收二氧化碳或者加热的话，在470℃分解为氧化锂。

【200】 氧化钠 (sodium oxide)　$Na_2O=61.98$

制法1[59]　$5NaN_3 + NaNO_3 \longrightarrow 3Na_2O + 8N_2$

可以采用图 3-14 所示的装置。将经过重结晶提纯，在200℃干燥的$NaNO_3$和为其重量5.5倍的NaN_3的混合物充分研细之后，装到铺有薄薄一层纯叠氮化钠的镍盘上。将此盘装入到硬质玻璃管 a 中，用汞扩散泵抽真空，用电炉慢慢加热到200℃。只要试剂不接触湿气，温度可以慢慢升到270～290℃。升温太快时可能引起爆炸。叠氮化物分解的话，盐的混合物就带有暗灰色。要常常关闭通往泵的旋塞，要能够作到靠压力计m控制反应的过程。温度上升时棕色则消失。如果发生的N_2有所减少时则把温度升到350℃。最后，在真空下于350～400℃将过剩的钠蒸馏除去。镍管

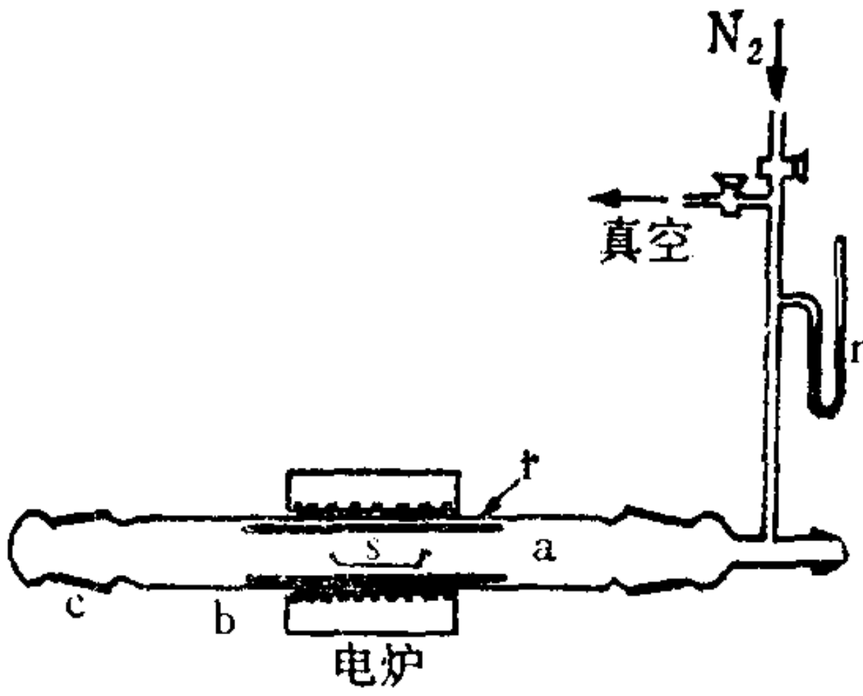


图 3-14　氧化钠的制备装置

a—硬质玻璃管；　r—镍管；　s—镍盘

是为了防止硬质玻璃管被钠蒸气腐蚀才采用的。管b的下半部用火焰加热，以除去钠镜。也就是说，当从玻璃管取盘时，任何部位都不能碰上钠。从管取出钠的时候，把电炉移开，必须防止钠冷凝到盘中Na_2O上面。接着把装有生成物的小盘从磨口接头部分c取出，这时必须确保完全排净空气。在3小时到5小时之间得到0.3～0.5克Na_2O。这个得量对$NaNO_3$来说差不多是恒定的。

制法2[60] $NaOH + Na \longrightarrow Na_2O + \frac{1}{2}H_2$

将镍坩埚放到硬质玻璃管中，底部封好放置，上部和真空系统长管压力计连接。用粒状氢氧化钠和小片状钠。因为NaOH通常都含有百分之几的水分，所以加入的钠必须包括相当于水分这部分的钠量。反应在300～320℃开始，生成的氢要在30～40毫米汞柱下用泵连续地抽出。最后残存的少量过剩的钠在高真空下蒸馏除去。生成物为纯白色。平均组成为：Na_2O96%，NaOH2%，$NaCO_3$2%。最好在无水苯中贮藏。

性质 氧化钠为无色粉末，比重2.39。

【201】 **过氧化钠** (sodium peroxide) $Na_2O_2=77.98$

在工业上是将提纯的金属钠装到铁制反应炉里，和提纯的空气在300～400℃反应生成的。纯过氧化钠是无色的，市售品一般是黄色的。纯度一般只有92～95%。作为一般氧化剂使用这样就足够了。市场出售的试剂一般是无水物。从水溶液可制得八水合物。日本试剂的规格为JIS K 8231-61。

制法1[61] 无水过氧化钠Na_2O_2

$$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$

在氧气含量低于空气的大气中，使金属钠氧化制成Na_2O，接着将这种Na_2O在氧气含量高于空气的大气中，加热到200～350℃，使其完全氧化到Na_2O_2为止。为了使反应完全，Na_2O要充分磨碎，同时要把空气中的湿气完全除净。

制法2[62] 八水合过氧化钠$Na_2O_2\cdot 8H_2O$

$$2NaOH + H_2O_2 + 6H_2O \longrightarrow Na_2O_2\cdot 8H_2O$$

取10克不含碳酸盐的氢氧化钠用25毫升水溶解，装到带塞三角烧瓶里，冷却到15℃。在不断搅拌的条件下，慢慢加入10克30%过氧化氢溶液（摩尔比为$NaOH:H_2O_2=2.83:1$），温度不要超过18℃。再加60毫升95%乙醇（冷却到15℃），封严强烈振荡。溶液原封不动地放置30分钟，用倾析法将上层澄清液分离除去。然后用60毫升冷乙醇反复洗涤结晶。在硬质滤纸上迅速将结晶滤出，用乙醚洗涤，将结晶迅速移到浓硫酸干燥器（不用抽真空），在15℃以下贮存10小时。得量为18克，如果在冰箱里保存，在一定时间内不分解。

性质 过氧化钠无水物是无色乃至黄色的粉末。熔点460℃。遇水生成过氧化氢，灼烧时分解放出氧。比重2.47。

八水合物$Na_2O_2\cdot 8H_2O$是无色结晶性粉末。因为和二氧化碳反应，所以要隔绝空气保存。在30℃溶解于结晶水。分解放出氧气。在装有浓硫酸的真空干燥器里长时间保存的话，失去6个分子的水，变为$Na_2O_2\cdot 2H_2O$。

注意 过氧化钠腐蚀皮肤及粘膜，有毒。

【202】 **超氧化钠**（sodium hyperoxide） $NaO_2=54.99$

制法[63] $Na_2O_2+O_2\longrightarrow 2NaO_2$

将热电偶装到优质钢制钢瓶（容量180毫升）上，用针形阀把真空泵和氧气瓶连接起来。取约10克不含碳酸盐极纯的Na_2O_2放到派热克斯玻璃容器里，送到储气瓶中。在1～3毫米汞柱的真空下保持几个小时之后，送足够量的氧使储气瓶内的初压上升，加热到500℃时压力要达到300大气压左右。接着关闭阀门加热，使其反应。当压力不再下降时，就表明反应已经完了（最多在100小时以内），然后冷却储气瓶。熔融的生成物，在干燥的地方容易成为粉末。

性质 超氧化钠为黄色粉末，遇水分解放出氧气。结晶构造为NaCl型。

【203】 **氧化钾**（potassium oxide） $K_2O=94.20$

制法[64] $4K+O_2\longrightarrow 2K_2O$

首先将金属钾在二甲苯中反复溶解以除去高沸点油成分。然后在硬质玻璃管中进行二次真空蒸馏以脱气。在高真空下，将经过这样提

纯过的金属钾放到高硅玻璃制的盘里，徐徐加热，充分提纯，和少量空气反应。生成物靠反应热吸收熔融状未反应金属钾使之成为海绵状，有金属样光泽。这种过剩的金属钾在高真空下于350℃加热蒸馏可以除去。盘里残存的K_2O纯度至少为99.5%左右，几乎不含过氧化物。

性质 氧化钾在常温下为无色，热时为黄色粉末。在空气中有潮解性，和水激烈反应。在350～400℃加热时则分解为K_2O_2和K。比重2.33。

【204】 超氧化钾（potassium hyperoxide） $KO_2=71.10$

将溶解于液氨中的钾，在－30℃乃至－50℃下用O_2氧化就可以制造出超氧化钾。采用完全相同的方法也可以制造出RbO_2、CsO_2。

制法[65] 预先将用KOH干燥的氨气向图3-15所示的反应容器g里通2～3小时，把装置内的氧气全部排除掉。将丙酮-干冰浴（约－50℃）放在容器的底部。将带有圆形槽的铜箍的外伸部r牢固地固定在容器g的上部。其中要装满干冰-丙酮混合物，冷却到－70℃～－80℃。当反应容器底部约有1/3左右充满了液氨时，立即将钾装到连接管a，用电热使其熔融。熔融的金属钾从毛细管b（直径约1毫米）滴落到液氨中。如果金属钾溅到器壁上的话，极容易成为爆炸的原因，因此用外伸部r作为回流冷却器使NH_3回流清洗器壁。当钾全部熔融滴完之后，迅速将连接器c取下换上罩d。接着转换旋塞通氧气。氧气是预先经过碱石灰、$CaCl_2$、P_2O_5处理提纯过的。开始生成K_2O_2白色沉淀，接着变为砖红色中间产物（大部分是K_2O_2），最后变为黄色KO_2。约4小时后，取下致冷剂，剩余的NH_3全部蒸发到氧气流中。最后，将这样制得的KO_2，用真空泵抽真空，用无光火焰加热，

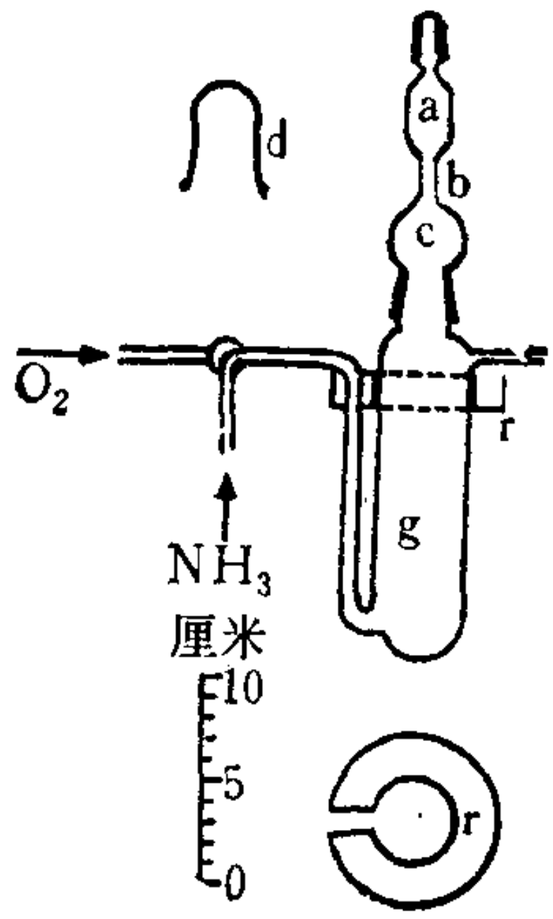


图 3-15 超氧化物的制备装置

移入捕集管。

性质 超氧化钾为黄色粉末，遇水分解放出 O_2。熔点 380℃。比重2.14。

【205】 氧化铍 (beryllium oxide) $BeO=25.01$

制法[66] 用碳酸铍制取的方法。

市场出售的碳酸铍通常都含有杂质，所以首先要提纯。将碳酸铍趁热溶解于二次蒸馏的冰醋酸，接着过滤热溶液，急冷使碱式乙酸铍沉淀。用冰醋酸进行三次重结晶。用离心分离机分离沉淀。再向粗玻璃管里通干净的干燥空气的同时，使这种乙酸盐在 250℃升华。将这样精制的乙酸盐装到抽气的硬质玻璃烧瓶里，和干净的浓硝酸加热作成硝酸盐。将此在1100℃煅烧则生成氧化物。这样制成的氧化物通常每克氧化铍含有约0.35毫升的气体（N_2，O_2）。

如果需要高纯的氧化物的话，可以将上述硝酸盐转化为碳酸盐。将硝酸盐的酸性溶液放到铂皿中蒸干除去过剩的酸。用少量水将其溶解，接着加入足够数量的碳酸铵水溶液，直到开始沉淀出的碳酸铍溶解成为透明的溶液为止。接着将此溶液放到铂皿中蒸发，直到碳酸铍全部变为沉淀为止。用纯水充分洗涤，接着用刚蒸馏出来的乙醇洗涤，将生成物干燥，最后装入铂容器中，用电炉加热到 900℃煅烧则生成氧化铍。

性质 氧化铍为无色粉末，熔点2570℃。沸点3600℃。比重3.02（0℃）。难溶于水（1升仅溶约0.20克），易溶于氢氟酸。

【206】 氧化镁 (magnesium oxide) $MgO=40.30$

工业上叫作镁氧粉 (magnesia)，市场上也有出售。日本作为试剂用的规格为 JIS K8432-64。如果需要纯粹的产品时，可按下法制造。市售品中的杂质为CaO (1.5%)，盐类 (2%)，不溶性物质(0.1%) 等。

制法 $Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O$

$$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O \longrightarrow 4MgO + 3CO_2 + 4H_2O$$

将精制氢氧化镁或碳酸氢氧化镁（碱式碳酸镁）热分解。即将镁盐放到瓷盘里，尽可能摊成薄层，放到石英制燃烧管的中央，用电炉加热。用氢氧化镁时在850℃以上，用碱式碳酸镁时在950℃以上。不

论那一场合，加热 2 ～ 3 小时，都可得到氧化镁。想用比较简便的方法制取少量产品时，燃烧镁带收集生成的白烟即可。

性质 氧化镁为无色粉末。熔点 2800℃。沸点 3600℃。制法不同，性质也有显著区别。例如，用氢氧化镁加热到600℃左右制成的产品，就是弱酸也极易溶解，比重也小，只有2.94。在1000℃制成的产品，就是强酸也难溶解，比重也大，为3.39。可溶于铵盐水溶液。

【207】 氧化钙（calcium oxide） $CaO=56.08$

在工业上用石灰石或碳酸钙在 900℃以上热分解制取。市售品大多数都含有相当多的杂质。因此，需要纯粹的产品时，可以进行提纯。工业上叫作生石灰，日本规格为JIS R9001-64。

制法 $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

用市场出售的碳酸钙或硝酸钙提纯制成纯碳酸钙。将这样制得的碳酸钙每次取 2 ～ 3 克均匀地装到石英坩埚里，用电炉灼烧。分解制得的产品装入铂皿，贮存于装有碱石灰的干燥器中。

性质 氧化钙为无色结晶，熔点2572℃。沸点2850℃。比重3.37。与水反应生成氢氧化钙。

【208】 过氧化钙（calcium peroxide） $CaO_2=72.08$

制法[67] 将11克六水合氯化钙$CaCl_2\cdot 6H_2O$ 用 5 毫升水溶解，用 50 毫升 3 % 过氧化氢溶液处理。将 7 毫升 25% 氨水用 100 毫升水溶解之后，慢慢加到这种溶液里，冷却则析出$CaO_2\cdot 8H_2O$。将此过滤分离，水洗，再用乙醇，乙醚洗涤，放到干燥器中干燥之。

将此在不含二氧化碳的氧气流中加热，则得无水物CaO_2。另外，像制造上述八水合物那样，将11克 $CaCl_2\cdot 6H_2O$ 用50毫升 3%H_2O_2溶解，再用 7 毫升25%氨水溶解于 100 毫升水的溶液进行处理。将其加热到60℃以上，或者在20℃使溶液浓缩到30毫升时，则得接近于无水物的$CaO_2\cdot 0.38H_2O$。

性质 CaO_2为无色固体。在常温下于水中慢慢变为$CaO_2\cdot 8H_2O$。遇酸分解生成H_2O_2。在 275℃分解。

$CaO_2\cdot 8H_2O$为无色正方晶系结晶。在空气中变为不透明，慢慢生成碳酸盐。遇水水解，可用乙醇脱水。在 100℃则脱去结晶水，在

275℃分解（爆炸）。比重为1.70。

【209】 氧化锶（strontium oxide） $SrO=103.62$

制法 将碳酸锶$SrCO_3$于氢气流中在1300℃加热数小时，或者将硝酸锶 $Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$脱水，并在 1100℃加热1.5小时，或者将氢氧化锶 $Sr(OH)_2$ 加热到850℃以上使其脱水，都可以生成氧化锶。这时所用的各种盐类都必需经过提纯。为了避免腐蚀坩埚要用氧化铝或镍制的，加热时要避免混入氧气、二氧化碳和水分等。

性质 氧化锶为无色粉末。熔点 2430℃，比重 4.7。和水反应则生成氢氧化锶。

【210】 过氧化锶（strontium peroxide） $SrO_2=119.62$

制法[68] 将SrO在200～250大气压下，加热到350～400℃，则生成无水物SrO_2。这时，SrO 里不能混入氢氧化物和碳酸盐，氧气必须充分干燥。将八水合物 $SrO_2\cdot 8H_2O$ 在 300℃加热几小时也可以得到SrO_2。

八水合过氧化锶 $SrO_2\cdot 8H_2O$ 可以按照制取钙化合物 $CaO_2\cdot 8H_2O$ 的同样方法制取。

性质 无水物 SrO_2 为无色正方晶系结晶，难溶于水。八水合物 $SrO_2\cdot 8H_2O$ 为无色结晶。在100℃变为无水物。比重 1.95。微溶于水而且伴有分解反应。

【211】 氧化钡（barium oxide） $BaO=153.33$

氧化钡在市场上有商品出售，工业上的制法是用碳使碳酸钡还原，或者是在1000℃下使硝酸钡热分解。前一种方法制成的产品是灰色的，纯度低。

制法 以硝酸钡、碘酸钡、过氧化钡等为原料进行热分解。作为原料用的各种产品都必须提纯，在不含杂质的空气中，于1100℃加热即可生成。为了使坩埚不受腐蚀，用氧化铝制或镍制的。如果需要高纯氧化钡时，用提纯的碳酸钡在高真空下进行热分解，在 950℃大部分CO_2被逸出，剩余的CO_2在1100～1150℃则全部跑掉。

性质 氧化钡为无色粉末。立方晶系的比重为5.72，六方晶系的比重为 5.32。熔点 1923℃。沸点～2000℃。溶解于水则生成氢氧

化钡。

【212】 过氧化钡 (barium peroxide)　$BaO_2=169.33$

制法[69]　将易碎的氧化钡结晶加热到500℃，充分干燥，通入不含二氧化碳的氧气，则得到无水物BaO_2。八水合物 $BaO_2\cdot 8H_2O$在真空干燥器中脱水，接着在五氧化二磷干燥管中加热到100℃，也可以得到BaO_2。

向100毫升预先在14℃饱和的氢氧化钡水溶液里，加入 5 毫升3% H_2O_2 溶液，则得八水合物 $BaO_2\cdot 8H_2O$。这时，如果过氧化氢的浓度过高，则生成氧含量高的黄色物质。

性质　BaO_2 无水物为无色粉末。熔点 450℃，在 840℃分解。比重4.95。遇水分解。在碱土金属过氧化物中过氧化钡是最稳定的，在常温下只要密封存放就可以长期保存。

八水合物$BaO_2\cdot 8H_2O$为无色六方晶系结晶，不如无水物稳定。在 100 ℃变为无水物。比重 2.29。遇水分解。

【213】 三氧化二铝 (aluminium oxide)　$Al_2O_3=101.96$

在工业上通称氧化铝 (alumina)。虽然过去仅知氧化铝有低温型γ-氧化铝和高温型α-氧化铝两种形态，但在1950年stumpf等[70] 提出的报告认为：在氢氧化铝和α-氧化铝之间存在着许多氧化铝形态。从那以后，关于这方面进行了许多研究。

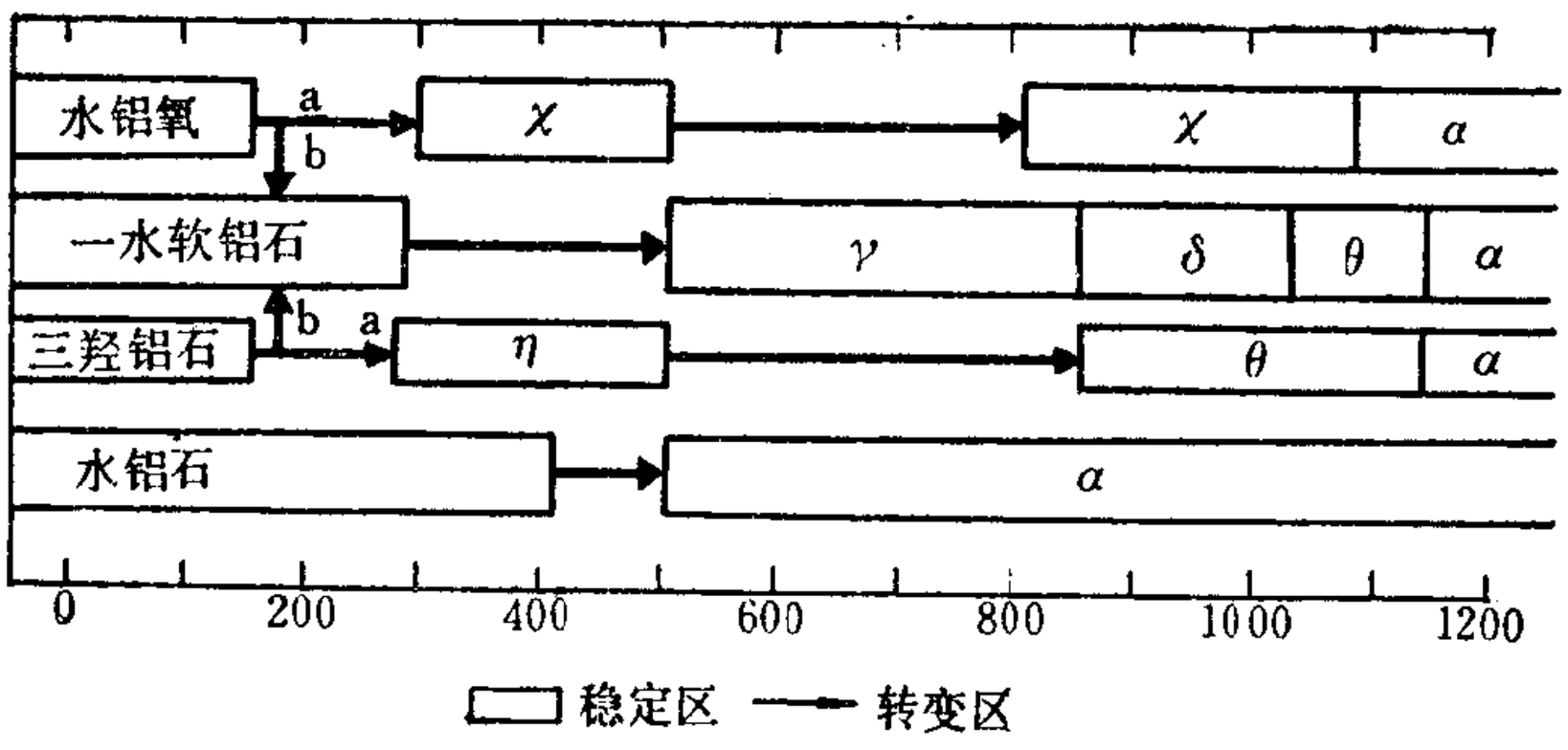


图 3-16　氢氧化铝的脱水途径（在空气中）

途径 a 是在小粒径10微米以下时。途径 b 当水分、碱性及粒径增大到100微米时则加速

制法 采用加热法使氢氧化铝脱水及氧化铝的形态变化一般经过如图3-16所示的那样途径[71]。这主要是根据Stumpf等和 Tertain[72]等的报告绘制的。

转变的途径、温度不仅仅决定于所用原料的种类，而且受原料粒径大小、结晶性状、杂质、加热速度及周围气氛的影响而有所不同[73]。图 3-16 虽然是在空气中的情形，但水铝氧在真空中也像下面那样变化[73]。三羟铝石在真空中也经历着同样的途径[74]。

$$\xrightarrow{100\sim400^{\circ}C}\ \rho\ \xrightarrow{270\sim500^{\circ}C}\ \eta\ \xrightarrow{870\sim1150^{\circ}C}\ \theta\ \xrightarrow{1150^{\circ}C}\ \alpha$$

$Al(OH)_3$ 或 AlO(OH) 在 600℃以下脱水得到的 χ-、ρ-、η-及 γ-氧化铝叫作低温氧化铝或者 γ-族氧化铝，它们的组成以 $Al_2O_3\cdot nH_2O$ $(0<n<0.6)$ 表示之[73]。这些就是所谓活性氧化铝，吸附性能强，具有催化活性。另外，在900～1000℃得到的 κ-、θ-及δ-氧化铝叫作高温氧化铝或者δ-族氧化铝，几乎全是无水物[74]。

硫酸铝、硝酸铝等盐类在1200～1300℃直接热分解时，可以得到 α-氧化铝。还有，氯化铝蒸气和氧气或者水蒸汽在 1000℃以上反应时，则可得到微粒状氧化铝粉末（δ-、κ-或γ-氧化铝）[75]。用溴化铝加氧分解生成的氧化铝，含有残留的溴[76]。

α-氧化铝（蓝宝石、红宝石）是用高纯氧化铝微粉在氢氧焰中熔融的 Verneuils 法制成的。在原料里加入百分之几的着色剂（过渡金属氧化物）时，可得各种不同颜色的氧化铝。此外，还有许多关于气相反应法α-氧化铝单晶成长的研究。例如，$AlCl_3$和CO_2-H_2 混合气体在 1550～1800℃反应生成的 α-氧化铝的外延生长[77]，同一反应系的 α-氧化铝晶须的连续生成[78]，在高温（～2000℃）下氧化铝的加氢还原（含有微量水分）和重结晶生成的α-氧化铝晶须的生长[79]等等。

还有叫作β-氧化铝的，虽然其组成被认为是$Na_2O\cdot6Al_2O_3$[80][81]，但有的报告认为还存在着 $Na_2O\cdot11Al_2O_3$ 相及新的 $Na_2O\cdot5Al_2O_3$ 相，β-氧化铝的组成尚有问题[82]。

性质 γ-氧化铝为立方晶系，缺乏阳离子的尖晶石型结构。α-氧化铝为三方晶系，密度 3.96～3.98 克/厘米^3，莫氏硬度 9.0，熔点为

2055±6℃。关于氧化铝的结构、X射线衍射图以及性质等，请参阅有关文献[82]~[85]。

【214】 氢氧化铝 (aluminium hydroxide) $Al(OH)_3=78.00$

$AlO(OH)=59.99$

在铝的氢氧化物当中，有四种是周知的：即，水铝氧〔gibbsite, α-$Al(OH)_3$，英文也称为 hydrargillite〕，三羟铝石〔bayerite, β-$Al(OH)_3$〕，一水软铝石〔boehmite, α-$AlO(OH)$〕，水铝石〔diaspore, β-$AlO(OH)$〕。除此之外，文献报道[83][86]还有一、两种新的氢氧化物，氢氧化铝的生成方法有如下几种：（1）铝盐（氯化物、硝酸盐等）水溶液用氨或碱中和；（2）从铝酸钠水溶液（金属铝或氢氧化铝溶解于浓氢氧化钠水溶液生成的）的过饱和溶液析出结晶，或者用二氧化碳、碳酸氢钠、酸类进行水解；（3）铝汞齐的水解；（4）制备化学高纯产品时，将 $Al(C_2H_5)_3$，$Al(C_3H_7O)_3$ 等烷基化物，烷氧基化物进行水解等等。为了制备上述结晶型氢氧化物，必须在特定的条件下合成。关于这方面，至今已有许多研究[87][88]。

制法

水铝氧 有这样一些方法：在40～60℃，pH＞12的条件下，向铝酸钠水溶液吹二氧化碳的方法[88]；铝酸钠水溶液里不加[89]或添加水铝氧晶种[90]在常温下放置的方法；$Al(OC_2H_5)_3$ 和 1～20%乙醇胺 $NH_2C_2H_4OH$共存，于20～60℃水解，将生成的凝胶熟化几个月的方法[91]等等。

三羟铝石 有这样一些方法：在常温下向铝酸钠水溶液吹二氧化碳的方法[89][92]；铝汞齐在常温下的水解[93]；$Al(OC_2H_5)_3$ 在70℃以下的水解[94]；氯化铝水溶液用碱金属氢氧化物或氨中和的方法[95]等等。

一水软铝石 它的制法有：在氢氧化铝水溶液或弱碱性水溶液中，在150～300℃进行水热处理[87][96]，铝汞齐用沸腾水氧化[97]等。

水铝石 它的稳定区域为275～425℃，水蒸汽压在140大气压以上[88]。据报道，对氢氧化铝进行水热处理[98]，对水铝氧真空脱水生成的ρ-及χ-氧化铝进行水热处理[99]等均可得到水铝石。

性质 氧化铝在化学上为两性化合物。它可溶解于酸及过剩的碱金属氢氧化物。ΔH_f^0 (25℃)（单位：千卡/摩尔)[100]：α-$Al(OH)_3$ −612.5，β-$Al(OH)_3$ −610.1，α-AlO(OH) −472.0，β-AlO(OH) −479，α-Al_2O_3 −400.5，γ-Al_2O_3 −398，ρ-Al_2O_3 −391。将氢氧化铝加热时则引起脱水，经过各种中间产物最后生成α-Al_2O_3（关于这一点可参考〔212〕)。

关于氢氧化铝及氧化铝性质的综述文献：结构参见〔101〕〔102〕〔103〕〔104〕，X射线衍射图见〔104〕，加热变化见〔101〕〔104〕，吸附及催化特性见〔102〕。

【215】 三氧化二镓〔gallium(Ⅲ)oxide〕 $Ga_2O_3=187.44$

Ga_2O_3有低温稳定的α-Ga_2O_3和高温型β-Ga_2O_3。$\alpha\rightarrow\beta$的转变温度为380℃。若使水合物完全脱水，就必需保持高温。如果这样，则变为β-Ga_2O_3，因此要得到无水α-Ga_2O_3是困难的。

制法1 向三氯化镓$GaCl_3$的热水溶液加$NaHCO_3$的高浓热水溶液，煮沸到镓的氢氧化物全部沉淀完了为止。用热水洗涤沉淀至没有Cl^-为止，在600℃以上煅烧则得到β-Ga_2O_3[105]。残留NH_4Cl时，在250℃就和Ga_2O_3反应，生成挥发性$GaCl_3$[106]。

制法2[107] 这是高纯Ga_2O_3的制法。以高纯金属Ga为阳极，溶解于5～20%H_2SO_4溶液里，向滤液加氨水，冷却，将$Ga(NH_4)(SO_4)_2$反复结晶，在105℃干燥，在过量氧的条件下在800℃灼烧2小时，则得到纯度为99.99～99.9999%的产品。

性质 α-Ga_2O_3为六方晶型，β-Ga_2O_3属于单斜晶型。熔点1740℃，是极难挥发的氧化物。另外，由于灼烧强度不同，对酸的溶解度也有差别，在低温灼烧的产品虽然可溶解于酸、碱，但高温灼烧的产品就是不溶的。有机镓化合物的热分解虽然也可生成三氧化二镓，但必须注意未燃烧碳的还原作用，不要生成挥发性低级氧化物Ga_2O，和滤纸一起灼烧时，也同样要注意。

【216】 氢氧化镓〔gallium(Ⅲ)hydroxide〕 $Ga(OH)_3=120.74$

从含有镓离子的溶液开始沉淀出白明胶状氢氧化镓时的pH约为3.2，比铝的情况稍低一些。因为氢氧化镓是两性化合物，所以易溶

于碱金属氢氧化物。酒石酸等络合剂阻碍着沉淀的形成。

制法[108] 在50℃向三氯化镓 $GaCl_3$ 水溶液添加氨水使之生成沉淀，完全洗净之后，装到15毫升压热器中，再加6毫升水，在167℃加热约89小时，则可以得到组成相当于 $Ga(OH)_3$ 的产物。即生成物的 H_2O分析值为24.5%接近于理论值22.4%。压热器加热实验时，如果温度选在150～300℃之间，几乎全部是GaO(OH)组成。而上述167℃的场合和在170℃，96小时的产物均为$Ga(OH)_3$。因此，这种$Ga(OH)_3$在170℃以上长时间加热的话，也变成GaO(OH)。

性质 将镓盐水溶液中和制得的无定形沉淀物的组成为 $GaO(OH)\cdot nH_2O$。向 $Ga_2(SO_4)_3$ 溶液添加 NaOH 时，其变化过程如下[109]：

$$Ga_2(SO_4)_3 \xrightarrow{OH^-} Ga_4(OH)_{10}SO_4 \xrightarrow{OH^-}$$

$$Ga(OH)_3 \xrightarrow{OH^-} [Ga(OH)_4]^-$$

$Ga(OH)_3$的溶度积为1.4×10^{-34} (0℃)，易溶于稀薄的无机酸。$GaO(OH)$ 在常温、空气中是稳定的结晶，在105℃也不分解可以进行干燥。这种氧化氢氧化物也易溶于稀的无机酸。

【217】 三氧化二铟〔indium(Ⅲ)oxide〕 $In_2O_3=277.64$

将氢氧化铟灼烧制造三氧化二铟时，温度过高的话，In_2O_3有热分解的可能性，若温度过低则完全脱水困难，而且生成的氧化物具有吸湿性，因此，加热温度和时间是重要的。另外，因为 In_2O_3 容易还原，所以必需经常保持在氧化气氛中。

制法[110] 将氢氧化铟在空气中，于 850℃ 锻烧至恒重，生成 In_2O_3，再在空气中于1000℃加热30分钟。

其他，硝酸铟、碳酸铟、硫酸铟在空气中锻烧也可以制得三氧化二铟。

性质 三氧化二铟为浅黄色。比重7.04 (25℃)。在高温下分解为低级氧化物。反应式如下：

$$In_2O_3 \longrightarrow In_2O + O_2$$

另外，在高温下和金属铟发生如下反应：

$$\frac{1}{3}\ In_2O_3 + \frac{4}{3}In \longrightarrow In_2O$$

低温煅烧生成的In_2O_3虽易溶于酸，但经过高温处理的越完全就越难溶，吸湿性也消失了。三氧化二铟在赤热状态用氢气还原时，则生成金属铟。

【218】 氢氧化铟〔indium(Ⅲ)hydroxide〕 $In(OH)_3=165.84$

氢氧化铟也可以叫作三水合氧化铟$In_2O_3\cdot 3H_2O$。在低温(25℃)生成的和在高温（100℃）生成的产品具有不同的脱水行为。即：沉淀物脱水时，在100℃附近，任何试样的摩尔比均为：$H_2O:In_2O_3=3:1$，低温生成的含水量大的明胶状沉淀可在150℃脱水，而在高温生成的沉淀物粒度较大，脱水也必需在200℃附近。但是x射线衍射图谱两者则完全相同。

制法[111] 金属铟用稀盐酸溶解，生成三氯化铟溶液。将此溶液加热到100℃，加入稍过量的氨使之生成沉淀，和母液一起再在100℃熟化6～7小时。过滤后洗涤到没有Cl^-，在室温下干燥就可以得到氢氧化铟。酒石酸、柠檬酸等则阻碍氢氧化物沉淀的形成。氢氧化铟里残留有NH_4Cl时，煅烧成In_2O_3，则带来挥发损失。

性质 $In(OH)_3$的溶度积为1.41×10^{-33}，可溶于酸。InOH、$In(OH)_2$等氢氧化物在碱性溶液里是不稳定的。如果$In(OH)_3$不在更高的pH介质中，就不可能溶解于过量的碱金属氢氧化物里。

【219】 氧化亚铊〔thallium(Ⅰ)oxide〕 $Tl_2O=424.74$

氢氧化亚铊TlOH在50℃，在高真空中脱水时，则生成Tl_2O。反应式如下：

$$2TlOH \longrightarrow Tl_2O + H_2O$$

但是需要注意的是：这种氢氧化物在空气中容易转化为碳酸盐和三氧化二铊Tl_2O_3。

制法[112] 将碳酸亚铊Tl_2CO_3装到银制管状容器中，边抽真空(10^{-3}托)边在600℃连续加热数日，则在管中低温部分析出黑色升华物Tl_2O。根据析出物的分析结果：Tl含量为95.13%（理论值为96.23%），密度为10.2克/厘米^3。

此外，还有用金属铊和三氧化二铊Tl_2O_3在560℃长时间反应，可以得到接近于理论组成的Tl_2O的方法。

性质 氧化亚铊为黑色结晶，属于单斜晶系。沸点虽高但在高真空中从300℃就开始升华。和水徐徐反应生成氢氧化亚铊，在乙醇中溶解则生成乙氧基亚铊C_2H_5OTl。

【220】 氢氧化亚铊〔thallium(Ⅰ)hydroxide〕 $TlOH=221.38$

氢氧化亚铊TlOH具有像KOH等那样碱金属氢氧化物的性质，对水的溶解度也大。

制法[113] 将约10克硫酸亚铊Tl_2SO_4用蒸馏水溶解，在氮气氛中添加当量的氢氧化钡，加热使之生成氢氧化亚铊和硫酸钡，将生成的硫酸钡沉淀过滤分离除去。将溶液抽真空浓缩则得到TlOH。

$$Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2TlOH$$

其他方法还有：金属铊和乙醇在空气中反应则生成乙氧基亚铊，将这种C_2H_5OTl乙醇溶液水解，也可生成TlOH[114]。

$$C_2H_5OTl + H_2O \longrightarrow TlOH + C_2H_5OH$$

性质 氢氧化亚铊为无色柱状结晶，在空气中变黄。因为呈强碱性，浓水溶液对玻璃有腐蚀作用，并且和空气中二氧化碳反应生成碳酸亚铊。亚铊离子用氯气、溴、王水等氧化剂氧化则变为三价铊离子。反之，三价铊离子和二氧化硫和硫化氢作用则被还原为亚铊离子。0℃的水可溶解1.15M。

【221】 三氧化二铊〔thallium(Ⅲ)oxide〕 $Tl_2O_3=456.74$

制法[114] $2TlNO_3 + 6KOH + 2Cl_2 \longrightarrow Tl_2O_3 + 2KNO_3 + 4KCl + 3H_2O$

向1升水溶解30克硝酸亚铊溶液，慢慢加入除掉二氧化碳的稀氢氧化钾水溶液，然后冰冷。通氯气使其饱和。$Tl_2O_3 \cdot nH_2O$沉淀生成之后，采用倾析法，总计用40升水洗涤数次。将沉淀过滤分离出来，用水洗至不含氯离子。这种棕色含水氧化物放入装有25%硫酸的干燥器中即使干燥十日，仍为$Tl_2O_3 \cdot 1.47H_2O$的组成。在100℃以上则变为完全的无水物，在330℃加热时则可得到组成为$Tl_2O_{2.8}$的产物。这时有一部分升华生成单质铊。在10毫米汞柱、90℃以下加热时，虽然

是极微量的，但也失掉一定比例的氧气。

性质 三氧化二铊由于合成条件不同可由棕色到黑色。在1大气压氧气中的熔点为717℃。不溶于水但可溶于稀酸而且有些被还原。特别是和盐酸作用生成氯气。和碱不起作用。如果加热，则放出氧气主要生成氧化亚铊。

【222】 氢氧化铊〔thallium(Ⅲ)hydroxide〕 $Tl(OH)_3=255.39$

通常所谓氢氧化铊是指三氧化二铊的水合物。铊盐水解虽然可以生成水合物$Tl_2O_3\cdot nH_2O$，但是要制得一定组成的氢氧化物是困难的。虽然亚铊的碱性溶液用赤血盐钾氧化，可以生成铊的氢氧化物，但是$Tl(OH)_3$、$Tl_2O_3\cdot H_2O$的组成是不一致的。

Milligan和Weiser[115]对制取稳定的结晶状$Tl_2O_3\cdot 3H_2O$的Carnegie方法进行了研究。即：向三氯化铊水溶液添加稍微过量的氨，生成红棕色沉淀。对沉淀洗涤到没有氯化物离子，然后小心地加到镍坩埚中的熔融KOH里，连续加热60小时。冷却后用水将碱成分溶解，在80℃干燥。将此粉末用X射线衍射法测定结果表明：和无水三氧化二铊具有完全相同的衍射线，否定了生成氢氧化物的结论。另外，Глушкова[116]研究了$TlCl_3$—NaOH—H_2O系的反应生成物，测定沉淀物的表观容积表明；没有发现碱式盐，仅仅是$Tl(OH)_3$。然而在现阶段，要确定一种能够制造一定组成的氢氧化物的方法是困难的。

若将没有一定组成的氢氧化铊加热脱水的话，要完全脱水也是非常困难的。因为在完全脱水之前就有一部分转化为低级氧化物，生成像$3Tl_2O_3\cdot Tl_2O$那样中间氧化物。

【223】 氧化亚锡〔tin(Ⅱ)oxide〕 $SnO=134.69$

虽有市销品，但工业上是将草酸亚锡在二氧化碳气流中加热，或者用氯化亚锡和氨水反应，将生成的沉淀干燥即可制成氧化亚锡。

制法[117] 将二水合氯化亚锡$SnCl_2\cdot 2H_2O$用尽可能少的热浓盐酸溶解，添加Na_2CO_3水溶液直至混合物用酚酞试纸（决不能用石蕊试纸）测定显示碱性为止。因为加Na_2CO_3时激烈发泡，所以必须密切注意而且要慢慢添加。加热2～3小时无色水合氧化物就定量地变为

蓝黑色有金属光泽的SnO。生成物用水洗涤数次，在 110℃ 干燥。收率大约80%。

性质 氧化亚锡是具有蓝黑色金属外观的结晶物质。比重6.32。在空气中加热到220℃以上时，则氧化成SnO_2。在惰性气体中，在～400℃附近，则变为Sn和Sn_2O_4。不溶于水，可溶于酸生成亚 锡盐。

【224】 二氧化锡〔tin(Ⅳ)oxide〕 $SnO_2=150.69$

二氧化锡有无水物和水合物两种。水合物通常称为锡酸(stannic acid)。锡酸根据制法不同又分为 α-锡酸和 β-锡酸。市场上有商品出售，工业用产品纯度约为99%左右。

a. α-锡酸 $SnO_2\cdot nH_2O$

制法1[118] 取30克高纯锡溶解于20 毫 升沸 腾 的 浓 硫 酸（比重1.84)中，连续煮沸一直到分离出来的硫黄结为块状，溶液变为 透明为止。冷却后用玻璃过滤器过滤，滤液再加浓硫酸，总量为200毫升。为了进行水解，将溶液迅速滴加到 1 升蒸馏水中（这时搅 拌 是 必 要的)。这时水温要充分冷却保持在0～2℃，变为稍微不透明 的 液体。翌日用 5 升以冰冷却的蒸馏水稀释。乳白色 α-锡酸分 离出 来。静置片刻后，用大量蒸馏水顺序地洗涤沉淀以除去大部分硫酸，一直持续到水用石蕊试纸测定接近中性为止。用叶滤机过滤，反复水洗。若想完全除去吸附着的硫酸（洗水中加$BaCl_2$不再反应为止）通常 需 要四周左右的时间。在空气中常温干燥成为粉末。在这个操作过程中有一部分变为 β-锡酸。

制法2[119] 将 $Na_2Sn(OH)_6$ 溶液一边搅拌，一边在常 温下慢慢添加稀盐酸，使混合物接近于中性为止。这样就析出 α-锡 酸，然后按制法 1 进行同样处理，若想完全除去吸附着的其 他 离 子，特 别是 Na^+，这种情况比制法1的情况更加困难。

制法3[119] 向$SnCl_4\cdot 5H_2O$水溶液添加数滴浓盐酸使之 透 明，再加稍过量的氨水。这时生成明胶状无色沉淀，然后按制法1进行提纯。若想完全除去吸附着的其他离子是非常困难的。

性质 α-锡酸为无色明胶状沉淀，干燥则成为玻璃 状物 质。刚刚新制不久的产品可溶解于硫酸、硝酸、盐酸和氢氧化钠水溶液等。

b. β-锡酸 $SnO_2 \cdot nH_2O$

制法[119] 将纯粹的粒状Sn装到深的瓷盘里，向这里加过量浓硝酸（比重1.41），在水浴上加热，返复加入新的硝酸，冷却之后用倾析法将硝酸的大部分除去，沉淀出来的β-锡酸为粉末状，用冷水浸渍几次，再在滤纸上洗涤，直至洗液不和二苯胺反应为止（大约需要洗涤25次），在空气中于常温下干燥之。

性质 β-锡酸为无色结晶状粉末。加热时显著失水，灼烧时则变为SnO_2。不溶于硫酸、浓盐酸、硝酸和浓氢氧化钠水溶液。

【225】 氧化铅 〔lead(Ⅱ)oxide〕 $PbO=223.2$

氧化铅有两种同质多晶体：红色正方晶系（α-PbO，密陀僧）和黄色斜方晶系（β-PbO，黄丹）。在市场上一般作为试剂出售的是黄色α-PbO，通常叫作一氧化铅或密陀僧。纯度：PbO在99.5%以上，含有铁、铜等杂质。此外，市场出售的还有分析金、银用的试金级氧化铅（α-PbO居多）。检测准确度为：金在0.000005%以下；银在0.00004%以下。工业的制法是将金属铅装到氧化炉和反射炉里，在600℃前后返复氧化，在1000℃高温下氧化生成熔融态氧化铅，或者使熔融铅在氧化气氛中喷射出来也可生成氧化铅。为了防止生成Pb_3O_4，不论那一种方法。在冷却生成氧化铅时，必须在300℃以下骤冷。

制法 将硝酸铅和碳酸铵，或者氯化铵的混合水溶液用氨水将pH值调整到7.1以上，这时碱式碳酸铅就沉淀出来。将沉淀过滤、洗涤干净，加热到400℃时则分解为α-PbO和Pb_3O_4，加热到580～590℃时则得到β-PbO。硝酸铅水溶液仅仅用氢氧化钾水溶液中和也可以生成。

$$Pb(NO_3)_2 + 2KOH \rightleftharpoons PbO + 2KNO_3 + H_2O$$

此外，将碳酸铅在435℃加热时则得α-PbO，在600℃加热时则得β-PbO[120]。

性质 据报道[121]，在PbO的同质多晶体中，除α，β型外还有单斜晶系的结晶。α-PbO的比重为9.32，在常温下稳定。β-PbO的比重为9.665，在300℃以上稳定。熔点为888℃。从α-PbO向β-PbO的转

变温度是从475℃到583℃之间，受加热气氛中氧气分压的影响而有所变化[122]。将β-PbO 在常温下研磨时，则变为 α-PbO[123]。PbO 是两性氧化物可溶于酸碱。特别是在碱性溶液中，生成以 $Pb(OH)_3^-$，$Pb(OH)_4^{2-}$离子为代表的铅酸盐并溶解之。

【226】 氢氧化铅〔lead(Ⅱ)hydroxide〕 $Pb(OH)_2=241.2$

虽然过去有过许多关于$Pb(OH)_2$的工艺条件与组成关系的研究，但是因为很难得到像分子式那样的产品，所以市场上一般没有出售组成为$Pb(OH)_2$的试剂。氢氧化铅和其他金属氢氧化物的情况一样，是用碱中和铅盐类酸性水溶液制成的。根据红外线吸收光谱分析结果表明：容易生成的产品，其组成相当于 $Pb_3O_2(OH)_2$或者 Pb_2〔$PbO_2(OH)_2$〕。

制法 将10克硝酸铅溶解于300毫升水中，在常温下添加 25 毫升氨水，在不断搅拌下将溶液加热至沸腾。沉淀用倾析法预先洗净，然后用真空过滤设备进行充分水洗。具有碱式盐组成的沉淀在装有活性氧化铝的干燥器中干燥后，在280～300℃之间的一定温度下干燥一昼夜就可以得到和分子式$Pb(OH)_2$相一致的氢氧化物。

也可以用氢氧化钠水溶液代替氨水进行中和。这种场合，根据使用的氢氧化钠水溶液的浓度，可以得到具有各种组成的氢氧化物沉淀。4～7%硝酸铅溶液用 M/30 氢氧化钠水溶液中和时，生成的沉淀组成为$Pb(NO_3)_2\cdot 3Pb(OH)_2\cdot 2H_2O$，用M/10溶液时则为$PbO\cdot 1/2H_2O$或者$Pb(PbO_2)\cdot H_2O$结晶状沉淀，得不到组成为$Pb(OH)_2$的沉淀[124]。用乙酸盐比用硝酸铅更难得到碱式盐，这里只能得到组成为$2PbO\cdot H_2O$的氢氧化物[125]。

性质 氢氧化铅为白色，结晶形态为八面体，或六角柱形结晶。粒度受中和时液体温度、环境温度影响而变化，加热到 550℃以上时则分解为PbO。在水溶液里显示出弱酸、或弱碱那样的两性离子性质。

【227】 二氧化铅〔lead(Ⅳ)oxide〕 $PbO_2=239.2$

二氧化铅也叫过氧化铅，有黑色或暗棕色斜方晶系（α-PbO_2）和黑色正方晶系（β-PbO_2）两种同质多晶体。市场出售的 PbO_2 试剂纯度大约为95～97%。这是用含铅盐溶液电解的方法[125]；铅和铅的

氧化物阳极氧化等电化学的方法；Pb_3O_4 用硝酸分解和用氯气氧化等方法制造的。下述的方法是化学的方法。

制法1 α-PbO_2

将200克硝酸铅溶解于 1000 毫升水中，用 5 %氢氧化钠水溶液将pH调整为13.0。这时，生成氢氧化铅沉淀，再加200克过硫酸钾，用 5 %氢氧化钠水溶液，将 pH 调整到12～13，同时在30～60℃液温下搅拌60分钟。接着，为了使过量过硫酸钾分解，加热到80℃保温10分钟后，过滤洗涤。将沉淀放到200毫升 30%硝酸溶液里，在 90℃搅拌 10 分钟，过滤洗涤后则得黑色 α-PbO_2。另外，将硝酸铅溶解于含有过硫酸钾的氨碱性水溶液，加热到80℃也可以生成α-PbO_2。

制法2 β-PbO_2

将200克硝酸铅溶解于1000毫升水中，加 10 毫升 2 %硝酸银水溶液之后，再加300克氢氧化钠，在 70～80℃液温下通氯气，搅拌 1 小时则生成黑色沉淀。将沉淀过滤洗涤后，放到500毫升30%硝酸里，在90℃液温下搅拌 1 小时，过滤洗涤则得到结晶状 β-PbO_2。另外，还可以将铅酸钠加热到80℃，用通氯气氧化的方法制造。

性质 α-PbO_2的比重为9.773（x射线），β-PbO_2的比重为 9.696（x射线），将它们加热时，根据工艺条件，经过若干不同的分解过程均变为PbO[128]。

$$\alpha\text{-}PbO_2 \longrightarrow PbO_x\ (x=1.65\sim1.40) \longrightarrow PbO$$

$$\beta\text{-}PbO_2 \longrightarrow PbO_x\ (x=1.60\sim1.35) \longrightarrow Pb_3O_4 \longrightarrow PbO$$

另外，PbO_2的分解温度受加热气氛中氧气分压所左右[129]。在化学上是比较不活泼，微溶于乙酸和乙酸铵水溶液。在热碱溶液中生成铅酸盐因而被溶解。特别是在硝酸和过氧化氢的混合溶液里迅速溶解。

【228】 四氧化三铅 (trilead tetraoxide) $Pb_3O_4=685.6$

四氧化三铅也叫铅丹或光明丹。一般地说氧含量比分子式中的氧还少，试剂Pb_3O_4含量为 95～97%左右。蓄电池用Pb_3O_4纯度在 70～75%之间，粒度比较大，但涂料用的则粒度比较小。高纯度 Pb_3O_4为红色，受粒度或杂质的种类和数量的影响，从橙红色向暗红色变化。

制法[130] 向1000毫升 0.03 M精制硝酸铅水溶液，在不断搅拌下

徐徐添加含有1M次氯酸钠的 3 M氢氧化钠水溶液时，则得到红色Pb_3O_4沉淀。这时，液温越高，沉淀的粒子越大。也可以用过氧化氢溶液和溴酸钠代替次氯酸钠作为氧化剂。作为电化学方法应用的还有这样一种方法：将氢氧化铅悬浮到含10%氯化钠的pH为 10～11 的氢氧化钠水溶液里，用石墨为阳极，铜板为阴极，电流密度为0.05安培/厘米^{2}的电解方法。

碳酸铅和碳酸钠按10:1的比例混合，在不断搅拌下于空气中加热到400～460℃，也可生成Pb_3O_4。用水充分洗涤，直至没有游离碳酸为止，然后过滤，干燥之后则得到粒度比较大的Pb_3O_4。此外，还有将PbO在20～30大气压下氧气气氛中，在 400～450℃之间加热等方法。

性质　四氧化三铅为正方晶系结晶。比重9.07。加热到 500℃以上则分解为PbO。不溶于水，在稀乙酸中也几乎不溶。在硝酸中生成硝酸铅并溶解生成二氧化铅沉淀。

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O$$

在盐酸中生成氯化铅，放出氯气并溶解之。

$$Pb_3O_4 + 8HCl \longrightarrow 3PbCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$$

【229】 三氧化二锑〔antimony(Ⅲ)oxide〕　$Sb_2O_3 = 291.50$

三氧化二锑作为斜方晶系的结晶是锑华（valentinite），属于立方晶系结晶的矿石叫作方锑矿（senarmonitite）。在工业上是用品位不高的辉锑矿（stibnite，Sb_2S_3）在限制空气量的条件下，进行低温焙烧所谓挥发焙烧法制造三氧化二锑，但伴生一部分 Sb_2O_4。三氧化二锑的气体分子是Sb_4O_6。

制法[131]　$2SbCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Sb_2O_3 + 6HCl$

在湿式制法中，锑盐溶液水解法是最通行的。即三氯化锑的浓盐酸溶液用水稀释，将生成的沉淀反复洗涤，用水进行倾析，然后加氨反复煮沸，再用水反复倾析，在滤纸上洗涤，干燥则得 Sb_2O_3。干式法是向熔融态金属锑吹空气，生成的氧化物在冷却的地方析出、沉附。

性质　三氧化二锑从立方晶系向斜方晶系的转变温度为570℃。

熔点656℃，沸点1425℃。将金属锑在265～385℃这样低温下氧化时，在金属内侧生成 Sb_2O_3，在金属外侧生成多孔不挥发性Sb_2O_5层[132]。三价锑盐溶液和氨、碱金属氢氧化物、碳酸钾等作用，虽然都可以生成三氧化二锑沉淀，但用碱金属氢氧化物时，三氧化二锑溶解于过量碱中。

【230】 四氧化二锑〔antimony(Ⅲ)antimony(Ⅴ)oxide〕

$Sb^{Ⅲ}Sb^{Ⅴ}O_4 = 307.50$

把分子式写成SbO_2或Sb_2O_4时，也可以叫作二氧化锑。

辉锑矿Sb_2S_3的露出部分等受风化作用也能够生成锑赭石（cervantite)。工业上的制法是将Sb_2S_3在500℃以下的温度下充分供应空气进行焙烧所谓完全焙烧法（dead roasting）居多。

制法[133] 将五氧化二锑在约750℃长时间加热，像下式那样进行热分解，使其生成Sb_2O_4[133]。

$$2Sb_2O_5 \longrightarrow Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5 + O_2$$

或者将Sb_2O_3在空气中于300～400℃焙烧，使其氧化成不挥发性SbO_2。

在不断加热水合物$Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$的条件下，用热天平和高温x射线衍射法检测生成的氧化物形态的实验表明[134]：在590℃以前持续失重，在590～820℃范围内重量恒定：在Sb_6O_{12}稳定区域内，在830℃开始生成SbO_2；在880～930℃范围内，SbO_2稳定存在，930℃以上时则生成Sb_2O_3并挥发。因此迅速失重。

性质 根据梅斯巴阿效果实验，SbO_2含有等量的4配位三价锑和五价锑。几乎不溶于水和酸。SbO_2和含有KI的盐酸溶液一起加热时，碘游离出来。将Sb_2O_4和碳酸钠，硫酸钠一起用木炭还原时，则得到金属锑。另外，还存在相当于水合物$SbO_2 \cdot H_2O$的矿物——黄锑华(stibiconite)。

【231】 五氧化二锑〔antimony(Ⅴ)oxide〕 $Sb_2O_5 = 323.50$

作为Sb_2O_5的水合物存在着许多叫作锑酸的产物。已知的有原锑酸$Sb_2O_5 \cdot 3H_2O$，焦锑酸$Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$，偏锑酸$Sb_2O_5 \cdot H_2O$等。随着加热温度的上升，逐渐向含水量少的水合物变化。在400℃附近虽可得

到无水Sb_2O_5，但向Sb_6O_{12}转变并继续分解为SbO_2。

制法[135] 将氯锑酸$HSbCl_6$用水溶解，再向这种冷的溶液加水，则发生像下式那样的水解反应：

$$2HSbCl_6 + 5H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 + 12HCl$$

再加氨水使Sb_2O_5沉淀沉降下来，在水浴上继续加热。返复倾析返复水洗，洗涤完了后进行抽滤，沉淀在水浴上加热使其干燥，则得到Sb_2O_5。

此外，还有用高锰酸钾氧化三氧化二锑的方法。反应方程式如下：

$$5Sb_2O_3 + 4KMnO_4 + 12HCl \longrightarrow 5Sb_2O_5 + 4MnCl_2 + 4KCl + 6H_2O$$

另外还有：先将金属锑用浓硝酸处理使其生成水合物，然后小心地加热水解制得Sb_2O_5的方法；或者用$SbCl_5$水解得到的水合物进行脱水的方法等。

性质 五氧化二锑为黄色粉末。虽不溶于水但处于水合状态就变成胶体溶液。可溶于盐酸和氢氧化钾水溶液。Sb_2O_5用二氧化硫还原，生成Sb_2O_3。

【232】 三氧化二铋〔bismuth(Ⅲ)oxide〕 $Bi_2O_3 = 465.96$

三氧化二铋为浅黄色微粉状产品。通常市场上有销售。一级试剂的纯度为99%以上，根据情况可达99.9%以上。这对于一般的使用目的是很充分的。在工业上多半是将硫酸铋气溶胶在约770℃热分解作成微粉状产品。

制法1[136] 用硝酸铋制备

向溶解于1M硝酸的0.1M硝酸铋溶液中（在80～90℃）滴加不含二氧化碳的1.5M氢氧化钠水溶液，使它们混合。溶液在沉淀过程中要保持碱性。虽然生成白色、体积膨胀的氧化铋水合物$Bi(OH)_3$沉淀，但将此溶液加热，短时搅拌就脱水变为黄色三氧化二铋。用不含空气和二氧化碳的水倾析洗涤15次，经过滤后干燥之。含有少量SiO_2杂质。

制法2[137] 用金属铋制备

将金属铋装入石墨坩埚熔融之后，在氧气流下，石墨电极和金属液面之间形成电弧而加热氧化。要保证充分供给氧气，坩埚要放到大的容器里，连续地通入氧气。反应温度为750～800℃，迅速生成纯度为99.8%以上的β-三氧化二铋。生成物在水里或冷的金属板上骤冷之后，就可以得到高温相β-型产品。

性质 三氧化二铋纯品有α-型（710℃以下的低温相）和β-型（高温相）。另有乙酸铋热分解（350～380℃）制得的产品具有与上述不同的结构[138]。α-型为浅黄色。单斜晶系，比重9.32。β-型为亮黄色～橙色。正方晶系，比重9.04。熔点820℃。三氧化二铋容易混有SiO_2等杂质。其结果，使γ型或δ型趋于稳定。虽不溶于水但可溶于酸。容易被氢气、烃类等还原为金属铋。

3.3 金属氧化物Ⅱ

【233】～【235】稀土元素氧化物

氧化值为Ⅲ的氧化物R_2O_3是最普通的，但除此之外，还有CeO_2、Pr_6O_{11}、Tb_4O_7及EuO等高氧化值化合物和低氧化值化合物。

a【233】 氧化值为Ⅲ的氧化物合成法

（1）草酸盐的热分解[139]：因为这个方法是从盐类水溶液简单地就可以配制出来，所以得到广泛应用。用氨水将含有稀土元素盐类的溶液的pH值调整到2，添加饱和的草酸或草酸铵水溶液时，稀土元素的草酸盐立即沉淀出来。将此在水浴上加热熟化、过滤，在110℃干燥后，于空气中在900～1000℃煅烧。除Ce、Pr及Tb以外的稀土元素的氧化值为Ⅲ的氧化物，都可以用此方法制得。Ce、Pr、Tb分别形成各自组成为CeO_2、Pr_6O_{11}、Tb_4O_7的氧化物。

（2）氢氧化物的热分解[140][141]：除了Ce、Pr及Tb以外的所有稀土元素的氢氧化物，都通过如下的分解过程变为氧化物。

$$2R(OH)_3 \xrightarrow{200\sim300℃} 2ROOH \xrightarrow{450\sim550℃} R_2O_3$$

因此，只要将氢氧化物加热到500℃，大体上都可以得到氧化值为Ⅲ的氧化物，因此时不论如何处理都要从空气中吸收二氧化碳，有

一部分形成碳酸盐，所以最好在900℃附近加热为宜。

（3）碳酸盐的热分解[139]：将碳酸盐$R_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$在空气中热分解都可以制得氧化物。在分解过程中生成称为$R_2O_3 \cdot CO_2$的中间产物，在800～900℃则变为氧化值为Ⅲ的氧化物。Pr、Tb盐等在真空中加热到700～800℃时，则得到氧化值为Ⅲ的氧化物。

（4）高氧化值化合物的还原

CeO_2的还原[142][143]　还原法有氢气还原、碳还原等。氢气还原是将CeO_2装入铂盘里，边通氢气边在1400℃加热。要密切注意密封情况，氢气不能外泄。因为氢气的流速要根据反应管的形状、大小、试样量等应有所不同，所以决不能笼统地决定。加热氢气总是多少要些时间，如果加大氢气流速导致反应部位被冷却，那就反而得到不好的结果。在1200℃虽然也能够被还原，但生成物是非常不稳定的，取出时在空气中立即燃烧变为CeO_2。

用碳还原是用石墨盘，500克CeO_2和比理论量仅少15克的碳混合，首先通入充分脱氧的氩气，在900℃加热后停止通氩气。然后升温到1250℃保持2～3小时，接着再通氩气进行冷却。

Pr_6O_{11}、Tb_4O_7的还原　将氧化物装入氧化铝盘里，在氢气流中于1000℃加热2～3小时，就被还原到氧化值为Ⅲ。Pr_2O_3为橄榄色。Tb_2O_3为白色。

Warshaw[144]等对稀土元素氧化物的相图作过研究。La_2O_3、Ce_2O_3及Pr_2O_3称为A型，属于六方晶系。除此以外的氧化值为Ⅲ的氧化物均为C型，属于立方晶系。Douglass[145]、Staritzky[146]对这些氧化物的x射线衍射结果进行了归纳整理。

b[234]　氧化值为Ⅳ的氧化物合成法

将Ce、Pr及Tb的草酸盐或氢氧化物、碳酸盐在空气中灼烧至800～900℃时，Ce则生成CeO_2，其他二者则分别为Pr_6O_{11}及Tb_4O_7。

要得到PrO_2、TbO_2时，须将氧化值为Ⅲ的氧化物或上述Pr_6O_{11}、Tb_4O_7在氧气压力为50个大气压、300℃下加热；用放电法产生的原子态氧在450℃进行氧化[147]；或用硝酸作氧化剂利用水热反应[148]等方法制造。

关于Ce_2O_3—CeO_2、Pr_2O_3—PrO_2、Tb_2O_3—TbO_2系列的组成、结构与平衡氧气分压、温度的关系是非常复杂的，只能得到各种非定比氧化物[149][150][151][152][153]。

c【235】 氧化值为Ⅱ的氧化物（氧化铕）合成法 $EuO=167.96$

关于氧化铕的配制方法虽有各种各样的方案，但不论那一种都不是简便的。因为要根据如何使用EuO来决定纯度和有关问题，所以合成方法一定要符合各自的研究目的，而且要在适合于自己实验室的具体条件上下工夫。

制法1[134] 金属铕的氧化

称取1克金属铕放入圆筒型石墨盘里，再装到石英管中。石英管和真空系统相接，在10^{-5}毫米汞柱的真空下，加热到350～370℃排气。接着将比计算量稍少一些的精制氧气通过压力计，一边测量体积一边慢慢地通到反应区。这时，反应系的氧气压力不要大于10毫米汞柱，温度也要保持在350℃。只要仔细观察压力计，就可以判明氧气和金属铕反应的进行情况。氧气的吸收变缓时，将温度在约1小时左右慢慢上升到700℃，保持1小时，就得到带有黑相的紫红色EuO。再将温度提高到1100℃，以除去过剩金属铕。

EuO为面心立方晶系(NaCl型)，晶格常数$a=5.1439\pm0.0005$Å。生成物纯度的检测除x射线衍射外，还要测定磁化率。尽可能按照温度变化确定有效磁矩是否达到7.9玻尔磁子❶。

制法2[155][156][157] 三氧化二铕用金属铕还原

这个方法乍看起来像是最容易的，但实际上是非常困难的。这是由于金属铕容易被氧化，操作困难，以及氧化物和金属粒度之间的差异引起金属粒子被氧化物所包围致使未反应的铕残留在里面的缘故。因此，金属用量要过量（为化学计算量的1.5倍），氧化物要充分混合，加压成型，用钽箔卷好，在10^{-4}毫米汞柱真空中于800℃加热16小时。因为用过量的金属，只要加压成型可以在空气中进行。接着在10^{-7}大气压的真空下于1100℃加热几小时。由于这样加热可以除去过

---

❶ 1玻尔磁子 (Bohn magneton)$=9.27\times10^{-21}$尔格/高斯。——译注

剩的金属铕。就是这种方法也还残存2～3%的三价铕，因此，必须细致地进行生成物纯度的检测。

制法3[158][159]　三氧化二铕用碳还原

$$Eu_2O_3 + C \longrightarrow 2EuO + CO$$

碳（石墨）用量为计算值的1.3～1.4倍，同Eu_2O_3混合，加压成型后，放入钼圆筒容器，再将它装到钽圆筒容器里，用开有小孔的石墨作盖，然后放置在氩气中，或者在真空（10^{-6}毫米汞柱）中，在1500℃加热2小时，再在1650℃加热1.5小时，冷却到200℃以下之后，将生成物取出来。器壁等处粘附的产品也要刮下来。

容器的略图如图3-17所示。用这样结构在高频感应电炉里加热。

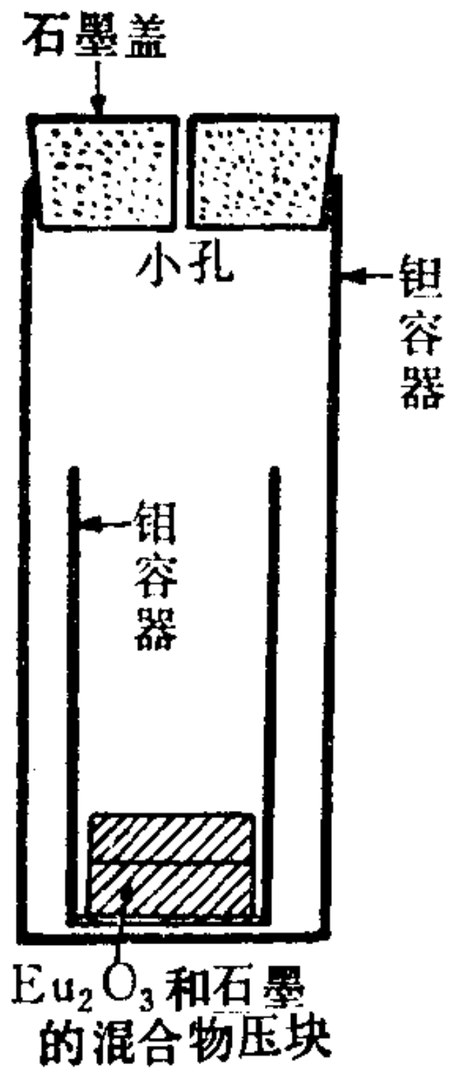


图 3-17　Eu_2O_3的碳还原用容器

制法4[160]　三氧化二铕用金属镧还原

这个方法在高频感应电炉上装有能够空冷或水冷的高硼硅酸耐热玻璃管制的冷却装置，生成的氧化铕在这里冷凝下来。整个装置的大小要能够放置在干燥箱为宜。将镧粉和三氧化二铕在干燥箱里混合，装入钽容器中，迅速将此容器放到高频感应电炉加热部的钽圆筒防护罩内，抽真空（10^{-5}毫米汞柱），在800℃加热2小时排气。这时，钽防护罩的上端要在水冷装置下部6毫米处。如有必要，可在钽防护罩的外侧，再设置1个钼防护罩以防散热。接着在720毫米汞柱下，通精制氩气加热到1300～1500℃，生成的氧化铕升华，在冷却装置里析出。升华完了再抽真空，通入干燥氩气，在干燥箱中取出生成物。

这个方法是比较麻烦的，可以考虑像下述的简便方法。不设置专用的水冷装置，在钽容器的外侧，放置一个钼制长圆筒，当氧化铕在高温升华时，附着于圆筒的上部，筒长20厘米就足够了。虽然收率稍

低一些但是很适用。

制法5[161] 氧氯化铕与氢化锂的反应

氧氯化铕EuClO和氢化锂按1:2的摩尔比混合。抽真空，真空度在10^{-5}～10^{-7}毫米汞柱之间，接着用感应加热方法徐徐升温到900℃，保持5～6小时。在这期间，压力上升到10^{-3}毫米汞柱，当H_2、LiCl及过剩的LiH出去之后再恢复到高真空。取出生成物，在干燥箱中粉碎，加热到1000℃，将LiCl完全除去。

【236】 一氧化钛〔titanium(Ⅱ)monoxide〕 TiO＝63.90

一氧化钛的组成范围相当宽广（例如，1400℃时在$TiO_{0.64}$～$TiO_{1.26}$之间）。用碳或在常压下用氢气等还原二氧化钛，都得不到一氧化钛。

制法[162] $Ti + TiO_2 \longrightarrow 2TiO$

将金属钛粉末和二氧化钛按上述方程计算量进行混合，在经过真空抽气的氧化铝制或钼制容器中，加热到1600℃进行合成。或者，也可以在2000℃高温下，于130大气压的加压氢气流中，将二氧化钛还原为TiO。特殊的制法是使二氧化钛在2500K下蒸发，用超低温的氖气（4K）或氩气（20K）冷媒，使二原子组成一分子的TiO蒸气冷凝下来。

性质 一氧化钛为金黄色粉末。虽不溶于稀盐酸，但可以发生部分氧化。比重4.89。熔点1750℃。

$$Ti^{2+} + H^+ \longrightarrow Ti^{3+} + \frac{1}{2}H_2$$

【237】 三氧化二钛〔titanium(Ⅲ)oxide〕 Ti_2O_3＝143.80

三氧化二钛是均一相，但多少有点非化学计算量组成（$TiO_{1.49}$～$TiO_{1.51}$）[163][164][165]，属于六方晶系金刚砂型。

制法 $Ti + 3TiO_2 \longrightarrow 2Ti_2O_3$

金属钛粉末和二氧化钛按上述方程计算量混合，加压成型，作成片剂，装入氧化铝制坩埚，在真空下于1600℃加热几小时，即可生成三氧化二钛。

性质 三氧化二钛为暗紫色粉末，不溶于盐酸。比重4.49。熔点

1839℃。

【238】 氧化钛 (titanium oxide) Ti_nO_{2n-1}

制法[166] 在三氧化二钛和二氧化钛之间，存在着八种以通式 Ti_nO_{2n-1} (n＝3～10)表示的中间氧化物。这些钛的氧化物是 Ti_2O_5、Ti_4O_7、Ti_5O_9、Ti_6O_{11}、Ti_7O_{13}、Ti_8O_{15}、Ti_9O_{17}及 $Ti_{10}O_{19}$。它们的制法是将金属钛粉末和具有化学计算值组成的二氧化钛按照各自化学式的计算量混合，装到真空石英管中，在1150℃加热约两周以上即可生成。另外，二氧化钛在1300℃以下的温度下用氢气还原可以得到 Ti_2O_5。

【239】 二氧化钛〔titanium(Ⅳ)dioxide〕 TiO_2=79.90

硫酸氧钛水溶液的水解产物为锐钛型 (anatase)，四氯化钛水溶液的水解产物为金红石型 (rutile)。市场出售的多半是硫酸法锐钛型钛白。这种市售钛白的纯度为 98.0～98.5% 左右，提纯之后可达99.6%以上。

制法1[168] 锐钛型二氧化钛

将400克工业用硫酸氧钛用400毫升水溶解。将不溶物滤除之后，徐徐添加氨水 (1:1)，在搅拌下将pH调整到7.0。将粥状物搅拌15分钟后过滤，滤液中的 SO_4^{2-} 离子要洗涤到微量。为了除去滤纸上沉淀物中的无机杂质，将其溶解于800毫升工业用草酸水溶液 (200克/升)，向其滤液加少量 (400毫升) 水，同时加氨水 (1:1)，把 pH 值调整到 8 。将粥状物搅拌15分钟之后过滤，滤液中草酸离子要洗涤到微量。沉淀物再用草酸水溶液溶解，以后则按前法返复操作。最后得到的沉淀物 ($TiO_2 \cdot nH_2O$) 在107℃干燥，再在540℃焙烧 3 小时，则为微细粉末。

制法2 金红石型二氧化钛

将450克工业用四氯化钛在搅拌下徐徐加到500克冰水中(要注意：由于空气中的湿气，强烈冒烟)。将此溶液煮沸10分钟，放置冷却后用布氏瓷漏斗过滤。然后添加硫酸铵溶液 (650克/升水溶液加12毫升浓盐酸煮沸10分钟过滤后放置之) 煮沸，加氨水将pH调整为1.0 (为了防止氢氧化铁沉淀，以提高TiO_2得量)。将粥状物过滤，用水洗涤至

Cl^-为痕迹。在107℃干燥之后，在950℃焙烧1小时。

性质 锐钛型（比重3.8）和金红石型（比重4.2）的结构均为正方晶系。除此之外，还有板钛石（brookite）型（比重4.1。斜方晶系）。

虽然在热浓硫酸里溶解并反应生成硫酸氧钛，但对浓盐酸、浓硝酸是比较稳定的。水合二氧化钛$TiO_2 \cdot nH_2O$在弱酸中也溶解。

钛白颜料作为人造丝的消色剂、造纸、橡胶工业的填充剂使用。还是钛酸钡、碳化钛、金属钛等的原料。

【240】 过氧化钛〔titanium(Ⅳ)peroxide〕 $TiO_3 \cdot 2H_2O = 131.93$

制法 将5克$TiO_2 \cdot H_2O$溶解于10毫升浓硫酸，用3倍体积的水稀释后，在－10℃冷却。将8.6克K_2SO_4用少量水溶解，加到15毫升30%H_2O_2水里，冷却到0℃。再将上述四价钛盐水溶液边摇动边滴加到上面制取的含K_2SO_4-H_2O_2的溶液里。加用冰冷却的乙醇，放置约30分钟就析出$K_2[TiO_2(SO_4)_2]$，将其过滤分离。再用冰水溶解后，用10升0℃水稀释，放置约一昼夜后，用0℃水、丙酮、乙醚充分洗涤析出物，进行抽吸过滤。

性质 过氧化钛为黄色固体。加热分解释放出氧气，生成二氧化钛。可溶于酸，尤其是在硫酸酸性溶液中稳定。在盐酸中不稳定，分解产生氯气。它的结构被认为是四价钛的氢过氧化氢氧化物$Ti(OH)_3(OOH)$[169]。

【241】 二氧化锆〔zirconium(Ⅳ)oxide〕 $ZrO_2 = 123.22$

二氧化锆市场上有商品出售。

制法 氢氧化锆或各种锆盐热分解均可生成二氧化锆。可以将容易提纯的锆化合物进行热分解或氧化分解制造高纯二氧化锆。可以用氧氯化锆$ZrCl_2O \cdot 8H_2O$（用盐酸或甲醇重结晶）、四烷氧基锆(蒸馏)、四氯化锆（蒸馏）等作原料。例如，将$Zr(OR)_4$($R = C_3H_7$、C_4H_9等烷基）蒸气在350～500℃热分解时，就可以得到纯度在99.95%以上、平均粒径为100～200Å的二氧化锆[170]。另外，还有四氯化锆蒸气和过剩氧气在1200℃反应的方法。

性质 二氧化锆有单斜晶系（常温稳定型）（a＝5.169，b＝5.232，c＝5.341Å，$\beta = 80°45'$，密度5.85克/厘米^3）、正方晶系

（a =5.085、c =5.166 Å，密度 6.16 克/厘米³）、立方晶系（a = 5.1 Å）三种结晶变态。熔点 2670℃[171]。杂质对转变温度有显著影响。高纯产品时，单斜⟷正方在 1193～1200℃[172]，正方⟷立方在1900℃附近[171]。虽不溶于盐酸、硝酸、稀硫酸，但可溶于热浓硫酸、热浓氢氟酸[171]。由于二氧化锆具有高的折射系数（n =2.2）和耐高温性，可以用作搪瓷、瓷釉、耐火材料、电绝缘材料、催化剂、橡胶和塑料的填充剂等[171]。单斜⟷正方的晶相转变是可逆的并带有7.5%体积变化，若和CaO（～5%）或Y_2O_3（～15%）形成固溶体为立方晶系，在2000℃以上也不发生晶相转变，被称为稳定的二氧化锆，因而被用作耐火材料[173]。

【242】 **一氧化钒**〔vanadium(Ⅱ)monoxide〕 VO=66.94

制法[174] $V_2O_3 + V \longrightarrow 3VO$

将按反应式计算量的混合物放入氧化铝制的盘里，将盘装到石英反应管之后抽真空，在1200～1600℃加热。在1200～1300℃加热24小时，再在1600℃加热 1 小时反应则完了。

性质 一氧化钒为灰色粉末。只有在高温才稳定。比重5.76。结构为氯化钠型。

【243】 **三氧化二钒**〔vanadium(Ⅲ)oxide〕 V_2O_3=149.88

制法[174][175][176] $V_2O_5 + 2H_2 \longrightarrow V_2O_3 + 2H_2O$

将由偏钒酸铵热分解生成的无定形五氧化二钒在精制氢气流中，于600℃还原 2 小时（V_2O_5 的熔点为690℃，温度不能超过熔点），再在900℃继续还原5～6小时。将生成物的一部分用碱熔融之后溶解于稀硫酸，用过氧化氢进行氧化还原滴定，就可以知道得到的产品为$VO_{1.506}$。将此产品再在1250℃还原 4 小时，则变为$VO_{1.495}$。关于非定比组成的稳定区域正在进行研究中[177]。

性质 三氧化二钒为黑色粉末。熔点1970℃。比重4.87（18℃）。

【244】 **氢氧化钒**〔vanadium(Ⅲ)hydroxide〕 $V(OH)_3$=101.96

在严格隔绝空气的条件下，向V^{2+}盐水溶液加碱时，则生成极易氧化的绿色凝胶状沉淀。虽然这种沉淀一般称为氢氧化钒 $V(OH)_3$，但并不确切。将 Na_3VO_4 水溶液电解还原，就可以得到呈现青铜色结

晶性沉淀$V(OH)_3$。

制法[178] 向纯氢氧化钠浓水溶液（经过测定，不含碳酸盐）加当量V_2O_5粉末，溶解后用蒸馏水稀释成为1MNa_3VO_4水溶液。向不上釉间壁隔开的阳极室（装有碳电极）装满1MNa_3VO_4水溶液，另外向广泛涂有水银薄层的阴极室装满1MNa_3VO_4水溶液。阴极电位约为1700毫伏，要保持恒定，电流强度在100毫安下进行电解。5～10小时后电解液变为红棕色，在阴极上可以看到有沉淀析出。排出水银之后，用不含氧气的水充分洗涤沉淀，然后真空干燥。整个操作过程必需在严格隔绝空气下进行。分析结果表明：这样制成的产品相当于$V(OH)_3$。

【245】 二氧化钒〔vanadium(Ⅳ)oxide〕 $VO_2=82.94$

制法[179] 由五氧化二钒和三氧化二钒的固相反应合成之。

$$V_2O_5 + V_2O_3 \longrightarrow 4VO_2$$

将按反应式计算量的混合物装入石英管，抽真空密封，加热40～60小时。最初在600℃加热，接着加热到750～800℃，直至反应完了。

只要严格控制固-气相系统的氧化还原反应条件，也能够制得组成比较一致的二氧化钒。例如：

（1）应用CO_2-H_2系混合缓冲气体的场合[177]：将CO_2和H_2在常温下的分压比(P_{CO_2}/P_{H_2})从1000:1调整到3000:1，在1000～1400℃温度下的氧气分压调节为10^{-5}～10^{-3}个大气压。在这种气氛中，以五氧化二钒或三氧化二钒为起始原料，保持约20小时以上，可以得到二氧化钒。

（2）应用干燥SO_2气体的场合[180][181]：在以五氧化二磷干燥的SO_2气流中，于500～650℃，20～40小时，使五氧化二钒还原，或使三氧化二钒氧化，均可得到二氧化钒。

性质 二氧化钒为暗蓝色粉末。在空气中常温稳定。熔点1640℃。比重4.34。金红石晶型。

【246】 氧化钒(vanadium oxide) V_nO_{2n-1}

在这个系列中，已经证实存在V_2O_3、V_3O_5、V_4O_7、V_5O_9、V_6O_{11}、V_7O_{13}、V_8O_{15}及VO_2等8种。这些中间氧化物是把三氧化二钒和五氧

化二钒按化学计算比例混合，在800～1000℃，封闭于真空石英管，加热2～20日，即可生成[182][183]。

应用固-气相体系的氧化还原反应时，以三氧化二钒为起始原料，用CO_2-H_2系列[182][184][185]、CO_2-CO系列[185]的缓冲混合气体，通过调整氧气分压，在700～1400℃温度范围内，能够生成氧化钒，而且可以分别分离出来。

【247】 十三氧化六钒 (hexavanadium 13-oxide) $V_6O_{13}=513.63$

制法 由五氧化二钒和三氧化二钒的固相反应合成之。

$$2V_2O_5 + V_2O_3 \longrightarrow V_6O_{13}$$

将按反应式计算量的混合物装入石英管，抽真空封闭，在550～650℃，加热10日以上即可生成[186]。另外，在750～800℃加热48小时也可以得到V_6O_{13}[187]。在二氧化硫气流中[180][188]，将五氧化二钒细微粉末在500～650℃长时间还原也可以生成十三氧化六钒，将未反应的五氧化二钒用浓氨水溶解除去之。

性质 十三氧化六钒为暗蓝色结晶性粉末。单斜晶型。比重3.83(25℃)。易溶于浓硫酸，难溶于浓氨水和2M氢氧化钠水溶液。

【248】 七氧化三钒 (trivanadium heptaoxide) $V_3O_7=264.83$

制法1 七氧化三钒是由五氧化二钒和三氧化二钒的固相反应合成的。

$$5V_2O_5 + V_2O_3 \longrightarrow 4V_3O_7$$

将按反应式计算量的混合物装入石英管，抽真空封闭，在550～650℃加热10～20日，即可得到[189][190]。

制法2[191][192] NH_4VO_4在真空中或在惰性气体气氛中的升温热分解法也可以制成七氧化三钒。

反应条件是：将NH_4VO_3细微粉末摊开，层厚为2～10毫米左右，以每分钟10℃速度升温，到达500℃之后保持2小时即可。但是这个方法制成的化合物的纯度和结晶性均不如固相反应的好。据报道[193]，五氧化二钒在500℃以下，用NH_3还原时，在还原为二氧化钒的过程中，作为中间产物可以得到V_3O_7，但单独分离困难。

性质 七氧化三钒属于单斜晶系。比重3.62 (25℃)。

[249] 五氧化二钒〔vanadium(Ⅴ)oxide〕 $V_2O_5=181.88$

制法[194] $2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$

市售的偏钒酸铵充分提纯之后，装入挂釉瓷制坩埚内，尽可能在低温（300～330℃）下慢慢加热，使其分解[193][195]。所以要保持在低温是为了防止氧化物在坩埚釉面上结焦，抑制生成的氨引起的还原反应。但是即使如此，还是有一部分氧化物被还原，因此要加热几小时，整个变为红色之后，加少量浓硝酸蒸发至干，使被还原的部分氧化。或者也可以在550℃附近氧气流中，加热几小时，使其完全氧化[196]。这样制得的产品为无定形五氧化二钒（深黄色），将此产品一点一点地装到铂坩埚里，加热熔化（700～800℃），长时间保持在熔融状态之后，冷却固化时，则得到针状结晶五氧化二钒（深棕色）。无定形及结晶型氧化物的颜色各有不同，受加热温度的影响色调虽也有差别，但通常是带红的黄色粉末，有毒。

提纯方法[196] 上述方法制成的五氧化二钒，含有从原料带来的碱，因此要使其转变为三氯一氧化钒VCl_3O[966]，再进行水解。即将50毫升纯三氯一氧化钒装入滴液漏斗，滴加到150毫升浓硝酸中。这时，必须将漏斗的管尖端伸到浓硝酸的液面下。将生成的暗色溶液加热浓缩，分离出锈红色沉淀，上层澄清液呈现出透明绿色时，趁热用玻璃过滤器过滤。

将沉淀悬浮于1.5升冷水中（变为橙色溶液），在充分搅拌下加热到70℃，缓慢而又小心地添加25%氨水中和。这时的pH值，即使是部分的，也不能超过6，添加时间大约需要4小时。溶液的颜色，红相逐渐消失，最后变为浅黄色。经过这样处理之后，加稍微过剩的氨水，使pH值为10左右，冷却后过滤就可以得到黄色沉淀和透明的滤液。沉淀再用1升加热到75℃的稀氨水（15:985容积比）进行抽提。将150克硝酸铵加到滤液和抽提液里，就可以得到纯的白色偏钒酸铵。用少量冰水洗涤，放到硅胶干燥器中干燥。如果需要的话，也可以进行重结晶制取。

纯五氧化二钒就是将这样得到的偏钒酸铵，按前述方法在氧气流中进行热分解即可得到。

性质 五氧化二钒的比重为3.357 (18℃)。熔点674℃。难溶于水，仅仅使水带点浅黄色而已。但是溶液显示酸性，生成钒酸。此外，虽然难溶于硫酸和硝酸，但可溶于碱性水溶液。可溶于盐酸并放出氯气，被还原成氧化值为Ⅳ的状态。作为二氧化硫和邻苯二甲酸等气相氧化反应的催化剂是重要的。和碱反应可以成为制造各种各样钒酸盐的原料。

【250】 九氧化四钒〔tetravanadium enneaoxide〕 $V_4O_9=347.76$

固-气相体系直接还原法[197][198]、水热合成法[199]及在密封金质管中加压合成法[200]等方法均可得到九氧化四钒。

制法1 直接还原法

将通过150目筛的五氧化二钒粉末沉积于作为试样盘用的石英板（25×80毫米）上成薄层状（0.2～0.05毫米，50～60毫克），放到卧式反应管（33×540毫米）的恒温带上（100毫米，±1℃）。用经过五氧化二磷并提纯过的SO_2气体，在420℃±10℃（石英板里面温度）下以每分钟约为200毫升的流速，还原约8小时。反应完了后冷却到300℃以下，更换为氮气流，放冷到常温。

制法2 水热合成法

利用V_6O_{13}-$V_3O_7\cdot H_2O$体系固相反应，于300℃，在水热合成管中合成，可以单独分离出来。

制法3 在密封金管中加压合成法

在600℃水的超临界点，密封的金管中，于2000巴的压力下，使V_3O_7分解，就可以得到九氧化四钒。

性质 九氧化四钒的比重为4.06 (25℃)[201]。

【251】 一氧化铌〔niobium(Ⅱ)oxide〕 $NbO=108.91$

制法[202][203][204] $NbO_2 + Nb \longrightarrow 2NbO$

将按计算量的混合物粉末在1600～1700℃，于氩气气流中或真空中，加热10～20分钟就可以得到一氧化铌。

另外，二氧化铌在氢气流中，于1300～1750℃，还原15～60小时，也可以得到一氧化铌。

性质 一氧化铌为灰色或半金属光泽的固体。比重7.30。

【252】 二氧化铌〔niobium(Ⅳ)oxide〕 $NbO_2=124.91$

制法[202][203] $Nb_2O_5+H_2\longrightarrow 2NbO_2+H_2O$

将五氧化二铌在1000～1200℃，于氢气流中还原。取约1克五氧化二铌装入盘中，在1～2小时，生成二氧化铌。再在1200℃以上，长时间还原时，就变为氧化铌。

性质 二氧化铌为黑色粉末。比重5.9。金红石型结晶。

【253】 五氧化二铌〔niobium(Ⅴ)oxide〕 $Nb_2O_5=265.81$

制法[205] 将五价铌的氢氧化物（铌酸）加热脱水，或者将金属铌、铌的碳化物、氮化物、硫化物等在空气中灼烧也可得到五氧化二铌。

性质 五氧化二铌对热稳定。在熔点附近及熔融时，仅仅解离出来少量的NbO_2和O_2。属于斜方晶系的α-U_3O_8型结构。比重4.95[206]，熔点1520℃。

【254】 五氧化二钽〔tantalum(Ⅴ)oxide〕 $Ta_2O_5=441.89$

制法[207] 钽酸加热脱水，或七氟络钽酸钾 K_2TaF_7 用浓硫酸灼烧分解，将其生成物用水抽提就可得到 Ta_2O_5。纯五氧化二钽是将金属钽片或钽丝在氧气流中灼烧而成。

性质 五氧化二钽为极难熔化、稳定型白色粉末。不溶于水。除氢氟酸外，几乎对所有的酸都是不溶的。和硫酸氢钾共熔，和碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐共熔的话，就可以分别得到相当于各种金属的钽酸盐。钽酸盐一般容易被水解，受无机强酸作用完全分解，白色胶体状钽酸沉淀出来。将钽酸完全脱水时，则得五氧化二钒。

【255】 三氧化二铬〔chromium(Ⅲ)oxide〕 $Cr_2O_3=151.99$

工业上是用硫黄或其他使重铬酸盐焙烧还原，或将三氧化铬灼烧分解等方法制造三氧化二铬。市售品有无定形和耐热、耐化学腐蚀的结晶型。也叫作铬绿。日本规格为JIS K 1401—69。

制法 $(NH_4)_2Cr_2O_7\longrightarrow Cr_2O_3+N_2+4H_2O$

称取少量（10毫克左右比较适合）、经过重结晶提纯、干燥的重铬酸铵装到试验管里，小心地用直接火缓慢加热，激烈发火分解，残留下来的是绿色三氧化二铬。因为反应激烈、烧红，每次用量不应过大。

另外，试管的管口绝对不能对着人。只有少量、缓慢地加热才可保证完全。可以用同样的方法加热重铬酸钾和氯化铵的混合物，生成物用水充分洗涤。

性质 三氧化二铬是具有光泽的绿色结晶，属于六方晶系或者三方晶系。熔点1990℃。沸点约3000℃。比重5.21(21℃)。不溶于水。

【256】 二氧化铬〔chromium(Ⅳ)oxide〕 $CrO_2=83.99$

二氧化铬具有强磁性，适于作录音磁带，有市售品。合成方法有CrO_3在高的氧气分压下的热分解[208]、CrO_3在水蒸汽存在下高压热分解[209]、二氯二氧化铬CrO_2Cl_2的热分解[210]等。

性质 二氧化铬是暗棕色或黑色粉末。属于类似于金红石型TiO_2的正方晶系。密度为4.9克/厘米^3。具有强磁性（居里温度126℃），显示金属导电性[211]。针状结晶时，饱和磁化，保磁力高[212]。在250～500℃热分解生成Cr_2O_3[211]。

【257】 五氧化二铬〔chromium(Ⅴ)oxide〕 $Cr_2O_5=183.99$

五氧化二铬可由CrO_3的热分解制得[213]。Cr_2O_5的O/Cr比，比理论值小，在2.385～2.430范围之内。在空气中380℃附近开始分解。

【258】 三氧化铬〔chromium〔Ⅵ〕oxide〕 $CrO_3=99.99$

三氧化铬在工业上是由重铬酸钠和硫酸制造的。日本工业品的规格为JIS K 1402-69。试剂规格为JIS K 8434-61。

制法1 $Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$

取100克脱水作为无水合物的重铬酸钠溶解于250毫升水里并过滤，在搅拌下向透明的滤液慢慢地加入400毫升浓硫酸。因为过快地大量加入是非常危险的，所以加酸时必须注意温度的上升。加完之后加热时，则开始析出紫红色CrO_3。放置24小时后，将析出的结晶过滤，用浓硝酸返复洗涤若干次直至没有吸附的硫酸为止，然后干燥之。

制法2 也可以用重铬酸钾代替重铬酸钠。取10克重铬酸钾溶解于100毫升水，慢慢地加入50毫升95%硫酸，这时迅速发热，逐渐析出紫红色CrO_3。放置24小时，大部分针状结晶都析出来，用具有玻璃过滤板的抽吸漏斗过滤，用硝酸洗涤数次以除去硫酸，充分干燥后放入玻璃瓶保存。

性质 三氧化铬为紫红色斜方晶系柱状结晶。比重2.62。熔点为197℃（分解）。有潮解性易溶于水。

注意 腐蚀皮肤、粘膜，毒性极大。和有机物接触危险。

【259】 二氧化钼〔molybdenum(Ⅳ)oxide〕 $MoO_2=127.94$

制法1[214] 三氧化钼的氢气还原法

$$MoO_3 + H_2 \longrightarrow MoO_2 + H_2O$$

将三氧化钼装入瓷盘，在氢气流中加热到450℃保持5～7小时，按上述反应生成二氧化钼和三氧化钼的混合物。然后，在反应生成物的上部通氯化氢气体的条件下于暗红热处焙烧时，未反应的三氧化钼变为$MoO_3 \cdot 2HCl$而挥发掉，剩下的二氧化钼在氢气流中冷却之。

或者将170～325目三氧化钼粉末装入瓷盘，送到高温干燥的反应管中，然后通氢气把反应管内空气完全置换出去。在氢气流中升温到550～700℃大约保持1小时，按上述反应三氧化钼全部被还原为二氧化钼[215]。

制法2[216] 用金属钼还原三氧化钼的方法

按2:1的摩尔比准确称取三氧化钼和金属钼粉末并充分混合之。将混合物装入石英管，反应管内要彻底排气。加热到700℃保持约40小时，则得到棕色结晶状粉末。

性质 二氧化钼为紫棕色粉末或结晶（金红石型）。比重为4.696（4～26℃）。具有像铜那样的光泽，是电的良导体。不溶于水，也不溶于碱金属氢氧化物和碱金属碳酸盐的水溶液。因为具有碱性，多多少少能溶解于无机酸中，尤其是硫酸中。

在氧气的存在下，小心加热金属钼时，作为中间生成物也可以得到二氧化钼。

【260】 三氧化钼〔molybdenum(Ⅵ)oxide〕 $MoO_3=143.94$

制法1 仲钼酸铵的硝酸分解法

将用重结晶法提纯的仲钼酸铵结晶加水溶解，加热使其沸腾，向其中滴加热硝酸时，则生成钼酸H_2MoO_4沉淀。用酸刚刚分解之后的pH值只要不低于1.2，钼酸的溶解度就变大。反应后静置几小时，沉淀就成为粒状。沉淀用水洗涤几次以除去硝酸铵。沉淀在150℃干燥

16～20小时，则脱水变为三氧化钼。将此化合物装入石英管封闭，加热到780℃则升华，产品得到提纯[217]。

制法2[218] 仲钼酸铵的热分解法

将用重结晶法提纯的仲钼酸铵在空气中于 280℃ 以上焙烧时，即分解，蒸发掉氨水蒸气，剩下三氧化钼。氧化的过程如下：

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O \xrightarrow{110℃} (NH_4)_6Mo_7O_{24} \xrightarrow{200℃}$$

$$(NH_4)_6Mo_4O_{15} \xrightarrow{280℃} MoO_3$$

性质 钼的氧化物已知的虽然不少，但三氧化钼最稳定，将各种氧化物在空气中加热时，最后得到的都是三氧化钼。三氧化钼是带有绿相的白色粉末，具有像滑石粉那样的光滑感。加热时变为黄色，冷却后又恢复为白色。熔点虽是795℃，但在这个温度开始升华，冷凝的产物是具有光泽的无色薄片状结晶。属于斜方晶系，比重4.696（4～26℃）。对水的溶解度小〔0.490克MoO_3/1000毫升H_2O(28℃)〕。对氢氟酸和浓硫酸以外的酸是不溶的，然而可溶解于氨水，稀碱水溶液生成钼酸盐。

【261】 **二氧化钨**〔tangsten(Ⅳ)oxide〕 $WO_2=215.85$

制法1[219] 三氧化钨的氢气还原法

$$WO_3 + H_2 \longrightarrow WO_2 + H_2O$$

三氧化钨的氢气还原法生成的二氧化钨，由于在900℃、40～55%氢气，45～60%水蒸汽的气氛中可以稳定存在，所以这种化合物可用下述方法制造：用硅胶提纯的氢气在充满水的烧瓶里通过，则成为被水蒸汽所饱和的氢气。这时，烧瓶中水的温度要准确地保持在85℃。烧瓶到反应管用连接管接通，在连接管上卷好电热丝加热到约100℃，不要使水蒸汽冷凝。向石英反应管通入氢气和水蒸汽的混合气体。将装有三氧化钨的盘放在反应管里，将反应管的温度上升到800～900℃。还原反应大约在 2 小时内完结。然后在不含氧气的氮气流中冷却之。

制法2[220] 三氧化钨的金属钨还原法

按1:2的摩尔比准确称取金属钨粉末和三氧化钨并充分混合。将混合物装入一端已封闭的石英管里，容器里要彻底排气。在真空中升温

到950℃，保持40小时，则得到棕色结晶型二氧化钨粉末。

制法3[221] 用硫酸亚铁作还原剂，将还原剂添加到钨酸钠水溶液里，二氧化钨就沉淀出来。

性质 二氧化钨是棕色结晶形粉末。在1050℃以上开始升华。比重11.05(4～25℃)。在空气中加热时，很快就被氧化成三氧化钨。不溶于水。溶解于硫酸时则生成红色盐。

【262】 三氧化钨〔tangsten(Ⅵ)oxide〕 $WO_3=231.85$

制法1[222] 钨酸盐的盐酸分解法

将钨酸钠Na_2WO_4、钨酸钙$CaWO_4$等钨酸盐的饱和水溶液加热，按摩尔比将溶液慢慢地滴加到2～3倍量的沸腾浓盐酸中。

$$Na_2WO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$$

按上述反应沉淀出黄色钨酸。这时如果滴加速度过快或液温下降，则容易生成悬浮状或胶体状沉淀，给下一步处理带来困难。滴加后在水浴上连续加热1小时，沉淀变得易于过滤。静置后用5%硝酸铵水溶液洗涤几次，将Cl^-完全除去。过滤后在120℃干燥，最后升温到600℃，钨酸则完全脱水变成三氧化钨。

制法2[223][224] 仲钨酸铵的热分解法

将用重结晶法提纯的仲钨酸铵$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O$装入瓷坩埚中，加热到约400℃以上时，氨挥发出去则得三氧化钨。

$$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 11H_2O \longrightarrow 10NH_3 + 12WO_3 + 16H_2O$$

性质 已经知道的钨的氧化物非常多。将这些氧化物在空气中加热时，最后都变成三氧化钨。它在钨的氧化物中是最稳定的。加热时浅黄色粉末变为橙色，冷却后又恢复到原状。熔点约1470℃。熔融时变为结晶型。比重7.27（4～25℃）。不溶于水，易溶于碱或氨溶液而生成钨酸盐M_2WO_4。

【263】 一氧化锰〔manganese(Ⅱ)oxide〕 $MnO=70.94$

天然一氧化锰以方锰矿（manganosite）出现。锰的高级氧化物用氢气还原[225][226]、碳酸锰或草酸锰在减压下或在氢气或在氮气流中热分解[225][227]均可合成一氧化锰。

制法 将从水中重结晶的六水合硝酸锰在空气中加热到300℃，当

确认不再发生二氧化氮之后，将残存的固形物（相当于β-MnO_2）粉碎，在氢气流中，在不大于1200℃的温度下加热（例如在800℃ 4小时)。这个还原反应即使在450℃也还具有相当的速度。延长加热时间或者提高还原温度时，生成物的颜色从草绿色变为浅灰色。还原水合氧化物时，在800℃加热即可。用碳酸锰作原料时，在减压下500℃加热48小时，在氢气流中于1000～1100℃加热15～20分钟即可。

性质 一氧化锰为草绿色固体。比重5.4。熔点1650℃（在惰性气体中)。不溶于水，可溶于无机酸、氯化铵水溶液。结晶为立方晶系面心立方晶格（氯化钠型)。a＝4.436 Å，晶格单位为Mn_1O_1。在空气中虽比较稳定，但长时间放置时被氧化变为棕色。加热时间长的产品是稳定的。

【264】 氢氧化锰〔manganese(Ⅱ)hydroxide〕 $Mn(OH)_2=88.95$

天然氢氧化锰以羟锰矿（pyrochroite）出现。向二价锰盐水溶液加碱容易制得氢氧化锰。因为氢氧化锰在空气中易于被氧化，所以操作中必须隔绝空气。

制法[227][228] 将用500毫升水溶解300克纯氢氧化钾的溶液在氢气流中加热1.5小时，将溶解的氧除去。将15～17克四水合二氯化锰溶解于15毫升沸水，然后滴加上面配制的氢氧化钾水溶液。在向制得的悬浮液通氢气的条件下，尽快地加热到190～200℃，当液量只剩一半的时候，无定形沉淀则完全溶解变为透明的琥珀色。就这样慢慢冷却，即可得到具有珍珠光泽的鳞片状固体物质。固化温度若保持得稍偏高一些，收率就好。进行过滤，氢氧化物集中于滤纸上，用约2升不含溶解氧的水洗涤，以除去碱和氯化物离子。将此产品放到装有五氧化二磷的减压干燥器里干燥，就得到结晶性能良好的氢氧化锰。

性质 纯氢氧化锰虽是白色固体，但在空气中放置时则变为棕色。比重3.258。对水的溶解度为1.9毫克/升(18℃)。可溶解于无机酸、氯化铵水溶液。结晶属于六方晶系（a＝3.34 Å，c＝4.68 Å），单位晶格为$Mn(OH)_2$。

【265】 三氧化二锰〔manganese(Ⅲ)oxide〕 $Mn_2O_3=157.87$

三氧化二锰有α-Mn_2O_3，γ-Mn_2O_3两种变态。天然的只有α-型，已

发现的有方铁锰矿（bixbyite）$(Mn, Fe)_2O_3$，褐锰矿〔braunite $(Mn, Si)_2O_3$〕。

制法1[229] α-Mn_2O_3

α-Mn_2O_3可由锰的氧化物进一步氧化或还原，或者二价锰盐在空气中于600～800℃加热制得。但硫酸锰在900℃也不热分解。最简便的方法是将六水合硝酸锰或纯β-MnO_2在空气中于650℃加热至恒量。用六水合硝酸锰六水合物作原料时，预先在190℃加热制成固形物（相当于β-MnO_2）。将它粉碎在650℃加热即可。

制法2[230][231] 向硫酸锰水溶液添加过氧化氢溶液和氨水生成γ-MnO(OH)，将此脱水则得γ-Mn_2O_3。即350毫升水溶解有2.2克四水合硫酸锰的溶液在激烈搅拌下，添加34毫升3%过氧化氢溶液，接着加50毫升0.2M氨水。这时，温度有些上升。

$$2MnSO_4 \cdot 4H_2O + H_2O_2 + 4NH_3 \longrightarrow 2MnO(OH) + 2(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

使放出氧气的暗棕色或黑色的悬浮液迅速沸腾，煮沸4分钟之后，过滤分离，用1.5升热水洗涤固形物，放入装有五氧化二磷的减压干燥器中，在100℃以下干燥则得γ-MnO(OH)。将这种γ-MnO(OH)在减压下于250℃小心地脱水约3日，则制成γ-Mn_2O_3。另外，还有将γ-MnO_2于减压下在500℃加热78小时的方法[232]。

性质 α-Mn_2O_3为黑色固体。比重4.81。结晶为立方晶系体心立方晶格，a＝9.401Å，晶格单位为$Mn_{32}O_{45}$。不溶于水、乙酸，在热酸中分解。在空气中加热到940℃以上时，释放氧气变为四氧化三锰〔manganese(Ⅱ)manganese(Ⅲ)oxide〕。γ-Mn_2O_3为黑色固体。其x射线衍射图像与四氧化三锰的图像相类似。在减压下加热到500℃时，转变为α-Mn_2O_3。

【266】 氧化氢氧化锰〔manganese（Ⅲ）hydroxide oxide〕

MnO(OH)＝87.94

MnO(OH)有α、β、γ三种变态。天然出产的α-MnO(OH)为锰榍石（groutite）属于斜方晶系。γ-MnO(OH)为水锰矿(manganite)。显示清晰的x射线衍射图像的化合物只有γ-MnO(OH)。关于α-及β-

MnO(OH)，当氢氧化锰在浓氢氧化钠水溶液或氨水和双氧水的混合溶液中被氧气氧化时，可以合成具有散射的x射线衍射图像的产品[233]。γ-MnO(OH)也可以在合成γ-Mn_2O_3时，作为中间产物而得到。

性质 γ-MnO(OH)是黑色固体。比重3.26。结晶属于单斜晶系，a＝8.86，b＝5.24，c＝5.70 Å，β＝90°，晶格单位为$Mn_8O_8(OH)_8$。在氧气中于200℃加热36小时，则变为β-MnO_2。

【267】 四氧化三锰〔manganese（Ⅱ）manganese（Ⅲ）oxide〕

Mn_3O_4＝228.81

四氧化三锰（trimanganese tetraoxide）也叫做氧化锰（Ⅲ）锰（Ⅱ）。天然出产的是黑锰矿（hausmannite）。

制法 锰的氧化物、氢氧化物或者硫酸盐、碳酸盐在空气中或者在氧气中灼烧至约1000℃，则容易生成四氧化三锰。电解法二氧化锰（γ-MnO_2）于空气中在1050℃加热的方法[234]虽是最适合的，但也可以用四水合硫酸锰于空气中在约1000℃加热制取[235]。此外，将湿法二氧化锰于氢气流中在200℃加热也可以制得四氧化三锰。

性质 四氧化三锰为黑色固体。比重4.718。熔点1705℃。不溶于水，可溶于盐酸、硫酸。充分加热的产品，冷却后不再吸收氧气，在空气中是稳定的。结晶为斜尖晶石型体心正方晶格，a＝5.75，c＝9.42 Å。晶格单位为$Mn_4Mn_8O_{16}$。

【268】 二氧化锰〔manganese(Ⅳ)oxide〕 MnO_2＝86.94

二氧化锰（manganese dioxide）也叫做氧化锰（Ⅳ）。

组成为$MnO_{1.75\sim2.00}$的产品一般统称为氧化锰（Ⅳ）。从由于制法上的微小差异引起的生成物组成的不同、对散射的x射线图像的不同解释来看，组成以及根据x射线衍射图像的分类法连同名称的定义都不够明确。天然的广泛出产，其中硬锰矿（psilomelane）相当于α-MnO_2，软锰矿（pyrolusite）相当于β-MnO_2，但实际上α-MnO_2是$A_xMn_8O_{16}$（A是K、Na、Ba、Pb等）。只有锰土（wad）、斜方锰矿（ramsdellite）是天然产物。γ-MnO_2、δ-MnO_2和二价锰-亚锰酸盐❶

---

❶ 该产品是由$Mn(OH)_2$经氧化并脱水生成的，组成为$MnO_{1.7-1.8}$。其氧化值比δ-MnO_2还低，用x射线鉴别是困难的。

(manganous-manganite) 为合成产品。和化学计算量极为接近，结晶性能好的合成产品只有β-MnO_2。

制法1[236][237] β-MnO_2

将六水合硝酸锰在空气中于150～190℃长时间加热就可制得β-MnO_2。但是这个合成法只能得到块状产品。要制取均匀粉末状的产品可采用下述方法：首先，在120～125℃加热一直持续到全部固化为止。向这种固化产物加水搅拌并过滤。滤渣在110℃干燥1日后粉碎，再在150～190℃下加热2～3日，则得β-MnO_2。在再加热过程中，增加一道用沸腾稀硝酸（1:1～1:6）接着用沸腾水洗涤，效果更好。另外，也可以将再加热温度提高到450～500℃。β-MnO_2是带有刃形边缘的大颗粒或棒状物。

制法2[238] γ-MnO_2

在d＝4 Å（$2\theta=28°$）的地方检测出散射的x射线衍射图像、结晶尚未发育的产物都称为γ-MnO_2。用铅、钛或碳作阳极，电解硫酸锰和硫酸的混合热水溶液(90℃)，在极板上生成一厚层γ-MnO_2。要得到微粒状γ-MnO_2，向硫酸锰和硫酸的混合沸腾水溶液加过硫酸铵，或者向硫酸锰和硝酸钾的混合热水溶液添加高锰酸钾即可生成。不论哪一种均为水合物。氧含量比化学计算值稍少一些。

性质 β-MnO_2为暗灰色固体。比重5.03。结晶为体心立方晶格（金红石型），a＝4.396，c＝2.871 Å。可溶于盐酸，不溶于水和硝酸。在空气中于530℃以上放出氧气。γ-MnO_2具有活性，特别适于作干电池的阴极材料。这可以看做是β-MnO_2或者斜方锰矿的微晶或者是它们的中间产物，随着加热逐渐转变为β-MnO_2。

【269】 七氧化二锰〔manganese(Ⅶ)oxide〕 $Mn_2O_7=221.87$

制法[239][240] 将15毫升浓硫酸装入先用铬酸混液洗涤再充分水洗干燥的瓷制乳钵，在用乳棒不断搅拌下，将23克高锰酸钾结晶（不要碎的）在10～15分钟内一点一点地加入。这时，要控制液温，开始的液温为20℃，上升到35℃为止。

$$2KMnO_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$$

为了使这个反应顺利进行，高锰酸钾的纯度要高，不能含有灰尘

和有机物。将反应后的浆状混合物在没有灰尘的干燥场所放置一夜。在这期间，生成硬的棕色多孔物（pyrolusite)。要非常小心地从其中将油状七氧化二锰挤出。在上述操作中或在以后的处理中常常发生原因不明的爆炸，因此必须注意。收率约为60％（约10克），不含 K^+、SO_4^{2-}。

性质 七氧化二锰在反射光线下呈现绿色金属光泽，在透射光下为暗红色，是具有特殊臭味的油状物。比重2.4（20℃)。熔点 5 ℃。分解温度约为55℃。电导系数4×10^{-9}/欧姆·厘米。介电常数 3.28（20℃)。具有吸湿性，在湿空气中一边释放含有臭氧的氧气一边分解，因此要隔绝空气在低温(－10℃)下保存。如放在少量水里则分解为二氧化锰和氧气。在大量冷水中，由于生成高锰酸离子呈现紫色。七氧化二锰是非常危险的产品，在 95℃ 爆炸，减压下在 10℃ 爆炸。其冲击爆炸灵敏度大体与雷汞（雷酸汞）相当。和有机物也发生爆炸反应。爆炸分解则生成α-Mn_2O_3和少量Mn_3O_4，慢慢分解生成γ-MnO_2。溶解于浓硫酸、磷酸呈现橄榄绿色。在空气中加热则变为Mn_3O_4。

【270】 七氧化二铼〔rhenium(Ⅶ)oxide〕 $Re_2O_7=484.41$

制法[241][242] 金属铼的氧化

将金属铼粉末在氧气流中加热到 150℃ 以上则生成七氧化二铼。

$$4Re+7O_2\longrightarrow 2Re_2O_7$$

但是氧化反应要经过不同的阶段，因此纯七氧化二铼的制造要在密闭体系里进行，需要规定反应条件。取 2 克金属铼装到一端封闭的派热克斯玻璃反应管的封闭端。反应管的内容积约为 1 升，横放。管内要充分干燥。通过三通旋塞将氧气送到反应管内使内压维持 1 个大气压。移动预先升温到400～425℃的短型管式炉，从反应管的封闭端开始加热。加热持续约 2 小时之后，将管式炉稍微移一移继续加热。这样加热约 5 小时，反应完了则生成鲜黄色七氧化二铼。由于这种化合物升华在冷处析出，所以移动管式炉能够在任何部分析出并收集之。而且由此也可以进行提纯。还有，这个化合物具有吸湿性，因此要原封不动地将反应管封好，然后切断保存。

性质 作为铼的氧化物已知的有ReO_2、ReO_3、Re_2O_7。Re_2O_7是

最稳定的，为鲜黄色结晶状粉末。熔点301.5℃，沸点362.4℃。蒸气压高（10.9毫米汞柱250℃，160毫米汞柱300℃）容易升华。比重6.103（4～25℃）。吸湿性非常强，易溶于水生成强酸——高铼酸 $HReO_4$。虽易溶于乙醇但难溶于乙醚。

铼化合物是非常昂贵的，推荐下述方法从高铼酸盐溶液回收铼盐：将含有高铼酸离子ReO_4^-的溶液用3 M H_2SO_4或6 M HCl调至强酸性，吹入硫化氢，铼生成Re_2S_7完全沉淀出来[243]。将沉淀取出用浓硝酸分解蒸发至干。再加氨水使其溶解则生成高铼酸铵NH_4ReO_4。将此重结晶就可以提纯〔溶解度NH_4ReO_4 1.03克/100克H_2O(0℃)〕。高铼酸铵于空气中加热到200℃以上时，氨游离变为Re_2O_7。

【271】 氧化亚铁〔iron(Ⅱ)oxide〕 FeO＝71.85

氧化亚铁没有天然的产品。只能用合成的方法制取。

在Fe—O体系状态图中，以所谓方铁矿（wüstite）的名称议论的结晶是$Fe_{(1-x)}O$型的，随着氧含量的减少 x 值也逐渐变小，但当 x ＝0 时也不变为FeO，像这样的氧含量的氧化物则变成由$Fe_{(1-x)}O$和Fe 组成的化合物[244][245][246]。

若制取 x 值小的$Fe_{(1-x)}O$时，有两种方法：三氧化二铁和铁粉的混合粉末在固体状态反应的方法和草酸亚铁的热分解方法。

制法1 称取16克三氧化二铁Fe_2O_3和28克铁粉（使用前用氢气在450℃还原 1 小时以除去表面氧化膜）用粉碎机充分混合后，装入铁坩埚中；将铁坩埚放入反应管，为了排除体系内空气，以50毫升/分流速长时间通入氩气之后，在900℃加热20小时。然后将坩埚降到反应管的冷却部冷却。这个体系的反应如下：

$$4Fe_2O_3 + Fe \longrightarrow 3Fe_3O_4 \qquad (3\text{-}5)$$

$$Fe_3O_4 + Fe \longrightarrow 4FeO\ (方铁矿) \qquad (3\text{-}6)$$

反应以两阶段固相反应表达是适当的。因为式（3-5）得到的磁铁矿呈稳定状态，所以式（3-6）的反应难以进行，因此铁粉用量要比化学计算量多得多。生成物的纯度低，杂质中含四氧化三铁和金属铁等的居多。

制法2[247] 将约 300 毫克高纯度 α-Fe_2O_3 微粉压片成型。用铂丝

将片剂吊在垂直放置的炉心管（直径约为30毫米）加热部的中央。将CO_2和H_2的混合气体以约 3 毫升/秒流速通入，在$-\lg p_{O_2}$控制在 10～11.4的范围内，用电炉将试样加热到1200±3℃❶。加热 4 小时后，铂丝通电切断，使其掉到电炉下部的镍盘（放入前先用冰预冷却）里骤冷之。

1200℃时$-\lg p_{O_2}$和组成的关系如表3-2所示：

表 3-2 $\lg p_{O_2}$和组成 $(1-x)$①的关系

$-\lg p_{O_2}$	$1-x$	$-\lg p_{O_2}$	$1-x$	$-\lg p_{O_2}$	$1-x$	$-\lg p_{O_2}$	$1-x$
11.35	0.941	10.9	0.920	10.6	0.914	10.2	0.901
11.2	0.939	10.8	0.917	10.5	0.912	10.0	0.899
11.0	0.930	10.7	0.916	10.4	0.907		

① $Fe_{1-x}O$中的$1-x$

制法3 称取50克草酸亚铁$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$于真空中在200℃加热20小时使其充分脱水。将脱水后的试样（FeC_2O_4）装入铁坩埚中，将铁坩埚放到反应管中。为了除去体系中的空气，以50毫升/分流速长时间通入氩气之后，在同一氩气流中在反应温度900℃加热15小时。这个体系的反应如下：

$$FeC_2O_4 \longrightarrow FeO + CO_2 + CO$$

这个热分解反应产生的气体是$CO:CO_2=1:1$的混合气体，因此根据热分解条件，可以是还原反应或者也可能是氧化反应。所以必须尽快地将分解生产的气体排除于体系之外。而且这时也必须使氧气分压处于低真空或在惰性气体流通的情况下进行反应。生成物的纯度高，经x射线测试，得到的是非常近似于FeO的方铁矿。

性质 FeO为黑色NaCl型立方晶系结晶。它的氧含量在22.27%

---

❶ 关于用CO_2—H_2、CO_2—CO等混合气体控制p_{O_2}，例如可参考下面文献。
〔上菅浩二 粉体および粉末冶金，16，169（1969）〕
要注意热扩散（thermal diffusion）。关于这一点下面文献有详细论述〔L. S. Darken, R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 67, 1398 (1945)〕。

到23.92%之间变化，晶格常数也从4.3010 Å变化到4.2816 Å，这时比重也从5.728变化到5.613[248]。FeO在570℃以下的温度下是不稳定相，分解为α-Fe和Fe_3O_4。但从570℃骤冷时能够抑制住像下式那样的分解反应：

$$4FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + Fe$$

所以在反应温度下，即使生成FeO，如果冷却不及时，生成物就会含有α-Fe和Fe_3O_4。

【272】 氢氧化亚铁〔iron(Ⅱ)hydroxide〕 $Fe(OH)_2=89.86$

氢氧化亚铁的制造通常是向亚铁盐溶液添加碱金属氢氧化物，由于容易被氧化，所以必须在中性气氛（例如氮气、氩气）中进行。纯$Fe(OH)_2$虽是白色的，但被氧化时则从绿色变为深绿色。

$$FeSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

制法1 用煮沸充分去掉溶解在水中的空气后，再用来配制硫酸亚铁和氢氧化钠的稀薄水溶液。将硫酸亚铁溶液装入小口瓶里，向其中注加氢氧化钠水溶液，要正好成为满满一瓶。液量不足时，可以添加除掉空气的水，然后密封暂时放置。

当氢氧化亚铁在瓶底部沉淀出来之后，用虹吸管慢慢地将上层澄清液抽出，然后沿着瓶壁慢慢地注加沸腾水。这时如果旧的溶液用得过多，由于旧溶液逐渐接触了空气，因此要注意沉淀容易和空气接触。要返复进行这个操作，直至洗净硫酸离子为止。如果洗涤时间过长，沉淀就有水解的危险，因此要尽快地操作。可以将制得的含有白色沉淀的溶液的上层澄清液舍弃，在氩气或氮气流中过滤，然后干燥。迅速装入带塞的玻璃瓶中，密封贮存。

制法2 挑选纯硫酸亚铁$FeSO_4\cdot 7H_2O$结晶（尽可能选择大的、透明的），在预先通氮气的条件下用煮沸冷却过的不含氧气的水溶解。以大约1.6M为好。要准备大量浓氢氧化钠水溶液（约10M）。这种溶液不含氧气的水配制。在搅拌下，向硫酸亚铁溶液滴加氢氧化钠溶液，沉淀沉降之后，用虹吸管将上层澄清液吸出，用大量不含氧气的水反复洗涤。过滤后在室温下干燥。全部操作都要在纯氮气中进行。只要和空气稍有接触，就在接触处变色。

性质 氢氧化亚铁属于六方晶系，为白色或浅绿色粉末。晶格常数：$a_0=3.258$，$c_0=4.605$ Å。在空气中容易被氧化变为红棕色。在稀酸中迅速溶解生成亚铁盐。在碱性溶液中是强还原剂。

【273】 三氧化二铁〔iron(Ⅲ)oxide〕 $Fe_2O_3=159.69$

已知的❶有α-、β-[249]、γ-及η-Fe_2O_3[250]。

a. α-Fe_2O_3

α-Fe_2O_3可由三价铁盐的分解、或者α-FeO(OH)或者氢氧化铁的加热脱水而制得。由于制法的不同，也就是说由于产品的制造途径不同，最后得到的α-Fe_2O_3的粒子形态、反应性能、色调、光泽等，作为粉末产品的物理的、化学的性状有显著的差异。

制法1 要制取少量高纯α-Fe_2O_3粉末时，可以用小块高纯电解铁作起始原料。取适量（每次操作用量在数十克以下）的铁用稍过量的浓硝酸溶解。这时预先加入同量或者两倍的蒸馏水。溶解完了后❷，用蒸发皿慢慢蒸干❸。然后装入氧化铝坩埚，慢慢加热升温在大约1000℃加热2～3小时之后冷却。在这些处理过程中，由于要发生相当大量的红棕色有腐蚀性的NO_2气体，因此处理时要注意。

制法2 从高纯硫酸亚铁水溶液出发，合成高纯α-FeO(OH)（参见〔273〕），再在600℃大约加热3小时脱水则得α-Fe_2O_3。用这个方法得到的产品，每个粒子都是具有次级结构所谓膨体粒子。虽然乍看和母体结晶α-FeO(OH)具有同样大小的针状外形，但实际上是由极细小的一次粒子和空隙组成。加热分解温度越高一次粒子的尺寸越大。而且也促进针状二次粒子间的烧结。

制法3 将氢氧化铁沉淀和蒸馏水一起装入聚四氟乙烯烧杯之后，在耐压管或热压锅中加热到150℃，就可得到由数微米的六角片状、单晶粒子组成的α-Fe_2O_3。这时，若热压锅的锅壁材质（不锈钢）不好，容易和水反应放出氢气。

---

❶ 旧文献中的δ-Fe_2O_3实际上是δ-FeO(OH)（参见274）。

❷ 在操作中由于金属铁形成钝化变为不溶解的情况有之。这时加少量水慢慢加热。但是这时在某一瞬间开始急剧的溶解，发生气体，因此要注意。

❸ 在蒸干过程中，要注意由于空气中下落物引起的污染。尤其是在通风过程注意不到的下落物特别多。

$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$

由于发生的氢气使α-Fe_2O_3还原析出Fe_3O_4，不能制得纯 α-Fe_2O_3。

直接使用市场出售的氧化铁虽然简便，但由于杂质含量和制造工艺不清楚，带来的麻烦也不少。直接从高纯 α-Fe_2O_3 制造厂购买也是一个方案。

性质 α-Fe_2O_3 俗称铁红，从古以来作为研磨剂和红色颜料得到广泛的应用。天然出产的有赤铁矿（hematite)、镜铁矿（specularite)。属于 菱面体晶系$R\bar{3}c$，$a=5.4228$ Å，$\alpha=55°17'$，$Z=2$。密度为5.287克/厘米^3，T_K(Neel点)$=965$K。在-16℃以下强磁性变弱，$\sigma_0=0.4$电动势单位/克（20℃)。在工业上作为铁磁芯和磁石的原料是重要的，而且着色力强，由于对日光、空气、水、热的稳定性好，在涂料中有着广泛的用途。在工业上是用硫铁矿的焙烧法，或者用从钢铁工厂排放出来的酸洗废液提纯浓缩制得的铁盐（主要是氯化亚铁）的焙烧法制造。

b．γ-Fe_2O_3

γ-Fe_2O_3是用磁铁矿的空气氧化法或γ-FeO(OH)的加热脱水法制造。尤其是包括磁带录音用针状 γ-Fe_2O_3 的制造在内，有以下三种方法：（1）α-FeO(OH)的脱水、还原为Fe_3O_4然后用空气氧化；（2）湿法合成的Fe_3O_4用空气氧化；（3）γ-FeO(OH)的加热脱水。用 x 射线检测尽管都是 γ-Fe_2O_3，但由于制造工艺不同，在粒子结构、磁性方面有显著的不同。

制法1　将α-FeO(OH)在600℃加热3小时使其脱水生成α-Fe_2O_3，然后使它还原为Fe_3O_4，冷却后边搅拌边在空气中慢慢升温，在200℃保持约 1 小时。由于这种氧化反应放出大量的热量，如果大意形成局部高温就会生成 α-Fe_2O_3。用这一系列的方法在工业上可以制造磁带录音用针状 γ-Fe_2O_3。制得的 γ-Fe_2O_3 粒子虽保持着母体结晶 α-FeO(OH)的粒子形态，呈针状；但这是空隙相当多的膨体粒子。这样的粒子结构，就是说一次粒子的大小和二次粒子间的烧结进展程度，由于α-FeO(OH)的加热脱水温度、还原为Fe_3O_4的加热温度有微小的差异。这对于作为磁带录音用磁性粉末的磁气特性带来很大的影响。

制法2 将湿法合成的四氧化三铁在搅拌下于空气中慢慢升温，在200℃保持1小时，当确证没有黑色粒子时冷却之。湿法四氧化三铁的立方粒子形态氧化后，直接向γ-Fe_2O_3转化。

制法3 将γ-FeO(OH)在250～300℃加热脱水。通常γ-FeO(OH)为针状结晶，用这个方法制得的γ-Fe_2O_3的外观乍看也是针状的，另外在细小结构方面和由α-FeO(OH)为起始原料的场合是相同的。但因为一次粒子的尺寸非常小，由这个方法制得的γ-Fe_2O_3尽管是针状的，但角型工艺特性不好，不适于作磁带录音用磁性粉末。

性质 γ-Fe_2O_3为棕色强磁性粉末。也叫作磁赤铁矿（maghemite），天然也出产，是不稳定相。纯γ-Fe_2O_3在大约400℃伴随放热过程转变为α-$Fe_2O_3$❶。结晶构造基本上和四氧化三铁相同是尖晶石型，但在16d位置上有规则地分布着空位。由于空位分布是有规则的，所以出现超晶格线，从立方晶系（a＝8.33Å）变为正方晶系（a＝8.33，c＝3aÅ，Z＝32，密度为5.074克/厘米^3）。T_c（居里点）＝948K，σ_g（20℃）＝83.5×10^9厘米^3/克。

从四氧化三铁向γ-Fe_2O_3的氧化反应，每个晶胞如下式所示：

$$Fe_8^{3+}[Fe_8^{2+}Fe_8^{3+}]O_{32} \longrightarrow Fe_8^{3+}[Fe_{40/3}^{3+}\Delta_{8/3}]O_{32}$$

总之，在尖晶石结构的16d位置上是取代反应，反应式如下：

$$3Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + \Delta$$

在这过程整体的基本结构没有变化。总之，是典型的局部规整反应（topotactic reaction）的一例，母体四氧化三铁的外形也照原样保存下来。

【274】 氧化氢氧化铁〔iron(Ⅲ)hydroxide oxide〕 FeO(OH)＝88.85

如化学式FeO(OH)所示的氧化氢氧化铁已知有α，β，γ和δ形态。另外最近用超高压水热合成表明存在着高压相FeO(OH)。除此之外，还知道有所谓氢氧化铁的沉淀，但它是非晶形、超微粒状，

---

❶ 试样粒子的大小由于微量杂质的有无而有所不同。由于极微量Na^+或K^+的固溶，显著地提高了稳定性，变态温度上升到600～700℃。稳定的γ-Fe_2O_3见不到超晶格线的场合居多。

其组成与$Fe(OH)_3$不符。如勉强地表示，则为 $Fe_{x/2}(OH)_{3-z}\cdot nH_2O$，x、n因沉淀生成条件的影响而有所不同。

天然存在的氧化氢氧化铁有针铁矿〔goether，α-FeO(OH)〕、正方纤铁矿〔akageneite FeO(OH)〕、β-纤铁矿〔lepidocrocite，γ-FeO(OH)〕、褐铁矿 (limonite) 等。δ-FeO(OH)只能用合成的方法制取而且不稳定，天然不存在。氢氧化铁是非晶质，虽然鉴别困难，但褐铁矿可能是主成分。另外，铁锈里也含有δ-FeO(OH)。

a．α-FeO(OH)

在常温附近向氢氧化亚铁悬浮液送空气鼓泡氧化，析出黄色沉淀α-FeO(OH)。析出的粒子长度为0.5～2微米左右的针状物，针状粒子的大小、长宽比、双晶的形成方式、粒度的分布等由于碱的种类、浓度、温度、氧化速度（空气的输送速度）等条件的影响而有所不同。一般地说，氧化速度加快，则促进α-FeO(OH)的核生成，析出粒子的尺寸变小。为了尽可能使粒度分布均匀也有预先将α-FeO(OH)的细小粒子作为晶种而加进去的情况。

以α-FeO(OH)为起始原料制造磁带录音用针状γ-Fe_2O_3（参见〔273〕）时，为了得到优良的磁气性能，加强最初α-FeO(OH)粒子的析出条件的管理是一个重要条件。

制法1 将3升0.5M氢氧化钠水溶液在温度约为30℃下加入到5升0.2M硫酸亚铁水溶液里，则得氢氧化亚铁。以较快的速度向其中输送空气鼓泡2～3小时，氧化之后生成极细小α-FeO(OH)晶种。将此晶种和铁屑、硫酸亚铁水溶液一起装到主反应槽，在40～60℃加热的条件下，慢慢通入空气。硫酸亚铁氧化的同时水解，形成α-FeO(OH)的晶种。另一方面，同时生成的硫酸和铁屑反应，补充硫酸亚铁。数小时到十几小时之后，当α-FeO(OH)达到所需的大小时停止反应。

制法2 制造时如不考虑粒度分布和粒子大小等问题，向0.1M硝酸铁加氢氧化钾作沉淀剂，稍过量一些，可以加热到室温～50℃，放置一昼夜。茶褐色无定形沉淀逐渐变为黄色α-FeO(OH)。

α-FeO(OH)作为黄色颜料或者作为磁带录音用针状四氧化三铁和γ-Fe_2O_3的起始原料时，主要是按照制法1进行工业生产。在280℃

左右脱水则变为α-Fe_2O_3。这时，仍然保留着针状外形。

b. β-FeO(OH)

制法 β-FeO(OH)可由三氯化铁水解制得。将0.1M三氯化铁水溶液的pH值调整到2左右，尽可能慢慢地加热（每小时10℃左右），在80℃保温两小时之后，在室温下放置一昼夜。先用含有少量氨的水，再用蒸馏水洗涤之后，进行离心分离，在50℃干燥。100克$FeCl_3 \cdot 6H_2O$可得大约35克β-FeO(OH)。在组成中多多少少含有一些Cl^-。

c. γ-FeO(OH)

制法1 在Fe^{2+}水溶液里，加当量以下的碱金属氢氧化物，在溶解少量PO_4^{3-}的条件下进行空气氧化，经过被称为绿锈的绿色沉淀生成过程，得到γ-FeO(OH)。在碱过量的状态下，即使将CdI_2型$Fe(OH)_2$沉淀氧化，也得不到γ-FeO(OH)。另外，在溶解少量PO_4^{3-}时，可以抑制杂质α-FeO(OH)的生成，有可能生成只含γ-FeO(OH)的纯品。不加PO_4^{3-}时，几乎毫无例外，氧化生成物都是γ-相和α-相的混合物。

将20.5克$FeSO_4 \cdot 7H_2O$用1升水溶解，加5克氢氧化钠，再用少量氢氧化钠水溶液将pH调节为5.0。就是说，Na^+和Fe^{2+}的混合比（$2Na^+/Fe^{2+}$）约为0.85。再加1.3克Na_2HPO_4使其溶解，加热到40℃，送入空气进行氧化。沉淀一旦经过深铜绿色就变为黄色、细小针状γ-FeO(OH)。为了使这种粒子进一步成长，追加约30克$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，再装入70克网状金属铁，加热到60℃，送入空气，约20小时后停止反应。粒子在这个过程成长为约1微米长。将沉淀分离，在50℃附近干燥。

制法2 取500毫升吡啶，在通二氧化碳的条件下使其沸腾赶出氧气。冷却后送入二氧化碳，在搅拌下慢慢加入125毫升氯化亚铁水溶液，反应完了后放置一夜，将析出的结晶〔tetrakis(pyridine)iron(Ⅱ)chloride〕过滤，用吡啶洗涤干燥。用蒸馏水按20克/升比例使其溶解。在最初15分钟稍强一些，以后就慢慢地送入净化的空气直至氧化完了为止。将沉淀充分洗涤，在50℃干燥。用这个方法大体上可以

得到0.5～1微米长的针状结晶。

γ-FeO(OH)在250～300℃脱水，生成γ-Fe_2O_3。

d. δ-FeO(OH)

δ-FeO(OH)是将氢氧化亚铁沉淀在30℃以下用过氧化氢溶液迅速氧化制得的。

制法 将50毫升1.6M硫酸亚铁水溶液在搅拌下慢慢加到约400毫升10M氢氧化钠水溶液里。由于反应放出热量用流动水冷却保持在20℃。氢氧化亚铁在浓度为10～8M范围内的氢氧化钠水溶液里析出。将10毫升10%过氧化氢溶液在搅拌下快速加入（温度上升到30～35℃）。继续搅拌，确证溶液底部白色沉淀完全被氧化之后放置一段时间，使沉淀沉降，首先用倾析法再经抽吸过滤之后充分水洗，在50℃以下干燥。这样制得的δ-FeO(OH)粒子，保持着母体结晶氢氧化亚铁的粒子形态为六角板状，它的平均粒径可达0.1微米。用氢氧化钠作沉淀剂是适宜的。另外，最初的氢氧化钠水溶液的浓度越小，析出的氢氧化亚铁进而是δ-FeO(OH)粒子的尺寸也越小。

δ-FeO(OH)在室温下虽显示强磁性，加热到75℃以上时，磁性逐渐减少。在大约200℃时转变为α-FeO(OH)，在大约300℃时则分解为α-Fe_2O_3。

e. 氢氧化铁

制法 取100毫升0.2M硝酸铁水溶液，在激烈搅拌下滴加1M氢氧化钠水溶液，pH调整到约1.5。将此溶液在继续搅拌下一点一点地滴加到1升1M氢氧化钠水溶液中。滴加完了后静置10～15分钟，沉淀沉降后分离上层澄清液，用大量蒸馏水洗涤使pH大体为7.8。将沉淀离心分离，在室温下干燥。为了避免沉淀的熟化，尽快洗涤干燥。

这样制得的样品是无定形超微粒状一次粒子(约50 Å)的集合体。在室温下，它的磁化曲线具备典型的超顺磁性特征。如果提高析出沉淀时的氢氧化钠水溶液浓度则含水量减少，并且饱和磁化上升。一般由于实验条件引起一次粒子大小的变动不多，大体上为40～50 Å。另外，样品中含有约0.5%(重量)(以Na_2O计)Na^+，造成洗涤困难。用氨水可以防止这种污染。使用氢氧化钾加速向α-FeO(OH)转变的速

表 3-3　氧化氢氧化铁及氢氧化铁的特性

沉淀的种类	结　晶　数　据	磁　　性
α-FeO(OH)	斜方Pbnm a＝4.64，b＝10.00，c＝3.03	T_N＝393K，反铁磁性
β-FeO(OH)	正方 a＝10.48，b＝3.023	T_N＝295K，反铁磁性
γ-FeO(OH)	斜方Cmcm a＝3.877，b＝10.00，c＝3.03	T_N＝93K，反铁磁性
δ-FeO(OH)	六方　a＝2.95，c＝～4.5	Tc～450K，铁磁性 σ_B(20℃)≈20～40 电磁单位/克①
氢氧化铁	六方　a＝5.8，c＝9.4	T_N～150K，反铁磁性② 超顺磁性　～100K σ_S(77K)≈12～36 电磁单位/克
高压相 FeO(OH)	斜方Pzinm a＝4.937，b＝4.432，c＝2.994	T_N＝570K，反铁磁性③

① S. Okamoto, J. Am. Ceram. Soc., 51, 594(1968).
② S. Okamoto, React. Solids, Proc. Int. Symp., 7th, 1972, p. 341.
③ M. Pernet, J. Chenevas, J. C. Joubert, Solid State Comm , 13 1147(1973).

度，因而是不适宜的。

表3-3归纳了氧化氢氧化铁及氢氧化铁的结晶和磁性数据。

【275】　四氧化三铁〔iron(Ⅱ)iron(Ⅲ)oxide〕　Fe_3O_4＝231.54

四氧化三铁(triiron tetraoxide)也叫氧化铁（Ⅲ）铁（Ⅱ）。天然产的是磁铁矿（magnetite)。

制法1　α-Fe_2O_3的氢气还原法

将高纯微粉状α-Fe_2O_3装入盘中，粉末层不应过厚。将盘放入反应管之后，通入高纯氮气将空气完全置换出去。接着通过洗气瓶慢慢送入经水饱和的氢气。加热温度在300～400℃（例如330℃）比较适当。确证反应完了（通常1～3小时）后冷却，停止送氢气，再用氮气置换之后，取出样品。水蒸汽量不足、加热温度过高、还原过度都会生成FeO，因此必须注意。提高洗气瓶温度就可以增加水蒸汽量（40～60℃比较适宜)。以针状α-FeO(OH)为起始原料经加热脱水则得α-Fe_2O_3。用这种α-Fe_2O_3就可得到针状四氧化三铁粒子。黑色录音磁带就是用这种四氧化三铁作为磁带录音媒介。

制法2 氢氧化亚铁的缓慢氧化法

将含有氢氧化亚铁沉淀的水溶液加热到70℃以上，进行缓慢的氧化，就可以得到由棱长大约0.2微米的相当均匀的正八面体或立方单晶粒子组成的四氧化三铁粉末。也可以用输送空气泡作为氧化的手段。还可以用像KNO_3那样的氧化剂。后一种方法就是从前知道的Harber法。操作熟练的话可以得到按化学计算组成为$Fe_{3.00}O_{4.00}$的四氧化三铁。

Harber法 将220克20%氨水加入到2.2升10%$FeSO_4 \cdot 7H_2O$水溶液，在断绝空气的条件下煮沸（可以用装有毛细管的圆底烧瓶）。在煮沸中加入含有25.5克KNO_3的浓水溶液。

性质 四氧化三铁是典型的逆尖晶石型结构，属于立方晶系。Fd3m，$a = 8.394$ Å。氧气参数$u = 0.379 \pm 0.001$。密度5.20克/厘米^3。在-160℃立方晶系向斜方晶系转变，这就是所谓韦瓦序列（Verwey ordev）。它有铁磁性。$T_C = 848$K，$\sigma_s(20℃) = 92 \times 10^9$厘米^3/克。

【276】 氧化钴〔cobalt(Ⅱ)oxide〕 $CoO = 74.93$

制法1[251] 一氧化钴是金属钴或钴粉末在氧气中或在空气中氧化生成的。必须设计一个不生成Co_3O_4的条件。在空气中，约900℃以上，在氧气中，1托，约500℃以上就不生成Co_3O_4。

$$2Co + O_2 \longrightarrow 2CoO$$

直径为5毫米厚度为2毫米的片状金属钴在干燥氧气流中，于950℃反应8日就完全被氧化生成一氧化钴。

制法2[252] Co_3O_4在空气中于960℃的热分解

$$2Co_3O_4 \longrightarrow 6CoO + O_2$$

制法3[252] 二价钴的硝酸盐、碳酸盐或氢氧化物在真空中或惰性气流中热分解。将硝酸钴在氩气流中焙烧后，再在含有湿HCl的氩气流中于950℃加热10小时，然后在干燥氩气流中进行热处理，则得到深暗红色一氧化钴。用氢氧化钴时，在真空中或氮气流中于200℃，或者在二氧化碳气流中于900℃进行热分解都可以得到一氧化钴。用碳酸钴时，在真空中于900℃以下分解即可得到CoO，而且碳酸盐比

硝酸盐更易分解，在280℃热分解就可以得到粒径为15 Å的产品。

性质 一氧化钴为橄榄绿色粉末，在常温下吸收空气中氧气变为棕色，进一步变为黑色。以284～278 K的Neel温度为境界结构改变，在高温侧为氯化钠型结构（a＝4.27～4.25 Å，比重6.46），在低温侧为正方晶系。熔点1935℃。在空气中焙烧时于390～890℃氧化变为Co_3O_4。容易被氢气、一氧化碳或碳还原为金属。在无机酸中溶解变为红色溶液（浓盐酸、浓硫酸时为蓝色）。微粉末也可溶解于浓碱水溶液变为深蓝色溶液。虽不溶于氨水，如果有氧气存在生成氨络合物变为可溶。

【277】 四氧化三钴〔cobalt(Ⅱ) cobalt(Ⅳ)oxide〕 Co_3O_4＝240.80

四氧化三钴 (tricobalt tetraoxide)。也叫氧化钴(Ⅳ)钴(Ⅱ)。

制法1[253] 用金属钴或一氧化钴制备

将钴粉末在空气中于890℃以下焙烧氧化，或者将一氧化钴在1大气压的氧气流中于500～750℃加热几十分钟则氧化生成四氧化三钴。新配制的氢氧化钴在空气中于150℃加热24小时则分解氧化也可以生成四氧化三钴。

制法2[253] 用二价钴盐制备

将二价钴的硝酸盐、碳酸盐、硫酸盐在空气中于500～890℃加热分解。例如，硫酸钴在空气中于800～890℃焙烧1小时就可以定量地制得Co_3O_4。用碳酸钴时，在空气中于550～800℃焙烧1小时也可以得到Co_3O_4。

另外，将$CoCl_2 \cdot 6H_2O$和氯化铵的混合物在500℃加热，或者将$CoCl_2 \cdot 6H_2O$和$(NH_4)_2SO_4$的混合物在800～900℃加热1小时使其反应也可以定量地生成Co_3O_4。

性质 四氧化三钴和四氧化三铁一样具有尖晶石型结构，a＝8.07 Å。比重6.05。黑色或灰绿色。在空气中从750℃开始释放氧气，在900℃就自然地向一氧化钴变化。离解压力（单位：毫米汞柱）以下式表示：

$$\lg p_{O_2} = -16788/T + 13.3636$$

充分成长的粒子虽然只有浓硫酸能够侵蚀它，但微粉末可以在酸

中慢慢溶解。

【278】 氧化氢氧化钴〔cobalt(Ⅲ)hydroxide oxide〕 $CoO(OH)=91.94$

氧化氢氧化钴通常叫作氢氧化高钴。

制法1[254] 将市售碳酸钴溶解于 6M盐酸，蒸干之后，将固体组分用水抽提过滤。当碱式二价钴盐开始沉淀时，向滤液添加固体 HgO〔这时作为杂质存在的三价铁盐也以 $Fe(OH)_3$形式沉淀出来了。将溶液一旦煮沸之后过滤，滤液调为乙酸酸性，加过量的亚硝酸钾。靠此操作使 $K_3[Co(NO_2)_6]\cdot 1.5H_2O$ 沉淀，作为杂质存在的镍盐和前面添加的汞盐残存于溶液中。在室温下放置12小时后过滤，用含 KNO_2的水洗涤沉淀，再用含乙酸的水洗涤，加热使之溶解于稀盐酸。溶液用氢氧化钠调为碱性之后加次氯酸钠加热。生成的黑色沉淀用热水以倾析法洗涤，除去碱性组分。最后用含乙酸的水洗涤。

制法2[255] 取90克$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$溶解于1.3升水中，加12毫升溴放置之。将56克KOH溶解于300毫升水中。在搅拌下将 KOH 溶液滴加到二价钴盐水溶液里，放置约 3 小时。用不含CO_2 的水，每次 5 升，倾析洗涤 4 次，再加水静置之。用喜格蒙提 (Zsigmondy) 膜滤器❶ 过滤、抽吸干燥。用 5 升不含CO_2 的水再洗一次，像上述那样抽吸过滤之后，在装有硫酸的真空干燥器里干燥。

制法3[254] 以$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$为原料，用 KOH 使其水溶液为碱性，在60℃加热将氨全部赶出去 (要时常补加水)。生成的黑色沉淀按制法 1 进行同样处理。

性质 氢氧化钴为棕色或黑色粉末。几乎不溶于水。溶于盐酸，发生氯气。不溶于碱金属氢氧化物水溶液，也不溶于氨水。

【279】 氧化镍〔nickel(Ⅱ)oxide〕 $NiO=74.70$

以一氧化镍名称在市场上出售的结晶纯度高，有的可达99.999%，用市售品作一般试剂使用就足够了。用硝酸盐的热分解法制取NiO。

制法 称取10克硝酸镍 $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 装入瓷制蒸发皿，用本

---

❶ 根据粒子大小从溶液中析离超微观粒子或胶体用的一种超滤器。——译注

生灯加热，在失掉结晶水的同时，硝酸盐也进行热分解生成灰黑色氧化物 $NiO_{(1+x)}$。然后放到预先加热到 900～1000℃ 的电炉里，在充分搅拌下加热15小时使其热分解。这个过程的反应用下式表示是恰当的。

$$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$$

$$Ni(NO_3)_2 \longrightarrow NiO + 2NO_2 + O_2$$

加热温度在600℃以下时生成黑色氧化物，升温到600℃以上时首先变为灰绿色，在900℃以上时则变为所要求的绿色氧化物。

性质 氧化镍属于NaCl型立方晶系，是美丽的绿色粉末。它的性质与FeO相类似，氧含量不固定，晶格常数也因氧含量而有所不同。根据 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$在500℃和1200℃热分解实验结果表明：氧含率从24.64%减少到21.46%；组成变为 $NiO_{1.20}$（500℃加热后）和 $NiO_{1.003}$（1200℃加热后）；晶格常数从4.169 Å 变化到 4.1675 Å；这时比重从6.35变为6.8[256]。根据作者的测定表明：$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$在500℃和1200℃热分解时的晶格常数从4.1756 Å 变化到 4.1735 Å。这个数值和ASTM色卡（4-0835）大体一致。这表明颜色从灰黑色之所以变化为绿色，就是基于氧含率不同所致。NiO容易溶解于酸生成镍盐。

【280】 **氢氧化镍**〔nickel(Ⅱ)hydroxide〕 $Ni(OH)_2 = 92.71$

通常，氢氧化镍是向二价镍盐水溶液添加氢氧化钾制造的。

制法 分别配制硝酸镍和氢氧化钾 KOH 的稀薄水溶液。将硝酸镍溶液装入三角烧瓶，将氢氧化钾水溶液加入其中，氢氧化物就沉淀出来。

$$Ni(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2KNO_3$$

析出的沉淀马上过滤是困难的，因此要暂时放置。$Ni(NO_3)_2$沉淀在瓶底沉降之后用虹吸管将上层澄清液慢慢地吸出，然后慢慢地沿着瓶壁添加沸腾水。反复操作，反复洗涤直至确认没有碱的痕迹为止。最后放弃上层澄清液，将过滤分离得到的沉淀在 150℃ 加热 15 小时。

性质 氢氧化镍是属于六方晶系的浅绿色粉末。晶格常数 $a_0 =$

3.126，$c_0=4.605$ Å。虽不溶于过量碱但可溶于酸。$Ni(OH)_2$不能被H_2O_2水氧化。但和Br_2水、Cl_2水、NaOCl等加热，则被氧化生成黑色$NiO(OH)$。

【281】 二氧化钌〔ruthenium(Ⅳ)oxide〕 $RuO_2=133.07$

制法[257] 将粉末状金属钌在氧气中于 800～900℃加热 1 小时，或者将钌的硫化物、硫酸盐、氯化物在空气中或在氧气中灼烧则得二氧化钌。实验室的制法是将六氯络钌酸铵$(NH_4)_2RuCl_6$❶ 在氧气流中于540℃以下加热之。

性质 二氧化钌为深蓝色结晶。正方晶型。加热到1025℃也不变化。在1400℃以上才分解，有一部分气化。在氢气流中加热则还原生成金属钌。不溶于酸，可溶于熔融碱生成Na_2RuO_4。

【282】 四氧化钌〔ruthenium(Ⅷ)oxide〕 $RuO_4=165.07$

制法 将粉末状金属钌进行碱熔制成钌酸钾 K_2RuO_4，用水溶解为水溶液，在80～90℃通氯气。

$$K_2RuO_4+Cl_2\longrightarrow RuO_4+2KCl$$

生成的 RuO_4 气化出来，在冰水中冷却的接受槽里以固体形式被收集起来。根据这个反应，完全可以与其他铂族元素（Os 除外）分离。要制超纯产品时，用三个接受槽：前两个槽加10%氢氧化钾水溶液，最后一个槽再加少量甲醇（0.1%左右）。收集在三个接受槽中并被槽中溶液吸收的K_2RuO_4作为原料溶液，像前述那样通 Cl_2 将 RuO_4 蒸馏出来。若混有锇时，生成挥发性 OsO_4 分离不出来。这时，碱熔后用水溶解，以硝酸使成酸性，煮沸除锇，放冷后使成碱性，像前述那样处理。

性质 四氧化钌为黄色针状结晶（斜方晶型）。熔点25.5℃。液体为橙红色，挥发性强。易溶于水、四氯化碳、乙醇等有机溶剂。水溶液为中性。有强烈的氧化作用。还原时则析出黑色二氧化钌。在500℃分解，生成RuO_2和O_2。RuO_4气体容易被碱金属盐水溶液吸收，

---

❶ RuO_4溶解于浓盐酸（加数滴C_2H_5OH）之后，稍微加热，再加 Cl_2和HCl。将此用冰水冷却，添加浓度高的NH_4Cl水溶液，就可以析出针状、橙黄色$(NH_4)_2RuCl_6$，

生成钌酸碱金属盐Na_2RuO_4。

注意 RuO_4蒸气有臭氧那样特殊臭味，有毒，刺激粘膜，因此要注意。但毒性不如锇那样严重。另外，容易和有机物反应，因此实验时，接连部分要用磨口玻璃，绝对不能使用橡皮塞、润滑脂等。

【283】 三氧化二铑〔rhodium(Ⅲ)oxide〕 $Rh_2O_3=253.81$

三价铑的氢氧化物、氯化物、硝酸盐等经过加热虽可生成Rh_2O_3，但也有不少含有其他氧化物的情况。另外，三价铑盐水溶液，例如向三氯化铑$RhCl_3$水溶液加碱，将生成的沉淀(可以看作是$Rh_2O_3\cdot 5H_2O$)洗涤、干燥后，长时间加热脱水，虽然也可生成，但也混有其他氧化物。

制法 将铑粉末和氯化钠混合，在高温（约600～700℃）下通氯气，冷却后用温水溶解制成紫红色Na_2RhCl_6溶液❶。往溶液加氢氧化钠水溶液但不要过量，则生成黄褐色$Rh(OH)_3$沉淀❷。将沉淀过滤分离，在大约1000℃灼烧时，开始释放水分，经过1小时左右生成氧化物。

性质 含水的三氧化二铑为柠檬黄色粉末。加热到1150℃以上时则分解为铑和氧气。在氢气中加热至暗红色则还原，据说微粉状Rh_2O_3在常温也可能被还原。不溶于水、酸。即使是王水也不能溶。

【284】 二氧化铑〔rhodium(Ⅳ) dioxide〕 $RhO_2=134.90$

制法 将铑粉末和KOH、KNO_3混合，灼烧熔解，冷却后水洗除去可溶物，残渣用水和盐酸洗涤，在惰性气体中（例如在CO_2中），于100℃干燥即可得到二氧化铑。它含有少量水分，再加热则分解，变为Rh_2O_3，因此得不到RhO_2的无水合物。纯二氧化铑的颜色为灰黑色、混有铱时则变为蓝绿色（铱在铑中是最普通的杂质）。

性质 二氧化铑是灰黑色粉末。RhO_2虽然以含有不同水分子的形式存在，但最主要的是$RhO_2\cdot 2H_2O$。即使加热也不脱水，在450℃分解。不溶于酸、碱。

【285】 四氧化锇〔osmium(Ⅷ) oxide〕 $OsO_4=254.2$

---

❶ 残渣里再加氯化钠，反复进行同样的处理。

❷ 通常铂族化合物在水溶液中的反应迟缓，所以要注意。

制法 锇的粉末或锇的化合物在400℃自燃生成OsO_4。制法是将锇粉末在氧气流中，开始加热到300℃附近，最后加热到800℃附近。加热部分采用熔融石英，用两个硬质玻璃接受槽收集。后一个接受槽要放在冰水中冷却。经过两个接受槽也不冷凝，为了把通过的OsO_4收集下来，最后在氢氧化钾水溶液（含有少量乙醇）中收集。这时如在空气中加热则混进来低品位氧化物。用这个方法得到的四氧化锇和铂族其他元素（Ru除外）很容易分离，但混有钌时则生成RuO_4，因为它是挥发性的（参见〔282〕），混到OsO_4中。在这种场合在700℃以上才发生RuO_4。由于RuO、Ru_2O不挥发，加热温度在700℃以下长时间加热是必要的。

性质 四氧化锇为微黄色透明针状结晶。属于单斜晶系。沸点为131.2℃。熔点40.6℃。OsO_4在锇化合物中是最普通的。往往误称作锇酸（osmic acia）。易溶于水、乙醇、乙醚。在有机溶媒的溶液中长时间放置则分解。有强烈的氧化作用。还原时则变为二氧化锇OsO_2或金属锇。水溶液状态用氢不能还原。OsO_4蒸气在灼烧时和氢发生爆炸性反应变为锇粉末。溶解于浓盐酸生成$OsCl_4$并放出氯气。

注意 OsO_4就是在常温挥发性也极强，它的蒸气具有刺激臭味，强烈刺激粘膜，对眼、呼吸器官是有害的，而且从皮肤也直接向体内渗透是非常危险的，必须十分小心（误吸时，用H_2S作解毒剂）。由于和有机物反应，不能使用橡胶、润滑脂，接连部分要用磨口玻璃。

【286】 二氧化铂〔platinum(Ⅳ) oxide〕 $PtO_2=227.09$

制法 将六氯络铂酸H_2PtCl_6和硝酸钠一起在500～550℃熔融，从生成物中将残存的硝酸盐用水溶解过滤分离则得二氧化铂粉末。或者将H_2PtCl_6和过量的2MNaOH煮沸、冷却后，将过量碱中和，则生成$H_2Pt(OH)_6$黄色沉淀。将此沉淀长时间加热时则从棕色变为黑色。这就是$PtO_2\cdot 3H_2O$。将此产品在干燥器中用硫酸干燥时，则得$PtO_2\cdot 2H_2O$。再将它在100℃加热则生成$PtO_2\cdot H_2O$。但再进一步脱水是非常困难的。

性质 二氧化铂以含有3水、2水、1水分子的形式存在，要得到无水物是困难的。它在铂的氧化物中虽是最稳定的，但是尽管如

此，在500℃以上仍分解为铂。不溶于酸，也不溶于王水。

【287】 **氧化亚铜**〔copper(Ⅰ) oxide〕 $Cu_2O=143.09$

制法1[258] 肼还原法

$$4Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Cu_2O + N_2 + 8CH_3COOH$$

向50毫升高浓乙酸铜水溶液添加3～5毫升20%肼水溶液，使二价铜离子还原。溶液最初变为绿色，发生氮气，放置时则沉淀出来黄色至橙黄色氧化亚铜。沉淀用水、乙醇和乙醚洗涤。因为过量肼可使氧化亚铜还原为金属铜，因此，肼用量不能过量。

制法2[259] 菲林溶液的葡萄糖还原合成法

将50克五水合硫酸铜和75克酒石酸钾钠分别溶解于200毫升冷水中，冷却后混合。在搅拌下向该混合液一点一点地添加75克氢氧化钠溶解于200毫升水的溶液，要小心地保持溶液温度，不使上升，溶液成为深蓝色。将这个二价铜盐溶液加热煮沸，添加10克葡萄糖溶解于100毫升水的溶液直至蓝色消失为止，析出红色氧化亚铜。然后将其放到1升冷水中混合，静置约15分钟后，舍去上层澄清液。再加水搅拌、倾析后，用布氏漏斗过滤，用15毫升水洗涤两次，接着用乙醇洗三次，在空气浴中干燥。

制法3[258] 金属铜的直接氧化法

用铂丝将金属铜板（5毫米×20毫米×10微米）吊在竖式管状电炉中，在含有1%（体积）氧气的氮气中，于1000℃加热24小时则得氧化亚铜。也还有将金属铜和氧化铜的当量混合物封闭于真空中，在1000℃加热5小时使其反应的方法。

性质 氧化亚铜为黄色至红色粉末。颜色的差异在于粒子的大小不同。属于立方晶系具有赤铜矿型结构。$a = 4.26$ Å。比重 6.04。熔点1232℃。在干燥空气中虽然稳定，但在湿空气中慢慢氧化，易于生成氧化铜，只能作为除氧剂应用。另外，用还原剂容易还原成为金属铜。不溶于水。与氨水溶液、浓氢卤酸形成络合物并溶解，很易溶解于碱性水溶液。

【288】 **氧化铜**〔copper(Ⅱ) oxide〕 $CuO=79.55$

制法1[260] 硝酸铜热分解法

电解铜用稀硝酸溶解在水浴上蒸干，然后在干燥器里要非常缓慢地从90℃加热到120℃。当生成松软的碱式盐（放置21小时）时，放入水中煮沸、过滤、干燥后，首先慢慢加热到400℃将大部分硝酸除去。接着粉碎后慢慢加热到850℃，保持1小时分解成为氧化铜。为了使反应完全，将试样再粉碎在约700℃加热1小时后，在干燥器中冷却。

制法2[261] 碳酸铜热分解法

将铜粉或铜线（13克）在通风橱内尽可能用少量硝酸（6M）使其完全溶解，用200毫升水稀释。如果溶液不透明就应过滤。取30克无水碳酸钠用300毫升水溶解，从中取250毫升和上述的硝酸铜溶液混合、煮沸生成黑色碱式盐使其沉降。固体沉降后舍去上层澄清液，移到2升冷水中，用倾析法充分洗涤、过滤、干燥。在蒸发皿中，在充分搅拌下用小火焰加热分解为氧化铜。当整个成为均一的黑色粉末时；就证明没有未分解的碳酸盐，停止加热冷却。判断有无未分解的碳酸盐时，取0.1克试样放入试管加5毫升水使其悬浮，煮沸排除空气之后加数滴盐酸（6M），观察是否有二氧化碳气泡发生。这个方法和制法1比较，由于热分解温度低，可以得到非常细小的粉末状产品。

性质 氧化铜为黑色，属于单斜晶系，为变形氯化钠型结构。比重6.32。在空气中加热，约在1050℃附近释放氧气还原为氧化亚铜。若在氢气或一氧化碳气流中，即使在250℃以下也很容易被还原为金属铜。虽不溶于水但可溶于酸。但是在高温合成的氧化铜只能溶解于加热的浓酸。和氨、氯化铵、氰化钾水溶液形成络合物而溶解。也可溶解于碱金属氢氧化物水溶液。

【289】 氢氧化铜〔copper(Ⅱ) hydroxide〕 $Cu(OH)_2=97.56$

在二价铜盐水溶液里添加适量的碱（氨除外），则析出浅蓝色凝胶状沉淀。但是这个方法在大多数情况下，由于碱式盐而被污染很难得到纯氢氧化铜。用下述方法可以制得纯品。

制法 将0.1M硫酸铜结晶$CuSO_4\cdot5H_2O$的水溶液在70℃边加热边加氨水，直至溶液出现深蓝色为止，接着在搅拌下将1M氢氧化钠水溶液慢慢地添加到当量。过滤沉淀用热水充分洗涤，在真空干燥器

中干燥。

性质 氢氧化铜通常是由0.2～2微米长的针状粒子组成的结晶质微细粉末。它的结构和$Cd(OH)_2$那样的CdI_2型氢氧化物不是同一类型，而和γ-FeO(OH)具有相同的结构。Cu^{2+}被6个O^{2-}包围形成八面体型，属于斜方晶系。a＝2.949，b＝10.59，c＝5.256Å。密度3.95克/厘米^3（x射线）。

【290】 氧化银〔silver(I) oxide〕 $Ag_2O=231.74$

氧化银在市场上有出售。

制法[262] $2AgNO_3 + 2NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$

将浓硝酸银水溶液和稀氢氧化钠水溶液混合，使黑色或棕色氧化银沉淀出来。沉淀用倾析法洗涤后，在不含二氧化碳的空气中，于85～88℃干燥。溶液的配制，沉淀的洗涤要用赶出二氧化碳的水，作为杂质含有少量二氧化碳和水分，要使这些完全除去是困难的[263]。

性质 氧化银为棕色或黑色粉末。结晶结构为Cu_2O型（a_0＝4.72Å）。不溶于水〔2.14×10^{-3}克/100克H_2O(20℃)〕[262]。碱式盐吸收二氧化碳，水溶液呈碱性。在200℃以上热分解，生成金属银和氧气[263]。受光作用也分解。

【291】 氧化高银 (silver oxide) $AgO=123.87$

制法1[264] $4Ag_2NO_3 + 2K_2S_2O_8 + 8NaOH \longrightarrow$

$$4AgO + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 + 4H_2O$$

向加热到约85℃的氢氧化钠水溶液（36克/500毫升）添加过硫酸钾（37.5克）悬浮液，再加饱和硝酸银水溶液（25.5克$AgNO_3$），在搅拌下于90℃保温15分钟左右，生成黑色沉淀。过滤后，用稀薄NaOH水溶液洗涤、风干。

制法2[265] $AgO + 2KOH + 2KMnO_4 \longrightarrow 2AgO + 2K_2MnO_4 + H_2O$

向氧化银或硝酸银和高锰酸钾的混合水溶液添加过量氢氧化钾生成黑色沉淀。沉淀用玻璃过滤器过滤，用冰冷水洗涤滤液直至无色为止。

性质 氧化高银在酸性溶液中分解放出氧气。固体AgO在100℃

以上分解为Ag和O_2，是强氧化剂，属于单斜晶系。$a_0=5.852$，$b_0=3.478$Å，$\beta=107°30'$，被认为是$Ag^{I}Ag^{III}O_2$。

【292】 三氧化二金〔gold(Ⅲ) oxide〕 $Au_2O_3=441.93$

制法[266] $2Au(OH)_3\longrightarrow Au_2O_3+3H_2O$

将氢氧化金$Au(OH)_3$在140～150℃加热至恒重则得Au_2O_3。为了使Au_2O_3完全不含氧化氮，可以用金属金作起始原料，首先将金用王水溶解，追加5次盐酸加热蒸发，把硝酸全部赶出去。再加稍过量的碳酸钠水溶液直至石蕊试纸变为浅蓝色即得到沉淀。将这种沉淀用水洗涤数次，离心分离，14天内连续进行电渗析。将它干燥，在140～150℃像上述那样进行脱水。

性质 三氧化二金为黑色或黑褐色粉末。在110℃开始释放氧气。在160℃生成氧化亚金，在250℃则完全失氧变为金属金。受日光作用慢慢分解。不溶于水，可溶于盐酸、浓硝酸及氰化钠水溶液。

【293】 氢氧化金〔gold(Ⅲ) hydroxiae〕 $Au(OH)_3=247.99$

制法[267] $2KAuCl_4+3Na_2CO_3+3H_2O\longrightarrow 2Au(OH)_3+6NaCl+2KCl+3CO_2$

$Au(OH)_3$的制法是将四氯络金酸钾$KAuCl_4$水溶液和过量碳酸钠一起在水浴上长时间加热，将生成的沉淀用玻璃过滤器过滤分离，充分洗涤，接着浸于温稀硫酸中，反复抽吸和水洗直至确证滤液没有硫酸根为止，于室温下在浓硫酸上进行干燥。

此外还有：从$AuCl_3$溶液用$MgCO_3$沉淀的方法[268]；将金和过氧化钠共熔，生成的金酸钠用稀硫酸分解的方法[269]：或者金在0.5M硫酸中阳极氧化的方法[270]等方法。

性质 氢氧化金为茶色粉末。虽不溶于水，但可溶于浓酸和氢氧化钾热水溶液。如在真空中于P_2O_5上干燥，在室温下慢慢地、在100℃快速脱水向AuO(OH) 变化。这时，颜色由红黄色变为黄棕色。加热到140～150℃时，则急激脱水变为Au_2O_3。

【294】 氧化锌〔zinc(Ⅱ) oxide〕 $ZnO=81.38$

氧化锌也叫作锌华或锌白。试剂氧化锌含量在99.0%以上，作为杂质含有镉、铅等。在工业上是把锌在空气中燃烧制造氧化锌，产品

的纯度大体上和试剂相同。

制法 为了除去硝酸锌水溶液中的杂质，添加锌粉，用二硫代氨基甲酸二乙酯-氯仿抽提等方法进行提纯处理。用这种处理，生成锌沉淀时，用稀硝酸溶解，接着添加氨水和碳酸铵水溶液，使之生成碳酸锌沉淀。将沉淀过滤、洗涤后在105℃干燥，在600℃进行热分解则得高纯氧化锌。此外，将氯化锌水溶液在pH＝5～6的条件下，用二硫代氨基甲酸二乙酯-氯仿溶液为溶媒进行抽提，分离除去砷等杂质之后，用氨水中和，将沉淀在600℃煅烧也可制得氧化锌[271]。要制取微粒状催化性能好的ZnO可按下述方法制造：将307克提纯硫酸锌结晶用270毫升水溶解，加热到60℃。将此溶液在搅拌下徐徐加入到含有130克碳酸钠的500毫升水并加热到60℃的溶液里。这时pH保持在8.5～9.0，生成碳酸锌沉淀。沉淀洗涤到没有SO_4^{2-}为止，在110℃干燥。将此在600℃煅烧则得到小颗粒ZnO。此外，碱式碳酸锌在400℃以上进行热分解可得多孔质氧化锌[272]；草酸锌无水合物在450℃进行处理可以得到活性非常好的ZnO[273]。

性质 氧化锌有无定形，比重为5.47和六方晶系结晶，比重为5.78，两者在空气中都有吸收湿气和二氧化碳的性质。ZnO的溶解度由于制法不同而多少有些差异，几乎不溶于水。但易溶于稀酸和铵盐水溶液。

【295】 氢氧化锌 (zinc hydrate) $Zn(OH)_2=99.39$

氢氧化锌除有非晶型外，还有α、β、γ、δ及ε五种形态。一般在二价锌盐水溶液里添加碱得到的白色沉淀，根据起始原料、盐浓度、pH值、温度等条件的不同可以生成上述各种不同形态，是不固定的。在这些形态中只有ε-$Zn(OH)_2$在39℃以下是稳定相。在39℃以上的ZnO—H_2O体系中ZnO是稳定相。总之，除ε-相外，所有的$Zn(OH)_2$全是不稳定相，但向稳定相的变态速度一般比较缓慢。

制法Ⅰ 将160克ZnO和320毫升水一起装入带有回流冷却器的烧瓶里，加600克NaOH煮沸溶解，加入300毫升水，冷却到60℃过滤。将滤液用10倍体积的水稀释，放置2～3周则析出290～350克ε-$Zn(OH)_2$。然后用冷水和温水交替洗涤，在室温下干燥。

制法2[274][275] 将约10克硫酸锌（市售品七水合物$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）溶解于100毫升水中，按克分子比滴加两倍量的氨水，则生成氢氧化锌粗沉淀，移到抽吸漏斗上，用水充分洗涤直至没有硫酸离子反应为止。在沉淀仍保持湿状态时，滴加浓氨水，使氢氧化锌形成氨锌络合离子而溶解。在这里使用的浓氨水量限制在必需最低量。将装有含溶出的络合离子溶液的烧杯和装有硫酸的烧杯一起放到大型干燥器或玻璃钟罩式大型密闭容器中，放置1～2周，则析出被叫作ε-相的稳定氢氧化锌结晶。

$$ZnSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$$

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \xrightarrow[-4NH_3]{H_2SO_4} Zn(OH)_2\downarrow$$

性质 氢氧化锌为无色结晶，属于斜方晶系。a＝5.170，b＝8.547，c＝4.930 Å，$P2_12_12_1$，$Z=4$[275]。

【296】 氧化镉 (cadmium oxide) $CdO=128.41$

根据CdO的制造条件不同而显示出各种不同的颜色，从浅棕色到黄棕色、黑褐色等。尤其是可以将气态CdO冷却凝固可以得到夹带蓝色的黑色CdO结晶。市售品试剂CdO纯度在95%左右，铁、铅等是主要的杂质。

制法 最初为了除去试剂硝酸镉中杂质，要用有机溶媒抽提和离子交换等方法进行提纯处理。用铜铁灵-氯仿在pH＝4时，进行有机溶媒抽提，可以除去Pb、Zn、Cu等杂质。向这样提纯的硝酸镉水溶液徐徐添加2M碳酸铵水溶液，生成碳酸镉沉淀。将沉淀洗涤、过滤、干燥后，在500℃加热3小时，则引起碳酸镉的热分解生成CdO。为了进一步除去CdO中的钙、镁、硅等杂质，于室温下在0.01M硝酸中浸渍24小时后，进行过滤、洗涤，再在550℃煅烧3小时，则得高纯CdO。硝酸镉在510℃前后直接热分解虽也可以得到，但同用碳酸镉的比较，褐色稍淡一些。此外，草酸镉[276]、氢氧化镉[277]的加热分解也可以得到CdO。还有用电解法制得的高纯镉，由于沸点为766℃是非常低的，所以可在600～700℃加热气化，用空气使其氧化燃烧也

可制得氧化镉。这时受加热温度和氧化条件的影响使CdO具有不同的颜色。因此必须在一定的加热氧化条件下进行。

性质 无定形氧化镉的比重为6.95。结晶形氧化镉属于立方晶系，比重8.15。将其加热，大约在700℃升华，在900℃分解。虽难溶于水和碱溶液，但易溶于酸和铵盐类水溶液。

【297】 氢氧化镉 (cadmium hydroxide) $Cd(OH)_2=146.43$

制法 向镉盐溶液加碱金属盐时，则析出氢氧化镉的白色结晶型沉淀，据报导不生成非晶型沉淀。因为刚刚析出的含有稍过量的水，所以要等到熟化再离心分离，洗涤过滤后干燥。要制造高纯产品，可以向硝酸镉水溶液添加稍过量氢氧化钠水溶液。还有，由于沉淀析出速度不同使析出粒子的大小和形状也有差异。快速沉淀为不规则的板状，在温和的条件下则为圆锥形。一般在1微米以下，大多数为0.4微米左右的微粒。

性质 氢氧化镉和$Mg(OH)_2$和$Fe(OH)_2$等一系列二价金属氧化物一样，是CdI_2型层状结构。属于六方晶系，P3m1，$a=3.496$，$c=4.702$Å，$Z=1$。六方晶系$Cd(OH)_2$有时为β-型。另外，据报道[278]，有α-型和γ-型。α-$Cd(OH)_2$是在葡萄糖存在下硝酸镉的水解产物，具有双层结构。另外，γ-$Cd(OH)_2$是烷基镉的水解产物，属于单斜晶系。$a=5.67$，$b=10.25$，$c=3.41$，$\alpha=\gamma=90$℃，$\beta=91°4$[279]。

【298】 氧化汞〔mercury(Ⅱ) oxide〕 $HgO=216.59$

氧化汞有黄色与红色两种。颜色的不同是由于粒度不同引起的。黄色氧化汞粒度在2微米以下，红色氧化汞多数为10～20微米，通过粉碎可以转化为黄色氧化汞。黄色和红色的试剂氧化汞，纯度都大于99.5%。

制法1 黄色氧化汞

用5%氯化钠水溶液配制按重量%计大约溶解20%氯化汞的水溶液，在室温下，在不断搅拌下，徐徐添加过量的氢氧化钠水溶液，则生成黄色沉淀。将沉淀用倾析法反复洗涤几次之后，用真空过滤器，充分洗涤直至没有氯化物离子为止。过滤后，沉淀必须在暗处自然干

燥。另外，从硝酸汞开始，用同样方法也可以制得黄色氧化汞。但在这种情况下，由于硝酸汞的溶解度很大，就没有必要使用氯化钠水溶液。

制法2 红色氧化汞

红色氧化汞大体上用和黄色氧化汞同样的方法制造。这时，碱用碳酸钠，浓度为0.1～0.3M，溶液温度保持在80～120℃，慢慢添加二价汞盐溶液。此外，将精制汞用稀硝酸溶解，作成硝酸亚汞的纯结晶，将其热分解也可以得到。即将硝酸亚汞加热时，在大约70℃熔融，在200～230℃脱结晶水，从270℃附近开始热分解生成黄色氧化汞。再加热到300℃以上就变为红色。

$$Hg_2(NO_3)_2 \longrightarrow 2HgO + 2NO_2$$

性质 氧化汞存在两种结晶，分别属于六方晶系和单斜晶系。单斜晶系结晶是稳定的。比重为11.1。加热到400℃以上时，发生热分解产生汞蒸气[280]。对水的溶解度非常小，在25℃约为2.55×10^{-4}M[281]，但对酸极易溶解，对于像乙酸那样弱酸也很容易溶解。

3.4 金属氧化物Ⅲ

【299】 氧化钛钡〔barium titanium(Ⅳ) oxide〕 $BaTiO_3=233.23$

氧化钛钡在结构上是复合氧化物，一般称为钛酸钡（barium titanate），但这是一种错误的叫法。

制法[282] $BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2$

将23.6克（0.1克分子）碳酸钡和9.6克（0.12克分子）二氧化钛装入50毫升铂坩埚里，用66克无水氟化钾盖好，开始时不盖盖慢慢加热使埚内物料熔化，接着把盖盖严将混合物加热到1160℃，保温12小时之后，以1小时25℃的降温速率使坩埚冷却到900℃，加入助熔剂，然后慢慢冷却到常温，将坩埚内物料浸于热水取出。

性质 按上述方法制得的氧化钛钡是正方晶系结晶。a＝3.992，c＝4.036Å。介电性强。用碱熔化不分解，不受热的稀硝酸侵蚀。

【300】 氧化钴铝 〔alumium cobalt(Ⅱ) oxide〕 $Al_2CoO_4=176.89$

氧化钴铝俗称铝酸钴，也叫作钴蓝。

制法[283] 按化学计算量配制氧化钴和氧化铝的混合物，再按其重量混加1.5倍的KCl。将这混合物装入瓷制坩埚加热到1100℃。将熔融物冷却、粉碎，用沸水洗涤直至没有Cl^-为止。在干燥器中于60℃干燥。

性质 氧化钴铝为深蓝色立方晶系结晶。熔点1700～1800℃。比重4.37（18℃）。不溶于水、无机酸和碱水溶液。

【301】 氧化镁铁〔iron(Ⅲ) magnesium oxide〕 $Fe_2MgO_4=200.00$

通常称为铁酸镁，是尖晶石型铁酸盐之一。用同样方法也可以制成$Fe_2M^{II}O_4$（M^{II}=Mn、Co、Ni、Zn）。

制法[284] $Fe_2Mg(C_2O_4)_3\cdot 6H_2O + 2O_2 \longrightarrow Fe_2MgO_4 + 6H_2O + 6CO_2$

首先准备一个1升硬质玻璃制沃尔夫（Woulfe）三颈瓶，用它配制草酸盐混合物。一个颈口装回流冷却器，另一个颈口接气体导管，剩下一个装上分液漏斗。将带有聚四氟乙烯套的磁力搅拌棒装入瓶内，放在装有磁力搅拌器的烧杯上部。称量铁粉（0.0800摩尔）和乙酸镁（0.0400摩尔）装入瓶内，加400毫升乙酸水溶液（1:1）。通过气体导管向瓶里通氮气，从冷却器将空气排除于瓶外。混合物要连续搅拌，要相当快回转搅拌棒，但以不粘附铁粉为度。使温度徐徐上升到达沸点时，铁完全溶解。准备好以100毫升水溶解15.6克草酸$H_2C_2O_4\cdot H_2O$(0.124摩尔，稍过量）的溶液，装到分液漏斗，在搅拌下慢慢地添加到沸腾着的乙酸盐溶液中。用少量沸水将附着于分液漏斗上溶液冲洗到瓶中。生成黄色结晶质沉淀。原封不动地熟化10分钟，接着冷却。在这些操作中要经常流通着惰性气体。沉淀用玻璃过滤器分离、水洗、用丙酮干燥。将这样草酸盐放到小型马弗炉等部分敞开的装置里，让空气自由地流通，慢慢地加热使温度上升到600℃，生成的橙色粉末非常细小，结晶性能不太好，还得将它装入铂制或石英制的盘里，加热到1100～1200℃。这时加热要避免降到1000℃以下，因为这样要分为两相。再过几小时，从炉中取出，急冷到常温。

性质 氧化镁铁为黑色立方晶系结晶。熔点1750±25℃，比重为4.44～4.60。强磁性，磁性临界温度为713K。不溶于水。

【302】 氧化钇铁〔iron(Ⅲ)yttrium(Ⅲ) oxide〕 $Fe_5Y_3O_{12}=737.95$

氧化钇铁是石榴石型铁酸盐之一，也叫作钇铁石榴石（YIG)。

制法1[285][286] 将2.62克Y_2O_3（纯度99.99%以上)、40克Fe_2O_3(99.9%）和45克PbO充分混合，装入容积为50毫升的铂坩埚中，用Silconit电阻炉加热。首先迅速升温到810℃，再用2小时使温度上升到870℃。在这期间PbO被液化。在870℃保温2小时，接着用2小时升温到1350℃保温10小时。Y_2O_3和Fe_2O_3则完全熔化。然后将炉温降到1290℃，用1小时降到1260℃。从1260℃用1小时降到1245℃。从1245℃用1小时降到1240℃。以后以每小时降低1度的速度进行冷却。到达950℃时，将坩埚倾斜，尽可能地使PbO流出，抑制YIG和PbO之间的反应，以后可以急冷。温度控制系统准确度为0.01%，另外，铂坩埚有穿孔的危险，因此要尽可能用厚壁坩埚。

制法2[287] 在带有温度分布带的管式炉中进行如下反应：

$$3YCl_3(\text{气相}) + 5FeCl_3(\text{气相}) + 12H_2O(\text{气相}) \longrightarrow Y_3Fe_5O_{12} + 24HCl(\text{气相})$$

用如图3-18所示管式炉，将$FeCl_3$(330℃）和YCl_3(1050℃）分别在各自温度下加热使其蒸发，用水蒸汽和氧气进行水解的同时，析出结晶。

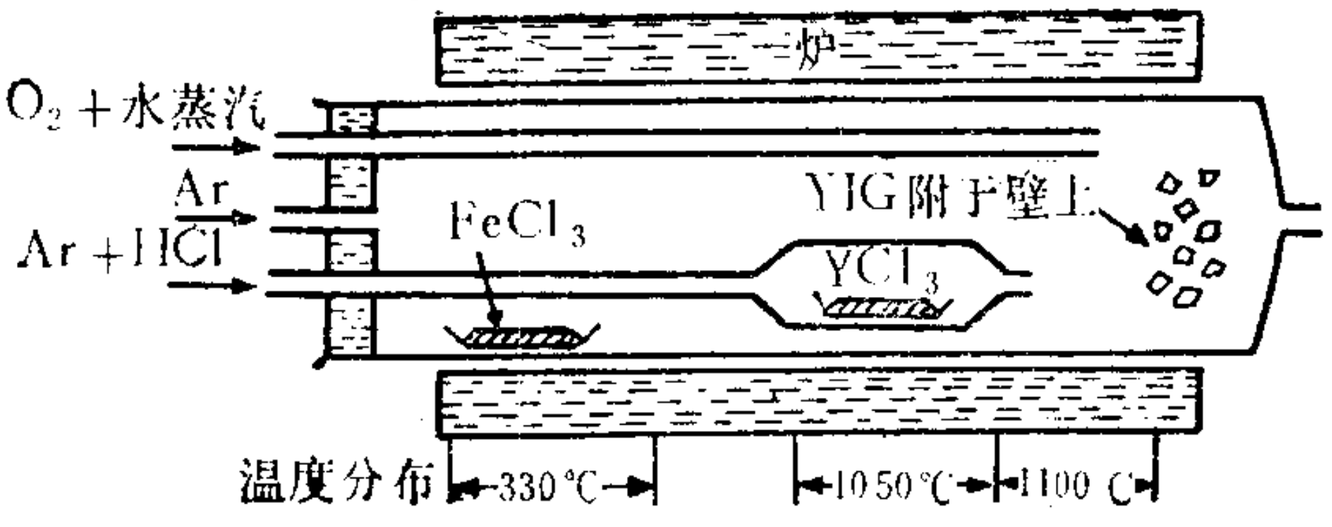


图 3-18 YIG的气相成长

性质 氧化钇铁属于立方晶系，On—Ia3d($a_0=12.376$ Å)，比重5.17。居里点为553K。

【303】 铁氧体（ferrite)

各种金属氧化物和三氧化二铁的复合氧化物俗称铁氧体，也叫作铁酸盐。大多数作为强磁性材料使用，在工业上也大量生产。其中作为

磁性材料用的有尖晶石型$M^{II}Fe_2O_4$、氧化铅铁淦氧磁铁型$M^{II}Fe_{12}O_{19}$、石榴石型$M^{III}_3Fe_5O_{12}$、钙钛石型$M^{III}FeO_3$等各种铁氧体。一般是将作为组成金属的氧化物或者碳酸盐、草酸盐等和三氧化二铁混合，在高温下加热使其反应而制成的。这些固体之间的反应现象是相当复杂的，合成经常受到经验因素的影响，而且已经发表了具有各种特征的合成方法。合成方法也具有多样性，因此很难归纳。请参阅有关合成的解释性书刊[288]。

【304】~【311】 “类青铜”化合物 (bronze)

这里列举的产品虽然叫作类青铜但不是合金那类青铜，而是指在高氧化值过渡金属氧化物中，渗有碱金属或其他金属原子，但不是按照化学计算比例的化合物，所谓非定比化合物，外观显示金属那样的青铜光泽，而且具有导电性等。就是这样一类具有相当特殊性质的化合物的通称。这对于过去具有代表性的化合物——金黄色Na_xWO_3来说，由于和青铜相似，Phillipp等[289]称它为钨青铜。这是个开始。从那以后制成许多种这一类化合物，不论那一种都叫作钨青铜，进而制成同类的钼及其他化合物，包括这些在内也都叫作类青铜直至今日。因此，在这里把它们归纳起来也通称类青铜。

通常，将起始原料六价钨化合物熔化，在保持高温的条件下，用某些方法还原制成钨青铜，冷却到常温，再将熔块中不需要组分（未反应的原料等）分离除去即成。经常使用的起始原料是：(1) 三氧化钨和钨酸盐；(2) 三氧化钨和碳酸盐；(3) 三氧化钨和卤化物等。需要的钨酸盐，如果一般市场不出售或不易合成时，用（2）的碳酸盐方便，而且多半取得好的结果。可以选用熔点低的物质。另外，也有采用（a）金属钨，（b）电解还原等还原法的。（a）法是将金属钨粉和起始原料充分混合磨碎，装到适当材质（如果是石英制，使用范围就广）的盘、坩埚里，在石英管（根据同样理由）中，保持在800~1200℃（根据起始原料的熔点而变）加热几小时。反应可在真空中进行，也可在惰性气体（氮气、氩气）中进行。反应完了后慢慢冷却到常温（这个速度对制得的结晶大小有影响），对钨青铜以外的未反应物质等组分分别采用适宜的方法分离除去。

这个方法应该注意的是未反应的钨混杂在结晶里的情况很多，根据 Brimm 等[290]的x射线衍射表明确有这种杂质存在，但是分离不出去。在化学上金属钨和氢氧化钾水溶液煮沸，虽可变为可溶性的组分，但在实际上是很困难的，因此要用化学的方法从结晶中分离某种成分几乎是不可能的。这个方法使用的电炉最好是能使物料大面积扩散的卧式炉，但这时电炉内物料部分的温度必须均匀。即温度梯度要达到完全可以忽视的程度。例如，一般用3～4千瓦、加热部分为30～40厘米的卧式电炉，大体上在中心附近10厘米周围的温度可以认为是均匀的。这个方法和下述方法比较，有简便易行的优点。简单地说，只要有电炉和真空泵就行，电炉也可以是简易的，只要和发热元件连接，就能充分发挥作用。

（b）法是将起始原料的混合粉末摊铺在瓷或石英等（不应是电的良导体）制成的坩埚里，在高温加热前首先除去水分，完全熔化后在700～900℃进行电解还原。这个温度原则上保持熔融状态就行，这样就可以比（a）的温度还低，这在操作上是有利的。使用金属钨、铂等作电极、在阴极获得生成物。因为是高温，不宜用石墨。合成完毕冷却到常温的速度和（a）不同，对生成物没有影响。熔块的处理和（a）相同。

以上是一般的介绍，并不是有了规定的方法。关于特定的结晶结构，有从兴趣出发的方法，也有施以超高压的合成试验的实例[291]，这里归纳的是普通实验室使用的例子。

a【304】 钠钨青铜 (sodium tungsten bronze)　Na_xWO_3

制法1　按表3-4的摩尔比称取钨细微粉末W、钨酸钠Na_2WO_3（无色结晶，市售品也有一水合物）、三氧化钨WO_3（黄绿色，市售品多半是H_2WO_4）充分研磨混合。如果能够使用带有大约40厘米加热部分的卧式电炉时，将混合物在石英盘（长5～10厘米）里摊开，装到内径3厘米、长30厘米左右石英管内，边抽真空（不需要严密的高真空）边加热至熔融，在950±10℃保持几小时。为了除去原料中水分，最初在约100℃保持30～40分钟，然后进行高温处理。反应完了时，以每分钟1.5℃左右的速度使温度下降到大约500℃左右，然后

冷却到常温。当 $x>0.6$时，可以得到一棱为 3 毫米左右的立方晶型。原料的绝对量少时只能得到小的结晶。还有，从高温直接放置冷却时则成为粉末。从石英管将盘取出，按通常熔块处理的同样要点，除去热水可溶物，用热的稀硝酸氧化低氧化值钨化合物，使其溶解于热的稀氢氧化钾水溶液，除去之后剩下的是Na_xWO_3。因为比重 大，采用倾析法等操作方法是非常容易的。

当合成 x 值大于约0.7的 Na_xWO_3时，石英管内壁及盘丧失透明变脆，引起石英的寿命缩短。

表 3-4　用制法1的方法合成的钠钨青铜的颜色和形状

$Na_2WO_4:WO_3:W$（摩尔比）	结晶的颜色和形状	x
3：　1：　1	金黄色，金属光泽，立方晶型	
3：　2：　1	橙黄色，金属光泽，立方晶型	0.76
	橙　色，金属光泽，立方晶型	0.62
	红　色，金属光泽，立方晶型	0.56
3：　3：　1	红　色，粉状	
3：　5：　1	红紫色，粉状	
3：　7：　1	紫　色，粉状	
3：　10：　1	蓝　色，针状晶型	
3：　15：　1	深蓝色，针状晶型	

制法2　按表3-5所示摩尔比称量原料无水碳酸钠 Na_2CO_3 和三 氧化钨WO_3，用乳钵充分研磨混合，装入坩埚放在电炉 内。在 这 里 使用的电炉，在后部连续进行电解的操作上，加热试样部分要横位不要细长较为妥当。和制法 1 一样，首先将原料在 100℃前后干燥之 后，加热到完全熔融（熔融液为深黄色）。两电极都使用直径为 2 毫 米 的钨棒❶，电解槽浸于熔融液中是很简便的，坩埚附近在保持 在 800±15℃的条件下，两电极间通直流 6 伏进行电解还原。在阴极周围形成钠钨青铜结晶并逐渐成长。因为比重大，结晶也变大，脱离电极积存于坩埚底部。然而，由于是电的良导体，在电解过程中如果不同时考虑分离生成的结晶的话，流过的电流就会变为无效的。电解几小时之

❶ 因为电极溶解于熔液，所以制成钨棒。

表 3-5　电解还原法合成的钠钨青铜

Na_2CO_3：WO_3（摩尔比）	颜　色	化学分析法的 x	x射线衍射法粉末的晶格常数 a / Å	x
1：1.25	金黄		3.8542	0.85
1：1.35	橙黄		3.8458	0.75
1：1.5	橙红	0.69	3.8410	0.69
1：1.75	红色	0.64	3.8362	0.63
1：2	红紫	0.61	3.8331	0.59
1：2.25	紫红	0.44	3.8173	0.40
1：2.5	蓝紫	0.31		
1：3	蓝色	0.25		

后，就可以得到一棱为数毫米的立方晶型。反应完了后放置冷却，取出Na_xWO_3结晶。据报道，也有在惰性气氛（氮气、氩气流）中进行的例子，但这种合成不一定有必要，因为在空气中合成并没有什么困难。

这个方法尤其是对于合成x值大的Na_xWO_3有利。但也有问题，将温度、电解过程等固定在一定条件下反复的重现性虽然相当多，但最好是能对每个试样都进行分析，测定其x值。如果取两位有效数字，允许误差在±0.05左右的话，就能够从结晶的外观颜色判断x值。

性质　钠钨青铜在化学上非常稳定。就是用通常的酸、碱煮沸也没有变化，用氢氟酸煮沸仍然无变化。用王水煮沸变为灰色而溶解。浸水大约1个月，或在空气中放置1年左右，$Na_{0.85}WO_3$结晶表面的金黄色金属光泽消失变为灰棕色，用稀氢氧化钾水溶液洗涤时，可以恢复到原来的金属光泽[292]。迄今为止，虽然已经知道许多种钨青铜，但其中，尤其是钠钨青铜容易合成，x的范围最宽，而且可以制成和x值相对应的表3-5和表3-6所列的各种颜色的结晶。结晶结构，当0.26＜x＜0.93时，为立方晶系钙钛石型结构，晶格常数以x的一次式（后述）表示[293][294]。当0.28＜x＜0.38时，a＝12.1，c＝3.75 Å[295]。当x＝0.10时，a＝5.25，c＝3.90 Å[296]，属于正方晶系。还有蓝色六方晶系和单斜晶系[297]的结晶。将金黄色钠钨青铜

单晶加热到～450℃时，经过红色、紫红色变为蓝色，冷却的同时又复原。当温度更高时则变为灰棕色，见不到可逆的受热变色性质。当 $x=0.6\sim0.85$时，密度则为 x 的一次式，7.23～7.29克/厘米^3（室温）。

因为没有直接可溶的溶媒，分析时探讨过各种各样的方法[298][299]。为使钠钨青铜变为可溶性，进行熔融。即将试样作成微粉和尽量少的碳酸钾和硝酸钾按重量比 1:3 的混合物混合，在镍坩埚中进行熔化。从详细的全分析看，W:O 可以看作 1:3.00[300]，以此进行W和Na的分析。W 用硝酸氧化生成六价W，用辛可宁使其沉淀，过滤分离以WO_3计进行重量分析。因为 Na 含有几十倍的为熔化而加入的钾，所以有必要考虑采用不受K^+妨碍的方法，或者单独把 K^+除去，首先用阳离子交换树脂将 K^+的比例减少到大体相同的浓度之后，作成九乙酸三双氧铀钠镁$MgNa(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot6.5H_2O$进行重量分析，就是方法之一。这个方法也能够确定立方晶系以外的 Na_xWO^3 的 x 值。另一方面，立方晶系 Na_xWO_3（金黄色至紫红色）结晶在 x 值和晶格常数 a（单位：Å）之间成立的经验式为：$a=0.0819x+3.7846$。用这个式子可以简单地求出 x 值。和化学分析比较，没有破坏性，试样用量少。如果需要更精确的 x 值时，有必要和合成法一起进行充分的研究。

b[305] 钾钨青铜（potassium tungsten bronze）K_xWO_3

制法1　碳酸钾K_2CO_3、三氧化钨WO_3、钨粉W按摩尔比3:5:1混合，在镍坩埚中使其完全熔化（～900℃）之后，慢慢冷却到常温。100克原料可得30～35克紫红色柱状结晶 $K_{0.45}WO_3$。从熔块制取目的物的方法和钠钨青铜是相同的。

制法2[301]　K_2CO_3和 WO_3 按摩尔比1:2～1:4（制造$K_{0.41}WO_3$～$K_{0.25}WO_3$）混合研磨、熔化之后在950±15℃进行电解还原。因为 K_2CO_3 的熔点比 Na_2CO_3 高，所以不得不在高温下反应，因此操作是艰难的。100克原料电解几个小时才得到大约20克K_xWO_3。

性质　除了超高压合成的立方晶系钙钛石型结构的$K_{0.9}WO_3$是黄色的以外，还有：$0.40<x<0.57$为紫红色正方晶系[302][303]，$0.27<$

$x < 0.31$为蓝色六方晶系[304][305]。化学稳定性和钠钨青铜相同。

按下述方法进行分析：无水碳酸钠和硝酸钠按重量比 1:3 混合物使其熔化变为可溶性。用四苯基硼酸钠使钾形成$KB(C_6H_5)_4$，使其沉淀，进行重量分析。再从其滤液，用稀盐酸、稀硝酸、辛可宁使钨沉淀、灰化之后作为WO_3称量。

c【306】 钾钠钨青铜 (potassium sodium tungsten bronze) $K_xNa_yWO_3$〔$0<(x+y)<1$〕

制法 钾钠钨青铜可以看作是钠钨青铜的一部分被钾取代的产物。可以按同样要点合成。将起始原料——Na_2CO_3、K_2CO_3、WO_3 的粉末混合物在长形坩埚中熔化，在800±15℃电解几小时使其还原。

性质 钾钠钨青铜结晶的颜色和x、y的关系，不仅与（x+y）有关，而且与x:y的比值也有关系[306]，因此它比Na_xWO_3、K_xWO_3复杂。侧面为红紫至蓝紫色，断面则为蓝色四角柱状正方晶系结晶。密度为7.15克/厘米^3（常温）。和正方晶系Na_xWO_3相同。

因为还没有像Na_xWO_3那样简便地确定x的方法，必须根据目的要求选择分析方法。举一例：将$NaNO_3$和Na_2CO_3的混合物与微粉状试样混合熔化成为可溶性。钾作成四苯基硼酸钾$KB(C_6H_5)_4$，钨以WO_3计进行重量分析，W:O按1:3计，总量中剩余部分则为钠。

d【307】 铜钨青铜 (copper tungsten bronze) Cu_xWO_3

银钨青铜 (silver tungsten bronze) Ag_xWO_3

制法 $$\frac{x}{2}M_2WO_4(s)+\frac{3-2x}{3}WO_3(s)+\frac{x}{6}W(s)\longrightarrow M_xWO_3(s)$$

将钨酸盐M_2WO_4(M是Cu或Ag)，WO_3、金属钨研成粉末，充分混合加热，经过固相反应则得生成物。

性质 铜钨青铜（$0.26\leqq x<0.77$）[307]在钨青铜中是珍贵的品种，属于斜方晶系。$x=0.26$时，$a=5.85$，$b=6.65$，$c=4.88$ Å。$x=0.77$时，则为三斜晶系。

银钨青铜 $Ag_{0.01}WO_3$[308]为斜方晶系。$a=7.35$，$b=3.73$，$c=3.85$ Å。

通常，钨青铜是电的良导体，而$Cu_{0.094}WO_3$和$Ag_{0.01}WO_3$则为半导体。在25℃时的电阻率分别为2.0×10^{-2}[309]欧姆·厘米和7.2×10^{-2}欧姆·厘米。

e[308] 稀土元素的钨青铜 M_xWO_3

制法1 将按适当摩尔比混合的稀土元素氧化物、WO_3、W的混合物磨碎装入二氧化硅容器真空封闭，至少在1050℃加热100小时。为了确保均匀性，将生成物研成粉末再加热。

制法2 例如，将三氧化二铥Tm_2O_3和WO_3的熔融混合物在1250℃电解还原。用Al_2O_3坩埚，Pt电极，在阴极电流密度为0.15～0.20安培/厘米^{2}的条件下进行20小时电解。其他元素的场合也是相同的，可以得到长为2毫米左右的单晶。

性质 稀土元素钨青铜属于立方晶系。$M_{0.1}WO_3$的晶格常数a由于稀土元素不同在3.828～3.788 Å。密度7.28～7.62克/厘米^3。都是顺磁性，蓝紫色，盐酸不能侵蚀。La_xWO_3 ($x=0.08\sim0.19$)为立方晶系，晶格常数根据x在3.829～3.845 Å变化。$x<0.08$时，也出现正方晶系，$x=0.02$时，只能成为正方晶系。$a=7.52$，$c=3.89$ Å。Y_xWO_3也是立方晶系。$x=0.15$时为3.815 Å。$x=0.09$时则变为3.800 Å。

f[309] 钠钼青铜 (sodium molybdenum bronze) Na_xMoO_3

制法1[310]
$$xM_2MoO_4+\frac{6-4x}{3}MoO_3+\frac{x}{3}Mo\longrightarrow 2M_xMoO_3$$

将钼酸钠$Na_2MoO_4\cdot2H_2O$，MO_3，金属钼粉末按$x=0.4\sim1.0$那样计算混合研碎。要正好能够装到铂圆筒形容器(体积0.14厘米^3)里，以6.2吨/厘米^{2}压力压片，在500～1000℃，3～16小时，施加60～65千巴压力后放冷。在20千巴，700℃生成的掺杂有MoO_2，在3千巴只能生成MoO_2。

制法2[311] 将$3MoO_3:Na_2MoO_4$，$4MoO_3:Na_2MoO_4$的混合物在550℃进行电解还原，则得到从$Na_{0.93}Mo_{5.9}O_{17}$到$Na_{0.87}Mo_{5.95}O_{17}$范围的六方晶系钠钼青铜。

分析时，用王水将试样分解，用火焰分析测定钠，用分光光度法

测定钼。

性质 x＝0.90～0.97时，钠钼青铜为鲜红色结晶（一边长为1～2毫米），是立方晶系钙钛石型结构，晶格常数为3.847～3.853 Å。虽然也可以得到单斜晶系蓝黑色钠钼青铜（a＝7.76，b＝15.03，c＝5.05 Å，β＝130.9°）但得量不高，要单独分离纯粹的是有困难的。和钨青铜比，化学稳定性非常不好，加热的浓盐酸、硫酸、磷酸可以慢慢侵蚀它，稀硝酸可使其迅速分解。如在空气中放置两、三星期，表面则被MoO_2覆盖。打算长期保存时，要用温水进行超声波洗涤。但是根据x射线衍射测定表明还残存有MoO_2。根据用单晶测定的电阻表明：立方晶系的Na_xMoO_3和Na_xWO_3一样，导电率大，显示金属型属性[312]。

g【310】 钠钒青铜 (sodium vanadium bronze)　$Na_xV_2O_5$

制法1　$Na_2CO_3 + 6V_2O_5 \longrightarrow 6Na_{0.33}V_2O_5 + CO_2 + 0.5O_2$

将五氧化二钒和碳酸钠的混合物装入铂容器，在氩气流中于800 °C加热数日后冷却，即得钠钒青铜。

制法2　用V_2O_5和Na_2O作原料加热熔融。

性质　钠钒青铜既有吸氧性质又有释氧性能[313]，合成时，也可从冷却中的固体引起释放氧气。因此合成反应变为复杂，要制造测定电导率用单晶的试样是非常困难的[314]。x在0.15～0.33范围内。钠钒青铜具有以V_2O_5的三方双锥为基础的层状结构，Na^+占据的空隙在结晶中成隧道状排列着。

h【311】 钠铂青铜 (sodium platinum bronze)　$Na_xPt_3O_4$

制法　将氯铂酸钠和碳酸钠的混合物加热熔融即可制得钠铂青铜。

性质　关于钠铂青铜结晶的结构，据报道[315]是在Pt_3O_4的立方主晶格中心，Na^+随着x而异的新型钠铂青铜，是电的良导体，耐强酸性也非常好。

参 考 文 献

〔1〕 C. J. Schack, C. B. Lindahl, Inorg, Nucl. Chem. Lett., 3, 387(1967); C. A., 68, 45842W(1968).

〔2〕 "Inorg. Synth. ", Vol. V, p. 156.
〔3〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2, Aufl., S. 275.
〔4〕 C. J. Schack, D. Pilipovich, Inorg. Chem., 9,1387(1970).
〔5〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem", 2.Aufl., S. 277.
〔6〕 C. F. Goodeve, F. D. Richardson, J. Chem. Soc., 1937,294,
〔7〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2.Aufl., S, 278.
〔8〕 "Gmelins Handbuch, Cl Erg. (B)", S. 352.
〔9〕 畑哲雄，浅野健，东北大非水研报，9,79(1960).
〔10〕 D. Murakami, N. Toku a, Bull. Chem. Soc. Jpn., 31,431(1958).
〔11〕 G. Jander, "Die Chemie in wässerähnlichen Lösungsmitteln", Springer-Verlag KG., Berlin(1949);W. Karcher, H. Hecht, "Chemie in Flüssigem Schwefeldioxid", Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig(1967).
〔12〕 J. H. Colwe'l, G. D. Halsey, J. Chem. Soc., 1962,2179,2182.
〔13〕 D. C. Abercromby, R. A. Hyne, P. F. Tiley, J, Chem. Soc., 1963, 5832.
〔14〕 J. H. Colwell, G. D. Halsey, J. Chem. Soc., 1962,2179,2182.
〔15〕 "Inorg. Synth. ",Vol. I, p. 119.
〔16〕 "Inorg. Synth.",Vol. I. p. 117.
〔17〕 "Inorg. Synth.",Vol. Ⅲ, p. 127.
〔18〕 Brauer, "präp. Anorg. Chem.",2.Aufl., S, 404.
〔19〕 "Inorg. Synth", Vol. Ⅲ, p. 143
〔20〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ",2.Aufl., S. 406.
〔21〕 R. W. Blue, W. F. Giauque, J. Am. Chem. Soc., 57, 991(1935).
〔22〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 484.
〔23〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅵ, p. 192.
〔24〕 Brauer, "Prep, Inorg. Chem. ",p. 487.
〔25〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅴ, p. 87.
〔26〕 "Inorg. Synth.",Vol. Ⅲ, p. 78.
〔27〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.",p. 541.
〔28〕 W. L. Hill, G. T. Faust, S. B. Hendricks, J. Am. Chem. Soc., 65, 794 (1943);J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2,p. 442,Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔29〕 F. McCollough, Jr., U. S, Pat, 3034860(1962);W. F. Tucker, U. S. Pat. 2907635(1959).
〔30〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p. 266, Interscience Publ, Inc., New York(1958).
〔31〕 鸟养荣一，大工试季报，6,122(1955).
〔32〕 斋藤真一，田中重彦，吉森孝良，分析化学 22,1460(1973).
〔33〕 G. A. Wolff, U. S. Pat., 2944885(1960).
〔34〕 鸟养荣一，大工试季报，6,122(1955).
〔35〕 多田治，"劳动科学丛书24，有害物管理のための测定法"，第1部无机编(下)，p. 166劳动科学研究所 (1972).
〔36〕 A. Simon, E, Thaler, Z. Anorg. Allg. Chem.,161,143(1927);246,19(1941).
〔37〕 H. Guérin, Bull. Soc. Chim. France, 1955,1536.
〔38〕 F. Yvoire, F. Prades, H. Guérin, Compt. Rend., 268,1514(1969).

〔39〕 多田治，新金属工业，1973,4.
〔40〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem."1.Aufl., S. 489.
〔41〕 "Inorg. Synth,"Vol. Ⅱ, P. 81.
〔42〕 L. Moser, Z. Anorg. Chem., 110,125(1920).
〔43〕 A. Stock, H. Stoltzenberg, Ber., 50, 498 (1917); Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1, Aufl., S. 492.
〔44〕 G. Grube, H. Spiedel, Z. Electrochem. Angew. Physik. Chem., 53, 341 (1949).
〔45〕 D. Schulze, Chem. Technol., 8,341(1956).
〔46〕 H. Schäfer, R. Hörnle, Z, Anorg. Allg. Chem., 263,261(1950).
〔47〕 电子显微镜学会编 "电子显微镜の理论と应用"，I 卷,p. 251,丸善(1959).
〔48〕 L. M. Dennis, R. E. Hulse, J. Am. Chem. Soc., 52,3553(1930).
〔49〕 W. Bues, H. V. Wartenberg, Z, Anorg. Allg. Chem., 266, 281(1951); A. W. Laubengayer, L. M. Dennis, ibid., 174,107(1928).
〔50〕 E. Gastinger, Z. Anorg, Allg. Chem., 285,103(1956).
〔51〕 G. Brauer, H. Renner, Z. Analyt. Chem., 133,401(1951).
〔52〕 W. C. Johnson, S. Foster, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 57, 1828 (1935).
〔53〕 F. Sebba, W. Pugh, J. Am. Chem. Soc., 59,1371(1937).
〔54〕 L. N. Shigina, V. M. Andreev, Tsvetn. Metal., 37,48(1964).
〔55〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 589.
〔56〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅶ, p. 3.
〔57〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S. 862.
〔58〕 "Inorg. Synth.",Vol. Ⅴ ,p. 1.
〔59〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 736.
〔60〕 Brauer, "Präp. Anorg, Chem.",1.Aufl., S. 736.
〔61〕 Brauer, "Präp. Anorg, Chem.",1.Aufl., S. 740.
〔62〕 "Inorg, Synth.", Vol. Ⅲ, p. 1.
〔63〕 S. E. Stephanou, et al., J. Am. Chem. Soc., 71,1819(1949)
〔64〕 E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem., 40,588(1934).
〔65〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 981.
〔66〕 O. Hönigschmidt, T. Johannsen, Z. Naturforsch., 1.650(1946).
〔67〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.",1.Aufl., S. 708.
〔68〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.",1.Aufl., S. 708.
〔69〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.",1.Aufl., S. 708.
〔70〕 H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome, C. M. Tucker, Ind. Eng. Chem., 42,1398(1950).
〔71〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Materials", p. 7,The Am. Ceram. Soc., Ohio(1970).
〔72〕 R. Tertian, D. Papée, J. Chim. Phys., 55,341(1958).
〔73〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Cermic Materials", p. 7,The Am. Ceram. Soc., Ohio(1970).
〔74〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1,p. 1032,Pergmon Press Ltd., Oxford(1973).

〔75〕 三井成秋，佐伯雄造，清水义胜，舟木好右卫门，日本化学会第21年会讲演予稿集Ⅱ，p. 1343(1968)；加藤昭夫，川添早苗，持田勋，材料，21，540(1972).
〔76〕 武内治纪，永野正光，陶山容子，加藤昭夫，窯业协会志，83,23(1975).
〔77〕 P. S. Schaffer, J. Am. Ceram. Soc., 48,508(1965).
〔78〕 W. B. Campbell, Chem. Eng. Prog., 62,68(1966); A. P. Levit, ed., "Whisker Technology", p. 15. Wiley-Interscience, New York(1970).
〔79〕 G. W. Sears, R. C. Devries, J. Chem Phys., 39,2837(1963).
〔80〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1,p. 1032,Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔81〕 R. Scholder, M. Mansmann, Z. Anorg. Allg. Chem., 321,246(1963).
〔82〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Materials,"p. 7,The Am. Ceram. Soc., Ohio(1970).
〔83〕 B, G. Linsen, ed., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts"p. 171,Academic Press Inc., New York(1970).
〔84〕 山口悟郎，化学と工业17,1326(1964).
〔85〕 舟木好右卫门，清水义胜，电气化学，28,302,358(1960).
〔86〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Materials, "p. 3,The Am.Ceram. Soc. Ohio(1970).
〔87〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Materials,"p. 3,The Am. Ceram. Soc. Ohio(1970).
〔88〕 B. G. Linsen, ed., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", p. 171,Academic Press Inc, New York(1970).
〔89〕 F. Fricke, B. Wullhorst, Z. Anorg. Allg. Chem., 205,127(1932).
〔90〕 T. Sato, J. Appl. Chem., 14,303(1964).
〔91〕 U. Hauschild, Naturwissenschaften, 51, 238(1964).
〔92〕 T. Sato, J. Appl. Chem., 12,553(1962).
〔93〕 H. Schmäh. Z,Naturforsch., 1,323(1946).
〔94〕 K. Torkar, H. Krischner, Ber., 39,131(1962).
〔95〕 H. Ginsberg, W. Hüttig, H. S. Tiehl, Z. Anorg. Allg. Chem., 318, 238 (1962).
〔96〕 J. Böhm, Z. Anorg. Allg. Chem., 149,203(1925);H. Ginsberg,M. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem., 271,41(1952).
〔97〕 R. Fricke, K. Jockers, Z. Anorg. Allg. Chem.,263,3(1950).
〔98〕 A. W. Laubengayer, R. S. Weisz, J. Am. Chem. Soc., 65,247 (1943).
〔99〕 F. Freund, Ber., 44,241(1967).
〔100〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1,p. 1032,Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔101〕 W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Materials", p. 3,The Am. Cera-m. Soc., Ohio(1970).
〔102〕 B. G. Linsen, ed., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", p. 171,Academic Press Inc., New York(1970)."
〔103〕 山口悟郎，化学と工业，17,1326(1964).
〔104〕 舟木好右卫门，清水义胜，电气化学，28,302,358(1960).
〔105〕 A. W. Laubengayer, H. R. Engle, J. Am. Chem. Soc., 61,1211(1939).

〔106〕 H. H. Willard, H. C. Fogg, J. Am. Chem. Soc., 59,2422(1937).
〔107〕 Toth Bela, Somosi Istvan, Banyasz. Kohsz. Lapok., 105,39(1972); C. A., 76,87914S(1972).
〔108〕 A. W. Laubengayer H. R. Engle, J. Am. Chem. Soc., 61,1212(1939).
〔109〕 N. N. Mironov L. M. Trofimova, Tr. Khim. Khim. Teknol., 1962, 45; C. A., 58,12003C(1963).
〔110〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 863.
〔111〕 W. O. Milligan, H. B. Weiser, J. Am. Chem. Soc., 59,1672(1937).
〔112〕 H. Sabrowsky, Z. Anorg. Allg. Chem., 381,269(1971).
〔113〕 H. Sabrowsky,"Z. Anorg. Allg. Chem., "381,266(1971).
〔114〕 G. F. Huttig, R, Mytizek, Z. Anorg. Allg. Chem., 192,187(1930).
〔115〕 W. O. Milligan, H. B. Weiser, J. Am. Chem. Soc., 59,1673(1937).
〔116〕 M. A. Glushkova, Zh. Neorg. Khim., 4,1657(1959);C. A., 54,8404d (1960).
〔117〕 W. Fränkel, K. Snipischski, Z. Anorg. Allg. Chem., 125,235(1921).
〔118〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1.Aufl., S. 553.
〔119〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1.Aufl., S. 553.
〔120〕 土井章，加藤忠藏，工化，73.488(1970).
〔121〕 W. B. White, F. Dachille, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 44,170(1961).
〔122〕 Le. Bourgeovis, Bull. Soc. Chim. Fr., 5,618(1938).
〔123〕 I. J. Lin, J. Am. Ceram. Soc., 56,62(1973).
〔124〕 A. Nicol,Compt. Rend., 226,810(1948).
〔125〕 A. Ogata, T. Kaiun, J. Parm. Soc. Jpn., 492,75(1923).
〔126〕 N. P. Fedotev, Yu. M. Pozin, C. A., 53,7823g(1959).
〔127〕 B. R. A. Baker, J. Electrochem. Soc., 109,337(1962).
〔128〕 鸟养荣一，川见祥二，中村修一，大工试季报，19,1(1968); D. Fougue, P. Foulloux, P. Bussiere, D. Weigll, M. Prette, J. Chem. Phys., 62, 1088(1965).
〔129〕 H. Bode, E. Vose, Z. Elektrochem., 60,1053(1956).
〔130〕 J. d'Ans, H. E. Freund, H. J. Schuster, C. A., 53,14788(1959).
〔131〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem.", p. 615.
〔132〕 A. J. Rosenberg, A. A. Menna, T. P. Turnbull, J. Electrochem. Soc., 107,196(1960).
〔133〕 N. Konopik, J. Zwiaver, Monatsh. Chem., 83,189(1952).
〔134〕 V. G. Trofimov, A. I. Sheinkam, G. V. Kleshev, J. Struct. Chem., 14, 245(1973).
〔135〕 Brauer, "Prep Inorg. Chem."p. 616.
〔136〕 D. F.Swinehert, A. B. Garrett, J. Am. Chem. Soc., 73,507(1951).
〔137〕 W. C. Schumb, E. S. Rittner, J. Am. Chem. Soc., 65,1055(1943).
〔138〕 真锅和夫，御手洗征明，久保辉一郎，工化，71,1828(1968).
〔139〕 W. W. Wendlandt, Anal. Chem., 30,58(1958);31,408(1959).
〔140〕 R. C. Rau, W. J. Glover, Jr., J. Am. Ceram. Soc., 47,382(1964)
〔141〕 足立吟也，加藤石生，盐川二朗，石野俊夫，工化，69,2268(1966).
〔142〕 E. S. Shedd, T. A. Henrie(K. S. Vorres, ed.), "Rare Earth Research

Ⅱ", p. 21.Gordon & Breach Science Publ. Inc., New York(1964).
〔143〕 E. S. Shedd, J. D. Marchant, T. A. Hanrie, U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 6362(1964).
〔144〕 I. Warshaw, R. Roy, J. Phys. Chem., 65,2048(1961).
〔145〕 R. M. Douglass Anal. Chem., 28,551(1956).
〔146〕 E. Staritzky, Anal. Chem., 28,2023(1956).
〔147〕 D. M. Gruen, W. C. Koehler, J. J. Katz, J. Am. Chem. Soc., 73, 1475 (1951).
〔148〕 M. Z. Lowenstein, L. Kihlborg, K. H. Lau, J. M. Haschke, L. Eyring, NBS Special Publication 364,p.343(1972).
〔149〕 R. E. Ferguson, E. D. Guth, L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 76, 3890 (1954).
〔150〕 E. D. Guth, J.R. Holden, N. C. Baenziger, L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 76,5239(1954).
〔151〕 C. L. Sieglaff L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 79,3024(1957).
〔152〕 B. G. Hyde, D. J. Bevan, L. Eyring, Philos. Trans. R. Soc., London, 259,583(1966).
〔153〕 J. Kordis, L. Eyring, J. Phys, Chem., 72,2044(1968).
〔154〕 G. Garton, D. A. Hukin (K. S. Vorres, ed.),"Rare Earth Research Ⅱ", p. 3,Gordon & Breach Science Publ. Inc., New York(1964).
〔155〕 R. G. Bedford, E. Catalano, J. Solid State Chem., 3,112(1971).
〔156〕 M. W. Shafer, J. B. Torrance, T. Penney, J. Phys. Chem. Solids, 33, 2251(1972).
〔157〕 M. W. Shafer, J. Appl. Phys., 36.1145(1965).
〔158〕 M. W. Shafer, J. Appl. Phys., 36.1145(1965).
〔159〕 J. C. Achard, Compt. Rend., 244,3059(1957).
〔160〕 H. A. Eick, N. C. Baenziger, L. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 78, 5147 (1956).
〔161〕 H. Baernighausen, J. Prakt, Chem., 34,1(1966).
〔162〕 R. J. H. Clark, "The Chemistry of Titanium and Vanadium", p. 276, Elsevier Publ. Co., Amsterdam(1968).
〔163〕 P. Ehrlich, Z. Elektrochem., 45,362(1939).
〔164〕 E. S. Bumps, H. D. Kessler, M. Hausen, Trans. Am. Soc. Met., 45,1008 (1953).
〔165〕 S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Acta Chem. Scand., 11,1641(1957).
〔166〕 S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Acta Chem. Scand., 11,1641(1957).
〔167〕 P. Ehrlich, Z. Anorg. Allg. Chem., 247,53(1941).
〔168〕 W. B. Blumenthal, Ceram. Age, 51,320(1948).
〔169〕 R. Schwarz, W. Sexauer, Ber., 60,500(1927).
〔170〕 K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, J. Am. Ceram. Soc., 48,372 (1965).
〔171〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry",

Vol. 3,p. 424,Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔172〕 C. T. Lynch, F. W. Vahldiek, L. B. Robinson, J. Am. Ceram. Soc., 44 147(1961).
〔173〕 Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Vol. 22,p. 651, Interscience Publ., Inc., New York(1970).
〔174〕 W. Klemm, E. Hoschenk, Z. Anorg. Allg. Chem., 226,359(1936).
〔175〕 W. Klemm, P. Pirscher, Optik, 3,75(1948).
〔176〕 多罗间公雄，寺西一郎，宫崎辉久，工化，55,68(1952).
〔177〕 H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi, T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46,2087(1973).
〔178〕 N. Konopik, A. Neckel. Monatsh. Chem., 88,919(1957).
〔179〕 W. Klemm, E, Hoschenk, Z. Anorg. Allg. Chem., 226, 359(1936); 242, 63(1939); W. Klemm, P. Pirscher, Optik, 3,75(1948).
〔180〕 谷口雅男ら，触媒，10,99(1968).
〔181〕 M. Taniguchi, Therm. Anal. Proc. Int. Conf., 4th 1974,1,p. 727.
〔182〕 H. Okinaka, K. Kosuge, S. Kachi, Trans. JIM, 12,44(1971).
〔183〕 G. Anderson, Acta Chem. Scand., 8,1599(1954).
〔184〕 H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi. T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46,2087(1973).
〔185〕 J. S. Anderson, A. S. Khan, J. Less-Common Met., 22,209(1970).
〔186〕 H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi, Chem. Lett., 8,902(1974).
〔187〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. "1.Aufl., S. 951.
〔188〕 F. Aebi, Helv. Chim. Acta, 31,8(1948).
〔189〕 可知祐次ら，触媒，10,103(1968).
〔190〕 J. Tudo, et al., Compt. Rend., 261,2911(1965).
〔191〕 谷口雅男ら，触媒，10,99(1968).
〔192〕 M. Taniguchi, Therm. Anal. Proc. Int. Conf, 4th, 1974,1,p. 727.
〔193〕 多罗间公雄，寺西一郎，宫崎辉久，工化，55,68(1952).
〔194〕 H. Remy, "Lehrbucher anorganisch Chemie", B. I, S. 58, Akademie Verlag, Leipzig(1932).
〔195〕 M. Taniguchi, T. R. Ingraham, Can. J. Chem., 42,2467(1964).
〔196〕 "Inorg. Synth.",Vol. IX, p. 80.
〔197〕 谷口雅男ら，触媒，10,99(1968).
〔198〕 M. Taniguchi, Therm. Anal. Proc. Int. Conf., 4th, 1974,1,p. 727.
〔199〕 J. Bernard, et al., Compt. Rend., 269C, 1209(1969).
〔200〕 K. Wilhelmi, et al., Acta Chem. Scand., 24,3409(1970).
〔201〕 谷口雅男ウ，触媒，10,99(1968).
〔202〕 G. Brauer, Z. Anorg. Allg. Chem., 248,1(1941).
〔203〕 G. Grube, O, Kubaschewski, K. Zwianer,Z.Elektrochem.,45,885(1939).
〔204〕 O. Kubaschewski, Z. Elektrochem., 46,284(1940).
〔205〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 984.
〔206〕 サムソノフ监修，"酸化物便览"，日ソ通信社，(1970).
〔207〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem."1.Aufl., S. 984.
〔208〕 B. Kubota, J. Am. Ceram. Soc, 44,239(1961).

〔209〕 T. J. Swoboda, P. Arthur, Jr., N. L. Cox, J. N. Ingraham, A. L. Oppegard, M. S. Sadler, J. Appl. Phys., Suppl., 32,374S(1961).
〔210〕 A. Funke, P. Kleinert, Z. Anorg. Allg. Chem., 403,156(1974).
〔211〕 J. C. Bailar Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 665, Pergamon Press Ltd., Oxford(1973).
〔212〕 武井武编,"新しい工业材料の科学",p. 27,金原出版(1969).
〔213〕 B. Kubota, J. Am. Ceram. Soc., 44,239(1961).
〔214〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1409.
〔215〕 舟木好右卫门, 小川忠治, 电气化学, 18,198(1950).
〔216〕 A. Magneli, G. Anderson, B. Blowberg, L. Kihlborg, Anal. Chem., 24, 1999(1952).
〔217〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem."p. 1412
〔218〕 舟木好右卫门, 濑川猛, 电气化学, 18,162(1950).
〔219〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1422.
〔220〕 A. Magneli, G. Anderson, B. Blowberg, L. Kihlborg, Anal, Chem., 24, 1999(1952).
〔221〕 O. A. Songina(tansl. by J. Schmorak),"Rare Metals",p.38, Israel Program for Scientific Translation Ltd. (1970).
〔222〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1423.
〔223〕 C. A. Hampel, ed., "Rare Metals Handbook", 2nd ed., p. 584, Reinhold Publ. Co., New York(1961).
〔224〕 千谷利三, "无机化学(全),"p. 886,产业图书(1964).
〔225〕 千谷利三, "无机化学(全),"p. 1034,产业图书(1964).
〔226〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem."p. 1455.
〔227〕 T. E. Moore, M. Ellis, P. W. Selwood, J. Am.Chem. Soc.,72, 856(1950).
〔228〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1457.
〔229〕 T. E. Moore, M. Ellis, P. W. Selwood, J. Am.Chem. Soc.,72, 861(1950).
〔230〕 W. Feitknecht, W. Marti, Helv. Chim. Acta, 28,142(1945).
〔231〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1457.
〔232〕 P. Dubois, Ann. Chim., 5,411(1936).
〔233〕 W. Feitknecht, W. Marti, Helv. Chim. Acta, 28,129(1945).
〔234〕 C. W. Shomate, J. Am. Chem. Soc., 65,786(1943).
〔235〕 J. C. Southard, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 64,1769(1942).
〔236〕 T. E. Moore, M. Ellis, P. W. Selwood, J. Am. Chem.Soc., 72,863(1950).
〔237〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem."p. 1458.
〔238〕 P. W. Selwood, R. P. Eischens, M. Ellis, K. Wethington, J. Am.Chem. Soc., 71,3040(1949).
〔239〕 O. Glemser, H. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem, 271,294(1953).
〔240〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1459.
〔241〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅲ, p. 189.
〔242〕 S. Tribalat, Compt. Rend., 245,718(1960).
〔243〕 E. B. Sandell, "Colorimetric Metal Analysis", p. 751, Interscience Publ. Inc., New York(1959).
〔244〕 W. A. Fischer, A. Hoffman, R. Shimade, Arch. Eisenhütt., 28,739(1957).

〔245〕 W. A. Fischer, A. Hoffman, Arch. Eisenhütt., 27,521(1956).
〔246〕 H. J. Engel, Arch. Eisenhütt., 28,109(1957).
〔247〕 M. Nakahira, J. Akimitsu, React. Solids, Proc. Int. Symp., 6th, 1968, p. 568.
〔248〕 E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., 1.29(1933).
〔249〕 M. Bonnevie-Svendsen, Naturwissenschaften, 45,542(1958).
〔250〕 R. Schrader, G. Büttner, Z. Anorg. Allg. Chem., 320,220(1963).
〔251〕 G. Chauvenet, Compt. Rend., 209,886(1939).
〔252〕 "Gmelins Handbuch Co(A)", 58,S. 478.
〔253〕 "Gmelins Handbuch Co(A)", 58,S. 491.
〔254〕 井上敬, "无化制造", p. 308;G. F. Hüttig, R. Kassler, Z. Anorg. Allg Chem., 184,281(1929).
〔255〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 1135.
〔256〕 Shimomura, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 9,19,521(1954).
〔257〕 S. Aoyama, Sci. Rep., Tohoku Univ., 14,1(1925).
〔258〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S. 891.
〔259〕 A. A. Blanchard, J. W. Pheland, A. R. Davis, "Synthetic Inorganic Chemistry", p. 225, John Wiley & Sons Inc., New York(1936).
〔260〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S.892.
〔261〕 A. A. Blanchard, J. W. Pheland, A. R. Davis, "Synthetic Inorganic Chemistry", p. 137, John Wiley & Sons Inc., New York(1936).
〔262〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S, 912.
〔263〕 加藤昭夫，安住保秀，清山哲郎，日化，91,640(1970).
〔264〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅳ. p. 12.
〔265〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2.Aufl., S. 912.
〔266〕 P. A. Thiessen, H. Schütza, Z. Anorg. Allg. Chem., 243, 32(1939); H. Schütza. I. Schütza, ibid., 245,59(1940);G. Lunde, ibid.,163, 345(1927); Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 786.
〔267〕 R. Lydén, Z. Anorg, Allg, Chem., 240,157(1939);Brauer,"Präp.Anorg. Chem.",1.Aufl., S. 787.
〔268〕 G. Krüss, Liebigs Ann., 237,290(1887).
〔269〕 F. Meyer, Compt Rend., 145,805(1907).
〔270〕 F. Jirsa, O. Buryànek, Z. Elektrochem., 29,126(1923); W. G. Mixter. J. Am. Chem. Soc, 33,688(1911).
〔271〕 F. Claus, Z. Chem., 13,66(1973).
〔272〕 宇津木弘，田宫幸造，日化,86,699(1965).
〔273〕 川垣恭三，日化，72,1079(1951).
〔274〕 H. G. Dietrich, J. Johnston, J. Am. Chem. Soc, 49,1419(1927).
〔275〕 H. G. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 330,170(1964).
〔276〕 J. Dick, Z. Anal. Chem., 78,414(1929).
〔277〕 C. Cabannes-Ott, Compt. Rend., 240,68(1955).
〔278〕 O. Glemser, U. Hauschild, H. Richert, Z. Anorg. Allg. Chem., 290, 58 (1957).
〔279〕 P. M. de Wolff, Acta Crystallogr., 21,432(1966).

〔280〕 D. Taylor, J. Chem. Soc., 1962,1047.
〔281〕 K. Aurivilluis, O. V. Heidenstam, Acta Chem. Scand., 15, 1993(1961).
〔282〕 "Inorg. Synth.", Vol. XIV, p. 142.
〔283〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1. Aufl., S. 1139.
〔284〕 "Inorg. Synth.", Vol. IX, p, 152.
〔285〕 高须新一郎，日本物理学会志，18,722(1963).
〔286〕 饭田修一，"物理测定技术，基础技术"，p. 274，朝仓书店(1966).
〔287〕 R. C. Linares. R. B. McGraw, Jr., J. Appl. Phys.. 35,3630(1964).
〔288〕 たとえば，冈本祥一（久保辉一郎编），"无机合成化学Ⅱ"，p. 118，共立出版(1972).
〔289〕 J. Phillipp, P. Schwebel, Ber., 12,2234(1879).
〔290〕 E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek, J. Am. Chem. Soc., 73,5427(1951).
〔291〕 T. A. Bither, J. L. Gillson, H. S. Young, Inorg. Chem., 5, 1559(1966).
〔292〕 藤枝修子，物性，10,486(1969).
〔293〕 B. W. Brown, E. Banks, J. Am. Chem. Soc., 76,963(1954).
〔294〕 J. D. Greiner, H. R. Shanks, D. C. Danielson, J. Chem. Phys., 36, 772 (1960).
〔295〕 A. Magnéli, Ark. Lemi., 1,296,(1949).
〔296〕 T. A. Bither, J. L. Gillson, H. S. Young, Inorg, Chem. 5,1559(1966).
〔297〕 A. Magnéli, Acta Chem. Scand., 7,670(1951).
〔298〕 R. H. Wendt, V. A. Fassel, Spectrochim. Acta, 21,1691(1965).
〔299〕 C. W. Lutz, L. E, Conroy, Anal. Chem., 38,139(1966).
〔300〕 B. A. Raby, C. V. Banks, Anal. Chem., 36,1106(1964).
〔301〕 S. Fujieda, Sci. Light, 18,1(1969).
〔302〕 E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorenz, M. H. Jellinek, J. Am. Chem. Soc., 73,5427(1951).
〔303〕 A. Magnéli, Ark. Kemi., 1, 213(1949).
〔304〕 A. Magnéli, Acta Chem. Scand., 7,315(1953).
〔305〕 A. Magnéli, B. Blomberg, Acta Chem. Scand., 5,372(1951).
〔306〕 S. Utsumi, S. Fujieda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43,1714(1970).
〔307〕 L. E. Conroy, M. J. Sienko, J. Am. Chem. Soc., 79,4048(1957).
〔308〕 M. J. Sienko, P. Weller, Inorg. Chem., 1,324(1962).
〔309〕 M. J. Sienko, B. R. Mazumder, J. Am. Chem. Soc., 82,3508(1960).
〔310〕 T. A. Bither, J. L. Gillson, H. S. Young, Inorg. Chem., 5, 1559(1966).
〔311〕 A. Wold, W. Kunnimann, R. J. Arnott, A, Ferretti, Inorg. Chem., 3, 545(1964).
〔312〕 T. A. Bither, J. L. Gillson, H. S. Young, Inorg. Chem., 5, 1559 (1966).
〔313〕 W. Prandtl, H. Murschhauser, Z. Anorg. Allg Chem., 56,173(1908).
〔314〕 M. J. Sienko, Adv. Chem. Ser., 35,224(1963).
〔315〕 J. Waser, E. D. McClanahan, J. Chem. Phys., 19, 413(1951); 20, 199 (1952).

4. 酸 和 碱

4.1 含 氢 酸

【312】 氢氟酸 (hydrofluoric acid)　HF＝20.01

工业上也叫作氟酸，是指氟化氢的水溶液而言（参见〔62〕）。市售品通常是46～50%（约26M）水溶液，可以直接用于一般用途。

市售半导体用氢氟酸是超高纯产品。将钢瓶装的99.9%氟化氢吹入冰水中也可以得到纯度较高的氢氟酸。

制法[1]　将290克氟氢化钾装入容积约为1升的铁制或铜制带有法兰的曲颈罐里，接有排气管的铁制或铜制盖板与法兰用螺栓完全拧紧。排气管是用外径8～10毫米，长约1.5米的铜管以垂直方向焊接在盖板上，在铜管里安装Liebig冷凝器的玻璃套管，以备通冷却水用。铜管的前端与聚乙烯管连接，使气体再经过聚乙烯空瓶进入装有冰水的聚乙烯瓶（将100克冰水装入约250毫升瓶里，预先称量瓶重，从外部用冰冷却）。曲颈罐用环焰灯加热，氟氢化钾大约在220℃熔融，像下式那样分解，生成氟化氢：

$$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$$

加热过急时，既有粉末飞扬又使熔融物发泡，固体物将铜管堵塞，因此要慢慢加热2～3小时，然后徐徐加大加热强度，保持在500～600℃，在此期间，用冰水吸收发生的气体。当发生的气体减弱时，用吸气器轻轻地抽吸，保持吸收液不致倒流。反应完了后，称量聚乙烯瓶重量，可以制得约45%氢氟酸，收率约为90%。

性质　氢氟酸是有刺激臭的无色液体，对玻璃、硅酸有腐蚀作用，因此，实验必须用铂、银或塑料制成的容器[2]。虽然是弱酸但有毒，严重腐蚀皮肤、粘膜。腐蚀过后比腐蚀当时疼痛更加激烈，留下像火烫那样的痕迹，因此处理必须十分小心（参见〔62〕）。已知的氟化氢水合物有$HF \cdot H_2O$(熔点－35.2℃)，$4HF \cdot H_2O$(熔点－100.3℃)等几种。氟化氢和水的共沸混合物，当HF为37.73%时，沸点为

111℃。氟氢酸（H_2O-HF体系）的比重，HF为75%（重量）时显示最大值〔约1.262(0℃)〕。

【313】 盐酸 (hydrochloric acid) ❶ HCl=36.46

市售品浓盐酸通常是37%氯化氢水溶液（比重 1.19，约 12M），作为试样购入的大多是合成盐酸。合成盐酸是氢气和氯气反应生成的氯化氢加水溶解的产物，几乎没有什么杂质，是纯品，大多可以直接作为试样使用。在工业上尚有其他副产盐酸。副产盐酸是在有机合成工业中各种有机化合物氯化时，副产的氯化氢用水溶解而成。副产盐酸含有许多杂质带黄色。日本工业规格：工业品为 JIS K 1310-59，试剂为JIS K 8180-61。现在日本的产量，合成盐酸与副产盐酸大体相等。一般的浓盐酸用等容积的水稀释的盐酸（约 6M）及接近于这个浓度的产品简称盐酸，再进一步释稀到 2M 以下的产品多半称为稀盐酸。

性质 盐酸为无色液体。浓盐酸在湿空气中发烟，有刺激臭，是共沸溶液，恒沸点为108.584℃ (HCl 20.222%)。电离度：1M 时为79.0%（18℃），0.1M时为92.6%(18℃)。浓盐酸为剧烈药品。使用时必须特别注意。

【314】 氢溴酸 (hydrobromic acid) HBr=80.91

市售品氢溴酸有浓度为40%（比重1.38）的及浓度为47%（比重1.48）的两种。所含杂质为氯化物及硫酸盐、微量重金属，其他杂质很少。市售品足可以直接应用于一般用途。由于氢溴酸被空气氧化及被光分解，使溴游离变为棕色的情况不少。

提纯方法[3] 将市售氢溴酸稀释到35%浓度，加1～2滴溴水煮沸，约10分钟后添加红磷或50%次膦酸HPH_2O_2直至溴的颜色消失。将脱色的氢溴酸装入烧瓶。烧瓶装上温度计，与冷凝器连接〔溴蒸馏装置参见图1-12〕进行蒸馏。去掉沸点124℃以前的馏分及其以后约10毫升馏分，收集以后的124～126℃馏分的70～75%。这个恒沸点馏分的浓度为47.63%，尚含有少量碘化物、氯化物和溴。若认为还不够纯时，

---

❶ 参见《新实验化学讲座》1卷"基本操作"p.789。

再稀释用同样方法再蒸馏。虽然收集的馏分数量减少，但是将蒸馏残液合起来浓缩，差不多没有什么实质性损失。提纯产品用二氧化碳取代空气后密封，贮存于阴凉处。

制法1 溴在水相用硫化氢还原。将500毫升水和200克溴装入1升烧杯中，在搅拌下徐徐吹入硫化氢。随着反应的进行，提高了原先分离为两层的溴的溶解度，在反应的过程中完全溶解。在这种情况下，加速吹入硫化氢，虽可加快反应，考虑到产生热量，最好还是慢慢通入。反应后加热煮沸赶出过量的硫化氢，冷却后将上层澄清液过滤蒸馏。在初馏中大部分氯化物和一部分溶解硫黄可以赶出去，得到的恒沸点馏分可以直接用于一般试验。如需进一步提纯可按上述方法进行。

制法2 要想得到浓氢溴酸时，在冰冷的条件下，将溴化氢吹入纯水或47%氢溴酸中，可以得0℃为69%，10℃为67%的发烟氢溴酸。

性质 氢溴酸是无色强酸，稍具还原性，和金属反应不仅生成盐，而且可以生成氧化物、过氧化物；用氯氧化时溴游离而出。另外，和硫酸在高温下反应，可生成二氧化硫，但和亚硝酸不反应。和溴则生成三溴化物离子、五溴化物离子，大量溶解于水。最好用安瓿贮存。开启安瓿时事前应充分冷却。容器上部必须空出1/3，可能的话用惰性气体将上部空气置换之，贮藏于阴凉处。

共沸点在1大气压下为126℃。其组成在762毫米汞柱为47.86%。氢溴酸的比重：35%时为1.315，40%时为1.377，45% 时为1.445，50%时为1.517。

吸入溴化氢蒸气时应立即嗽口，要在新鲜空气中暂时休息，接触到浓酸时用大量流水冲洗。

【315】 氢碘酸 (hydriodic acid) HI=127.91

氢碘酸是碘化氢的水溶液，市售的有57%和52%两种浓度。氢碘酸遇空气或遇光分解而着色。因为微量杂质有加速分解作用，所以市售品的纯度极高，可以直接用于一般试验。除了分离微量游离碘以外，基本上不需要提纯。

提纯方法1 用离子交换法除微量碘是便利的[4]。用碘化钾水溶

液制成碘化物离子型强碱性阴离子交换树脂。将树脂填装到直径为1厘米、长为5厘米的交换柱里。市售品以每分钟0.5～1.0毫升的速度通过交换柱，在柱的上部观察有I_3^-蓝黑色吸收带。去掉流出液的最初的约5毫升。接受槽要充满惰性气体，要注意避开光线等。

提纯方法2　在分离碘、不挥发分等的场合或大量处理时，将市售品用纯水一次稀释，使其比重达到1.5，在蒸馏烧瓶中加热到沸点，滴加50%次膦酸HPH_2O_2水溶液直至碘的颜色消失为止。就这样蒸馏，去掉到沸点126℃以前的馏分及其后约10毫升馏分，收集126～127℃馏分。可以用通常简单蒸馏装置❶。不能使用橡胶。

制法1　氢碘酸的制法是用和红磷的反应以及碘与氢气的气相反应生成的碘化氢（参见〔65〕）用水溶解，吸收容器经冰冷可得比重为2.0，浓度约为90%的产品。浓度在57%以上时则发烟（参见图2-2和图2-3）。

制法2　将碘悬浮于水中，吹入硫化氢气体，则生成氢碘酸和固体硫黄。由于硫黄排除于体系外，可以得到较高浓度的产品；也有过滤直接使用的情况。用蒸馏进行提纯，得到的是具有126.7℃恒沸点的共沸混合物，126.0～127.0℃馏分大体相当于57%氢碘酸。

将500毫升纯水和40克碘装入1升烧杯中，在搅拌下慢慢吹入硫化氢❷。溶液变为无色时追加50克碘，吹入硫化氢，再追加碘，再吹入硫化氢，这样反复直至碘的总量加到250克为止。最后用碘调至微黄色，在阴凉处放置1～2日后过滤❸，接着按常法蒸馏(参见图1-12)。到达沸点126℃以前馏出的碘化氢仅2～3%。蒸馏出来的氢碘酸稍微带色，除碘以外几乎没有其他杂质，和市售特级品大体相同。

性质　氢碘酸是强酸，同时也是强还原剂。和许多金属形成碘化物。氧化性物质尽管是比较弱的氧化剂，例如铁盐、亚硝酸、溴等也

---

❶ HCl, HBr的大部分含在几乎不含HI的110℃以前的馏分中，S到126℃以前大体上可以除去。

❷ 在通风橱中操作。用聚氯乙烯管作吹入管。用管搅拌，析出的硫黄几乎全部附在管上很方便。分批投料是为了使析出硫黄不致于裹住碘。

❸ 滤液中虽有溶解硫黄，但用本法制造时，1摩尔HI仅含残硫0.02摩尔，也可以根据目的过滤后直接使用。

可使碘游离。氢碘酸和碘形成三碘化物离子，使碘大量溶解。浓酸腐蚀皮肤（和一般酸的场合一样，用水冲洗可消除）。因为遇空气见日光分解，所以用带色容器密封，可能的话封入安瓿，贮藏于阴凉处。

【316】 **氢氰酸** (hydrocyanic acid) $H\epsilon N=27.03$

制法 将氰化氢（参见〔66〕）气体用水溶解。水溶液慢慢水解，因此要在冷藏库中贮存。尽管这样还是易于分解，所以最好是现用现配制。

性质 氢氰酸为无色液体，是极弱的酸。

注意 剧毒。

【317】 **叠氮酸** (hydrazoic acid) $HN_3=43.03$

处理无水叠氮化氢或它的浓水溶液是非常困难的。有易于爆炸的危险。

制法[5] 取15克叠氮化钠和 5 克氢氧化钠❶ 装到 250 毫升蒸馏烧瓶中用 150 毫升水溶解。安装上滴液漏斗和性能良好的冷凝器，冷凝器的一端用接头和装有100毫升水的500毫升吸滤瓶相连，将通向通风橱的导管接到吸滤瓶的支管上。使蒸馏烧瓶内的溶液沸腾（重要！）。接着滴加90毫升40%硫酸。继续蒸馏到蒸馏烧瓶内溶液达到约50毫升时为止，可以得到含有大约3%叠氮化氢的叠氮酸（0.6～0.7M）。

性质 叠氮酸为无色溶液，是一元酸。解离常数为 2.6×10^{-5} (25℃)。虽然水溶液相当稳定，但遇光分解。

注意 有毒。有爆炸性。

【318】 **硫氰酸** (thiocyanic acid) $HSCN=59.09$

合成硫氰酸盐及其络合物时，用硫氰酸水溶液，虽比用无水硫氰酸更容易制造出来，但不能保存，因此必须现配制现用。

制法[6] 200毫升含有100克硫氰酸钾的水溶液在激烈搅拌下，一点一点地添加到 180 毫升0.25M的硫酸之后，将接受槽用冰冷却进行真空蒸馏，取最初的大约200毫升馏分。连续长时间加热则分解。

另外，硫氰酸铵水溶液通过H型阳离子交换树脂也可制得硫氰

---

❶ 添加这种氢氧化钠纯粹是出于预防的目的。为了防止在冷溶液中形成高浓度叠氮酸。

酸[7]。

性质 硫氰酸为无色强酸。在0℃比较稳定，热溶液或浓溶液既易分解又易聚合。

4.2 含 氧 酸

【319】 次氯酸 (hypochlorous acid) $HClO=52.46$

次氯酸只能以水溶液存在。高浓度次氯酸是用纯粹的液体一氧化二氯（参见〔173〕）和水在0℃反应，得到的是5M产品。若用气体一氧化二氯时，只能得到低浓度产品。

制法[8] 将一氧化二氯的四氯化碳溶液和水冷却到0℃左右，装入分液漏斗，激烈振动混合3分钟，静置，分成两相时，除去四氯化碳相，则得水溶液。使用时用碘量法测定有效氯（%）。

次氯酸水溶液不稳定，由于发生如下分解反应与平衡，所以必须在阴凉处贮存。

$$HClO \longrightarrow HCl + \frac{1}{2}O_2$$

$$3HClO \longrightarrow HClO_3 + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$HClO + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + H_2O$$

在－20℃差不多不分解，在－40℃左右则得$HClO\cdot 2H_2O$。

性质 次氯酸的解离常数为3.2×10^{-8}（25℃）。极大吸收峰为235毫微米（e＝100）[9]。

【320】 亚氯酸 (chlorous acid) $HClO_2=68.46$

制法 0.5%M亚氯酸稀薄水溶液是亚氯酸钡和硫酸复分解反应生成的。此外，二氧化氯溶解于pH为2～3的过氧化氢水溶液里[10]，或者将亚氯酸钠作成硫酸酸性水溶液（pH2～3）都可以得到亚氯酸。在常温下亚氯酸大体上按下式分解：

$$4HClO_2 \longrightarrow 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O$$

亚氯酸钡用下述方法合成。大约100毫升于60℃饱和的亚氯酸钠水溶液和约180毫升氯化钡饱和水溶液在搅拌下慢慢混合，则沉淀出乳白色亚氯酸钡，将其抽滤两次，用水重结晶，风干，在3～10毫米

汞柱、充填有硅胶的干燥器中真空干燥两昼夜。这种盐的纯度为99.8%。

性质 亚氯酸是强酸。解离常数为1×10^{-2}（25℃）。

【321】 氯酸 (chloric acid) $HClO_3=84.46$

氯酸用氯酸钡和硫酸的复分解的合成方法[11]早已知道。另外，还有氯酸钾和硫酸铝的混合物与硫酸反应[12]，用离子交换树脂从氯酸钠制造氯酸的方法[13]等。

制法 取322克氯酸钡用500毫升蒸馏水溶解，在搅拌下，添加热的90克浓硫酸〔53.3毫升H_2SO_4（比重1.84）〕和53.3毫升水的混合物。这时，要注意最后氯酸钡比硫酸稍过量一些。硫酸钡沉淀至少放置1小时之后将上层澄清液倾析出2/3，进行抽滤。将滤液和澄清液合在一起，就得到660毫升浓度大约为22%的氯酸（比重1.11）。将这溶液在真空干燥器中用浓硫酸脱水时，则成为大约40%溶液（40%溶液相当于$HClO_3\cdot7H_2O$组成）。该溶液是无色的，含有微量硫酸作为杂质。

性质 氯酸是强氧化剂，仅以水溶液状态存在。浓溶液带黄色，加热时有类似于硫酸的刺激臭。它是一元酸，稀薄溶液时大体上完全电离。纯溶液不接触光时稳定，加热时在95℃开始分解，而不纯产品在40℃就分解。尽管想用蒸发法制取浓度在40%以上的溶液，但是这时，由于生成氯气、氧气及高氯酸等而分解。要放在带玻璃塞的烧瓶中贮存。

【322】 高氯酸 (perchloric acid) $HClO_4=100.46$

市售品有60%和70%水溶液，无水高氯酸及70%$DClO_4$溶液。在工业上，向高氯酸钠水溶液添加硫酸，蒸发浓缩得到粗高氯酸，再进行真空蒸馏可以得到浓度为70～72%的高纯产品。只要在这个浓度内，常温下本身没有爆炸的危险。

制法[14]~[17] 合成无水高氯酸时，用磨口蒸馏烧瓶，按顺序熔接一个75厘米以上的冷凝器、冷却到－40℃的接受器、干燥器和抽气泵。将70%高氯酸和3～5倍量的浓硫酸（超过5倍时有爆炸的危险）装入瓶中，在浴温90～160℃、压力20～50毫米汞柱下蒸馏。然后用泡沸石再在减压下、35℃进行精馏。这时，接受器要冷却到－78℃，磨口

部分用适当粘度的无水磷酸和滑石的混合物，干燥用五氧化二磷。收率为80%。

配制少量无水高氯酸时可用下述方法：将17～20克冷却的70%高氯酸和100克含水约 5 %的无水高氯酸镁装到蒸馏器里，在搅拌下小批量地分别添加4～5克酸和 10～20克干燥剂$Mg(ClO_4)_2$，使它们有效地接触。蒸馏器与用微粉状干冰冷却的捕集器连接，在捕集器中冷凝不下来的酸蒸气绝对不能进入真空泵中，要通过装填有烧碱石棉剂等的吸收器及洗涤器再通向真空泵。蒸馏是在 0.25～0.5 毫米汞柱左右的减压下从室温开始，用复套式电阻加热器慢慢加热，需要 8～10 小时最高达到70℃。收率为原料酸的 85% 左右，含有少量七氧化二氯[18]作为杂质。

性质 无水高氯酸为无色、有流动性的易发烟液体。熔点为－112℃。比重为 1.768 (22℃)。水合物有六种：一水合物为吸湿性固体，熔点50℃，沸点110℃。二水合物的熔点为－17.8℃。水溶液无色、无臭呈酸性，72.4%的浓度在 203℃ 共沸。和其他氯的含氧酸比较是强酸，可以任意比例和水混合。

注意 处理无水或浓的高氯酸时必须十分小心。上述装置的连接全部要用玻璃熔接，或磨口，磨口部分不能使用硅系润滑脂。玻璃容器必须清洁，试剂要用高纯度的。无水酸的小滴落到木台上有爆炸的危险，皮肤接触到浓酸及其蒸气时则引起炎症。不用的酸决不能倒掉。可一点一点地向室外散开，或一滴一滴地加到大量冷水中放弃之。无水高氯酸配好后，在12～24小时如不使用，就能分解变黄，10日左右就变黑爆炸。72%左右高氯酸水溶液加热到 160 ℃以上时，也有和无水酸相类似的性质，但稀释或冷却后没有爆炸性，而且毒性也小。

【323】 次溴酸 (hypobromorous acid)　$HBrO=96.91$

制法[19][20][21] 将精制溴或由水和溴制成的溴水在激烈搅拌下，小批量地添加到硝酸银水溶液里，直到清晰地显示出溴的颜色为止。这时不需要冷却。

$$Br_2 + AgNO_3 + H_2O \longrightarrow HBrO + HNO_3 + AgBr$$

反应溶液用玻璃过滤器抽滤到蒸馏烧瓶之后立即蒸馏。蒸馏要

遮光、在20～25℃，11～12毫米汞柱下进行。最初馏出少量溴，接着蒸馏出含有黄色、茉莉香味的次溴酸的溶液。在 3～4 小时得到180～200毫升的情况下次溴酸的含量最高，可达约 0.3 摩尔/升。含有溴、溴酸及微量硝酸等杂质。其中溴可以吹氮气方法除去，除溴酸还没有有效的方法。

性质 次溴酸不稳定，只能以大约6～7%稀薄水溶液存在，这种酸是弱酸。解离常数大体上为2×10^{-9}。它是很好的氧化剂。爆光则生成氧气，还有在暗处分别分解为溴和溴酸。

【324】 溴酸 (bromic acid) $HBrO_3=128.91$

制法[22] $Ba(BrO_3)_2+H_2SO_4\longrightarrow 2HBrO_3+BaSO_4$

取15毫升浓硫酸（比重1.82）用 275 毫升水稀释，一边用冰和氯化钠冷却，一边添加100克溴酸钡微粉 $Ba(BrO_3)_2\cdot H_2O$，在断续搅拌下反应几小时。然后至少用两倍以上容积的水稀释之后，用氢氧化钡水溶液准确地中和过量的硫酸，使其生成硫酸钡沉淀。静置后用倾析法从沉淀分离出来，对容器里残存的硫酸钡和水溶液进行抽滤，把透明的滤液和前面的澄清液合在一起，尽可能在低温下真空浓缩，可以浓缩到50%溴酸。除此之外，还有在温水中悬浮溴酸银和溴反应的合成方法等[23]。

$$5AgBrO_3+3Br_2+3H_2O\longrightarrow 6HBrO_3+5AgBr$$

性质 溴酸仅有水溶液存在。在水浴上浓缩，得不到13～14%以上的产品。因为像下式那样分解。

$$4HBrO_3\longrightarrow 2Br_2+5O_2+2H_2O$$

在低温、减压下浓缩时，则得到组成相当于$HBrO_3\cdot 7H_2O$的50% $HBrO_3$水溶液。溴酸是无色有粘性的液体，在常温下几个月内是稳定的，但在40℃以上开始分解。$pK\simeq 0.7$。它是强氧化剂。可将硫化氢、亚硫酸氧化成硫酸，亚硝酸氧化成硝酸。在测定时应用下述反应：

$$HBrO_3+6HI\longrightarrow HBr+3I_2+3H_2O$$

【325】 高溴酸 (perbromic acid) $HBrO_4=144.91$

已知用溴酸钾的电解氧化[24]和用氟化氙氧化[24]等方法合成高溴酸及其盐类，但合成比较大量的高纯度产品时最好用下面反应式所示

的方法[25][26]。

$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- \longrightarrow BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$

此外，还可以用高溴酸钠复分解的方法制造[27]。没有市售品。

制法 在装氟的容器上安装蒙乃尔合金制的可以调压的控制器，在通风橱内进行操作。在控制器的低压侧装上蒙乃尔或黄铜制针形阀，用银焊焊接长约61厘米、外径约为 6.4 毫米的铜管。在铜管的前端约2.5厘米处向下垂直弯曲，接上一支长约30.5厘米、外径约9.5毫米、内径约6.4毫米的聚四氟乙烯管。将900毫升5M NaOH，200克$NaBrO_3$加到 2 升聚四氟乙烯细口容器里，用高功率的磁力搅拌器搅拌约20分钟。将反应容器移到 0℃ 的 4 升烧杯中，慢慢通氟使聚四氟乙烯管正好处于转子的上端，转子要快速转动使溴酸分散均匀，在不引起飞溅的条件下加速氟的流速。反应液尽管冷却还是上升到沸点，在气相产生小的爆鸣。如果容器中燃烧，马上停止供氟。碱的大部分消费掉时流速下降。当反应容器的口沿发生烟雾时，就证明反应液接近中性。加入的氟过量太多时，溶液变为黄色。在这种情况下，添加 400 毫升50%NaOH水溶液和100克 $NaBrO_3$，接着通氟。氟化以此终结。除了上述及下述提纯用旋转蒸发器或特殊的设备以外，要避免使用玻璃器皿。强烈通入氮气或氩气 5 分钟以除去氟的氧化物和氟，反应混合物冷却到室温以下搅拌20分钟，用离心分离法将氟化钠沉淀除去。溶液在搅拌下每升添加300克无水氢氧化钡，用大约 1 小时冷却到室温，离心分离之后放弃沉淀。将20～50目氢型 Dowex-50x8分析用阳离子交换树脂加到溶液里，配制成0.05M酸，用粗孔聚乙烯或聚四氟乙烯过滤器进行抽滤，将树脂洗至无高溴酸离子为止，用碳酸钙中和滤液，用旋转蒸发器浓缩到约 400 毫升。将溶液移至聚四氟乙烯烧杯里，测定溴酸离子浓度，加入饱和氟化银水溶液使溴酸银沉淀，再过量添加氟化银0.1～0.2M以上。离心分离之后用 0.1M 氟化银水溶液洗涤沉淀，舍弃沉淀。上层澄清液和洗涤液用细孔聚四氟乙烯滤纸和聚乙烯布氏漏斗抽滤，将氢氧化钙加到滤液里使氟化物沉淀，再过量添加10～20% 以上，搅拌 1 小时洗涤去掉沉淀。滤液再用离子交换树脂 Dowex-50 进行酸化，像前面那样进行过滤。滤液用氢氧化钙中和，

再过量添加使其饱和，用硅藻土作助滤剂，每1升溶液加20毫克，用细孔玻璃过滤器过滤，用饱和氢氧化钙洗涤。然后在离子交换柱里装填50～100目H型Dowex-50x8，使滤液从中流过，像前面那样进行浓缩，可得250毫升约为4M高溴酸（以使用氟为基准约为10%）。这种配制方法可以根据需要量减小规模。另外，实验时必须熟习氟气体的处理知识。

性质 高溴酸为一元强酸，它的水溶液约到6M（55% $HBrO_4$）时，在100℃也是稳定的。这种溶液放置几个月之后，作为杂质含有的溴酸和次溴酸全部分解生成溴呈黄色，可以通入氮气使其变为无色。在6M以上时，虽不致爆炸但不稳定，在真空下于室温浓缩则生成由80%高溴酸（约12M）组成的共沸混合物。这种产品合成之后立即进行快速脱水引起结晶化，生成$HBrO_4 \cdot 2H_2O$。12M酸可使氯化物氧化，实验室用薄叶纸发生爆炸性氧化。

【326】 碘酸（iodic acid） $HIO_3 = 175.91$

制法1[28] $3I_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$

取100克2次升华提纯碘装入三角烧瓶里，加500克发烟硝酸，加热到70～80℃。在三角烧瓶的瓶口部分放置装满冷水的圆底烧瓶等以防止碘的损失。当溶液变为浅黄色时，移入蒸发皿中，在水浴上蒸干。加少量水再蒸干。这样反复2～3次之后，用浓硝酸将残渣溶解。将溶解的无色透明的溶液用冰急冷则析出结晶，用玻璃过滤器抽滤，在氢氧化钾上减压干燥2～3日。将碘酸溶解于20%硝酸，在常温下慢慢蒸发就得到大的结晶。

制法2[28][29] $I_2 + 2HClO_3 \longrightarrow 2HIO_3 + Cl_2$

将100克碘装到带有进气管和出气管的烧瓶里，另将68.55克氯酸用约200克纯水溶解之后加入之。将混合物加热，使空气慢慢流过，用空气把反应生成的氯气赶走，用氢氧化钠水溶液吸收之。

反应大约20分钟结束。反应混合物放冷之后过滤分离，将滤液移到蒸发皿。以下操作和制法1相同，制得碘酸结晶。此外，还有用过氧化氢作氧化剂的方法[28][30]和用二氧化铅电极进行阳极氧化使碘转化为碘酸的方法[31]。

性质 碘酸是具有特殊臭味的无色斜方晶系结晶，有 α 型和 β 型。比重4.629 (0℃)。碘酸的生成热为 56.77 千卡/摩尔 (237.5千焦耳/摩尔)。它和氯酸、溴酸不同以固体状态存在。碘酸大约从70℃开始脱水，110℃熔融形成 HI_3O_8，220℃ 则变为I_2O_5。遇光慢慢分解释放氧气变为碘化物。对100克水的溶解度：20℃时为286克，80℃ 时为 472克，没有吸湿性。稍溶于硝酸，不溶于无水乙醇、乙醚、氯仿。解离常数在25℃为0.1686。水溶液为酸性，是强氧化剂。

【327】 原高碘酸 (orthoperiodic acid) H_5IO_6 ($HIO_4 \cdot 2H_2O$) = 227.94

市场上出售含有98.0%以上$HIO_4 \cdot 2H_2O$的试剂。含有卤化物、硫酸盐、重金属盐等杂质。从浓硝酸溶液重结晶，进行减压干燥，这样反复提纯可得纯度为99.9%的产品，作为分析试剂使用。

制法[32] $Ba_3H_4(IO_6)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2H_5IO_6 + 3Ba(NO_3)_2$

将100克原高碘酸钡$Ba_3H_4(IO_6)_2$先用75毫升水湿润，再加 200 毫升浓硝酸 (比重1.42)。混合物在继续搅拌下，于 60～70℃ 保温 1 小小时之后，冷却到30～40℃。将析出的硝酸钡过滤分离，沉淀用浓硝酸洗涤。将洗液和滤液合并，用抽气泵减压，在60～70℃浓缩。在这过程中若生成硝酸钡和碘酸使溶液浑浊时，再过滤分离，沉淀用浓硝酸洗涤，像上面那样浓缩。冷却时析出像无色石膏那样结晶。因为容易形成过饱和，因此析出结晶要有足够的时间。接着用离心分离将母液分开，在减压下于 50℃ 干燥。收率为 90～96%。纯度为 99.5～99.9%。这样操作所用浓硝酸必须是无色的。如果存在氧化氮，温度又过高时，则被还原为碘酸。碘酸用无色浓硝酸重结晶，可以分离除去。其他还有用二中高碘酸银制备的方法[33]、从碘酸钡合成的方法[34]和碘的电解氧化方法[35]等。

性质 原高碘酸是像无色石膏那样单斜晶系结晶。有吸湿性。加热时在132℃熔融，接着失掉水形成偏高碘酸HIO_4。再进一步加热时，则释放水、氧气、臭氧等成为五氧化二碘。100克水在25℃可溶112克。微溶于乙醚、乙醇。

【328】 亚硫酸 (sulfurous acid) $H_2SO_3 = 82.07$

市售试剂亚硫酸溶液根据JIS K-8058，SO_2含量在6.0%以上，各种杂质规定在一定限度以下。既可以从液体二氧化硫钢瓶发生，也可以将亚硫酸盐用硫酸分解，将发生的气体进行冰冷或者在冰冷下通过蒸馏水而制得。

性质 亚硫酸是无色透明的水溶液，具有刺激臭，呈酸性。SO_2含量在23.7%（重量）以上的水溶液，于12.1℃以上时分离为两个液相。将水溶液冷却时就析出$SO_2 \cdot 6H_2O$结晶。水溶液在紫外线部分280毫微米附近有强的吸收峰。当紫外线长时间照射或加热到140℃以上高温时，则引起如下那样分解：

$$3H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + S + H_2O$$

【329】 硫烷一磺酸 (sulfane monosulfonic acid)

$$H_2S_xO_3 \quad (x=2,3,4,5,6)$$

各种等摩尔的硫烷（硫化氢H_2S及多硫化氢H_2S_x的类名）和三氧化硫可以组成以$H_2S_xO_3$表示的一系列化合物。

$$H_2S_{x-1} + SO_3 \longrightarrow H_2S_xO_3 \text{（或者} H_2S_{x-1} \cdot SO_3\text{）}$$

x＝2时就是硫代硫酸（一硫烷一磺酸）。也可以将硫代硫酸钠置于乙醚中于－78℃进行盐酸分解而制得[36][37]。

制法[38] 将10毫升相当于0.05～0.5M的硫烷乙醚溶液用大约60毫升干燥乙醚稀释，冷却到－78℃。添加含有对硫烷为等摩尔的SO_2的“氟里昂CF_2Cl_2”溶液（用“氟里昂”吸收由发烟硫酸发生的三氧化硫制成的）时，两成分立即反应生成相应的硫烷一磺酸。在－30℃减压蒸馏可将溶媒除去。这时，硫代硫酸形成$H_2S_2O_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$，其他硫烷一磺酸则形成$H_2S_xO_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (x＝3,4,5,6)。

性质 硫烷一磺酸乙醚加成物都是无色透明的油状液体。在室温下虽然分解迅速，但在低温乙醚里溶解稳定存在。$H_2S_xO_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (x＝3,4,5,6) 在浓盐酸及冰醋酸里几小时内是稳定的，但遇水和碱则迅速分解生成硫代硫酸、二氧化硫及硫黄。对硫代硫酸来说是二价酸，而其他硫烷一磺酸则为一价强酸，它的盐在常温下是不稳定的。

【330】 **硫酸** (sulfuric acid)❶ $H_2SO_4=98.07$

市售试剂硫酸根据JIS K 8951 H_2SO_4含量在95.0%以上，并规定各种杂质在一定限度以下。大多数情况下可以直接使用。特需高纯度硫酸时，添加少量重铬酸钾结晶，用玻璃仪器进行蒸馏提纯。

市售试剂发烟硫酸根据JIS K 8741规定分为特级品及一级品。也可以用提纯硫酸在冷却的条件下吹送提纯三氧化硫的方法制备。

性质 硫酸为无色透明的油状液体。腐蚀性及脱水作用都很强。含有游离无水硫酸的发烟硫酸产生刺激性三氧化硫蒸气。用水稀释时必须一点一点地把硫酸加到水里。也有过纯硫酸作为非水溶媒的研究[39][40]。已知像下式那样解离：

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

【331】 **过一硫酸** (Peroxomonosulfuric acid) $H_2SO_5=114.07$

过一硫酸的俗称叫作卡洛酸 (Caro's acid)。这种产品的制法有氯磺酸用过氧化氢氧化的方法[41]和过二硫酸水解的方法[42]。后一种方法为了除去共存的SO_4^{2-}，要加磷酸二氢钡$Ba(H_2PO_4)_2$水溶液，因此，生成物中含有PO_4^{2-}。

制法[41] $HSO_3Cl + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_5 + HCl$

向用冷冻剂充分冷却的氯磺酸慢慢添加比理论量稍多一些的100% 或近于无水的过氧化氢。加完全量后不再发生氯化氢气体时，不要长时间放置，将生成物加热抽滤以除去氯化氢。生成的酸以结晶形态析出。若析不出结晶时要用冷冻剂冷却。结晶放置12小时后过滤分离。这个操作决定着酸的纯度，一般纯度为94～97%，含有少量H_2O_2、$H_2S_2O_8$、Cl^-。小心地重结晶可以提高纯度。收率为50～70%。利用这个反应大量生产时，容易引起局部发热而爆炸，因此要注意。同时还应该经常带防护眼镜。

性质 过一硫酸是无色的美丽结晶。有吸湿性。熔点45℃。在这个温度下有轻微分解。纯度高时很稳定，在几日之内分解是轻微的。但纯度低时很快分解放出过氧化氢。对水来说，将少量过一硫酸加到

---

❶ 参阅中原胜俨、柴田村治主编，新实验化学讲座1卷“基本操作Ⅱ”，790页。

冰水里虽不分解，但大量加于常温的水里则分解为硫酸和过氧化氢。在硫酸和磷酸水溶液中相当稳定。很易溶解于乙醇、乙醚。

【332】 过二硫酸 (peroxodisulfuric acid) $H_2S_2O_8=194.13$

把过二硫酸叫作过硫酸 (persulfuric acid) 是一种错误的叫法。这种产品的合成方法有硫酸低温电解法[43]和氯磺酸用过氧化氢氧化的方法[44]。

制法[44] $2HSO_3Cl + H_2O_2 \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2HCl$

将纯氯磺酸强烈冷却，按理论量徐徐加入100%过氧化氢，反应一边进行一边发生氯化氢气体，加完过氧化氢之后长时间内还继续发生氯化氢。当发生停止时，慢慢加热用抽气泵抽滤除去氯化氢。将生成物放置在密闭器中，温度下降到室温则大部分形成结晶。也可以冷却或加晶种促使它结晶。在此期间也还是继续发生氯化氢，母液中氯磺酸HSO_3Cl和过一硫酸H_2SO_5含量增加。在大约12小时后用玻璃过滤器将结晶迅速过滤分离。纯度为92～98%。收率为60%。将母液进一步强烈冷却时可以回收相当数量的低纯度酸。

性质 过二硫酸为无色细小结晶，具有强烈吸湿性，有臭氧臭，具有极强的氧化能力。比重1.30 (0℃)。纯品在数周内是稳定的，但非纯品是不稳定的。大约在65℃熔融并分解。将酸的结晶加到未经冷却的水里时，发出声响而溶解，完全分解为过一硫酸和过氧化氢。将少量结晶加到冰水里，虽不马上分解，但逐渐水解生成过一硫酸、过氧化氢和硫酸。虽可溶于乙醇但不分解。微溶于乙醚。

【333】 连二硫酸 (dithionic acid) $H_2S_2O_6=162.13$

制法[45][46] $BaS_2O_6 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_6 + BaSO_4$

向连二硫酸钡 $BaS_2O_6\cdot 2H_2O$ 水溶液添加准确计算过的当量稀硫酸。取溶液的一部分，再加硫酸或氯化钡水溶液，以不生成沉淀为限。

反应后，将硫酸钡过滤分离。如有必要可以将这种溶液在减压下，于五氧化二磷的干燥器中浓缩，比重达1.347为止。

性质 连二硫酸无色无臭，呈酸性。虽然稀薄水溶液稳定，但是浓水溶液发生如下反应：

$$H_2S_2O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2$$

【334】～【338】 连多硫酸 (polythionic acid) $H_2S_xO_6$ (x =3, 4, 5, 6, 7)

连多硫酸也叫做硫烷二磺酸 (sulfane disulfonic acid)。在乙醚中可以合成以$H_2S_xO_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$表示的乙醚加成物[46]。

$$H_2S_{x-1}O_3 \text{ (或} H_2S_{x-2} \cdot SO_3) + SO_3 \longrightarrow H_2S_xO_6 \text{ (或} H_2S_{x-2} \cdot 2SO_3)$$

$$H_2S_{x-2} + 2SO_3 \longrightarrow H_2S_xO_6$$

这种乙醚加成物不论那一种，当温度上升时，都成为无色透明的油状液体。另外，可溶于无水乙醚中，向其中添加乙酸钾的乙醇溶液时，从对应的游离连多硫酸溶液可以分别得到$K_2S_4O_6$、$K_2S_5O_6$、$K_2S_6O_6$及$K_2S_7O_6$。

a【334】 连三硫酸 (trithionic acid) $H_2S_3O_6=194.19$

制法[47] 将5克连三硫酸钠$Na_2S_3O_6$在乳钵内研成微粉，向其中加2滴水，和150毫升乙醚一起装到保持在－30℃的磨口容器里并激烈搅拌。30分钟后加入10毫升 2M 氯化氢的乙醚溶液，继续搅拌到检测不出氯化物离子为止。在－30℃将乙醚蒸发除去之后，则得到连三硫酸的乙醚加成物。因为生成物带有少量乙醚，平均组成以$H_2S_3O_6 \cdot 2.4(C_2H_5)_2O$表示之（其他连多硫酸也同样）。

在连三硫酸钾水溶液里加入等量高氯酸，将生成的高氯酸钾过滤分离之后，则得连三硫酸水溶液[48]。

性质 $H_2S_3O_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$在约－95℃凝固，加热到 50℃ 则放出硫黄和二氧化硫而分解。微溶于乙醚。向它通干燥氨气时，则得到连三硫酸铵 $(NH_4)_2S_3O_6$的白色结晶。

连三硫酸水溶液无色无臭。高浓度时呈浆状。在常温下徐徐分解，生成硫黄、亚硫酸及硫酸。

b【335】 连四硫酸 (tetrathionic acid) $H_2S_4O_6=226.25$

制法[49] 将50毫升含有3.5毫克分子的二硫化氢一磺酸$H_2S_3O_6$的乙醚溶液冷却到－78℃，向其中添加4.2毫升含有3.5毫克分子三氧化硫的“氟里昂CF_2Cl_2”溶液。大约3小时后，用冷却到－78℃ 的玻璃过滤器（G4）分离作为目的物的白色针状结晶〔平均组成为$H_2S_4O_6 \cdot 2.4(C_2H_5)_2O$〕。

连四硫酸水溶液像下面那样制备：首先将硫代硫酸钠和乙酸铅水溶液混合得到硫代硫酸铅结晶。再加当量的碘放置2～3日，将生成的碘化铅分离出去。向滤液加硫酸使铅生成硫酸铅沉淀出来，添加碳酸钡以除去过量的硫酸[50]。

性质 $H_2S_4O_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 大约在 -60℃ 凝固。只要隔绝水分，在室温下也是稳定的。加热到60℃放出硫黄和二氧化硫而分解。对于乙醚的溶解度虽小，但可溶解于无水乙醇。

连四硫酸水溶液无色无臭，对热比较稳定，煮沸也不分解。煮沸浓溶液时则分解生成硫黄、亚硫酸和硫酸。

c【336】 连五硫酸 (pentathionic acid) $H_2S_5O_6 = 258.31$

制法[49] 用和连四硫酸同样的方法，由三硫化氢一磺酸 $H_2S_4O_3$ 和三氧化硫合成连五硫酸。

连五硫酸水溶液用下述方法制备：将 2.95 克干燥连五硫酸钾 $K_2S_5O_6 \cdot 1.5H_2O$ 用20毫升水溶解，向其中添加溶解2.458克酒石酸的浓水溶液，2日后，将生成的酒石酸氢钾 $KC_4H_5O_6$ 过滤分离之[51]。

性质 $H_2S_5O_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ 在 -53～-51℃ 凝固。只要隔绝水分在室温下也是稳定的。对乙醚的溶解度虽小，但溶解于无水乙醇。

连五硫酸水溶液是无色无臭的液体。在常温下虽然相当稳定，但煮沸则分解。

d【337】 连六硫酸 (hexathionic acid) $H_2S_6O_6 = 290.37$

制法[52] 将50毫升含有12.5毫克分子四硫化氯一磺酸 $H_2S_6O_3$ 的乙醚溶液冷却到 -78℃，加1.4毫升含有12.6毫克分子 SO_3 的“氟里昂”溶液，从得到的透明反应混合物用真空蒸馏除去溶媒后，就得到目的物油状液体〔平均组成为 $H_2S_6O_6 \cdot 2.4(C_2H_5)_2O$〕。

性质 $H_2S_6O_6 \cdot 2(C_2H_5)O$ 是无色透明的油状液体。在室温下分解析出硫黄。对乙醚的溶解度比低级的连多硫酸还大，它的乙醚溶液用浓盐酸分解时，则得到 $H_2S_6O_6$ 水溶液。$H_2S_6O_6$ 的乙醚溶液和水或碱水溶液接触时，则迅速分解析出硫黄。

e【338】 连七硫酸 (heptathionic acid) $H_2S_7O_6 = 322.43$

制法[52] 用和连六硫酸同样的方法从五硫化氢一磺酸 $H_2S_6O_3$ 和

三氧化硫可以得到$H_2S_7O_6 \cdot 2(C_2H_5)_2O$。

性质 连七硫酸的性质与连六硫酸相类似。

【339】 氟代硫酸 (fluorosulfuric acid) $HSO_3F=100.06$

氟代硫酸是有机合成化学反应常常使用的试剂之一。$HSO_3F \cdot S_6F_5$体系混合物是酸性特别强的酸这一点兴趣甚浓[52]。过去叫作氟磺酸❶。

制法[54] $SO_3 + HF \longrightarrow HSO_3F$

将400克（210～225毫升）液态三氧化硫装入容量约为1升的铁制蒸馏甑，甑上用银焊平行地焊接着可以向溶液里送气用铜管（外径1厘米）和排气用铜管。进气管用聚乙烯管和氟化氢钢瓶相接，排气管经过聚乙烯空瓶与吸气器连接。将蒸馏甑用水冷保持在30～35℃下用～4小时通入氟化氢气体。当蒸馏甑重量增加大约100克时停止通氟化氢。将蒸馏甑加热到约100℃，将未反应物用吸气器抽吸除去。冷却后将甑内发烟性液体装到带支管的烧瓶里进行蒸馏。蒸馏用玻璃制通用磨口器皿，磨口部分涂上氟化油等要注意防潮。在蒸馏过程收集160～163℃馏分，得量约为450克（收率为90%）。

性质 氟磺酸是无色的比较粘稠的发烟性液体。熔点－87.3℃。沸点162.6℃。120毫米汞柱时沸点110℃，19毫米汞柱时77℃。密度1.740克/厘米^3(20℃)[55]。氟化氢、氟化钾、五氟化锑等很容易溶解于HSO_3F。和水接触时，激烈分解生成氟化氢和硫酸。尚有合成氟磺酸盐时，用氟化物和三氧化硫反应的方法比用氟磺酸中和法还多[56]。

【340】 氯代硫酸 (chlorosulfuric acid) $HSO_3Cl=116.52$

氯代硫酸习惯上叫作氯磺酸 (chlorosulfonic acid)。工业品根据JIS K1411规定，HSO_3Cl含量：1级98%以上；2级95%以上。买不到市售品时和纯度不能满足要求时，可由三氧化硫和盐酸的加成反应[57][58][59]，或硫酸用五氧化二磷脱水经氯化反应[57][58]合成之。

制法[57] $SO_3 + HCl \longrightarrow HSO_3Cl$

---

❶ 日本现在叫氟代硫酸，我国习惯上称为氟磺酸今后统一译为氟磺酸。——译注

在三口烧瓶里，装一半含有38～42%游离 SO_3的浓发烟硫酸。第一口插入一支可达瓶底的进气用玻璃管，第二口装温度计，第三口接回流冷凝器。在冷凝器的前端和氯化钙相连以防止进入水分。在室温下从进气管慢慢通入干燥氯化氢气体。当不再吸收氯化氢气体时，用普通的冷凝器换下回流冷凝器，在通氯化氢气体的条件下进行蒸馏，收集145～160℃馏分。然后再进一步注意分馏，取151～152℃馏分。得量对发烟硫酸中的游离SO_3是恒量。

性质 氯磺酸是无色的腐蚀极严重的发烟液体。熔点为－81℃。沸点151～152℃。比重1.784(0℃)，1.753(20℃)。液滴落到水中时发出声响水解，生成硫酸和盐酸。

【341】 氨基磺酸 (amidosulfuric acid) $H_2NSO_3H=97.09$

氨基磺酸也叫磺酰胺酸 (sulfamide acid)。过去叫磺胺酸(sulfaminic acid)。市场上出售的有符合JIS K8587指标的特级试剂、分析用标准试剂及其他。它的制造一般采用尿素和发烟硫酸作用的方法。

制法[60]❶ $CO(NH_2)_2+H_2S_2O_7\longrightarrow 2H_2NSO_3H+CO_2$

将50毫升浓硫酸（比重1.84，96%）装入500毫升三角烧瓶，用水冷却，在充分搅拌下将30克尿素一点一点地加入使之溶解。同样在水冷却下再慢慢加入100毫升 60% 发烟硫酸使之混合，液温不要大于45℃。将这个混合物的温度提高到80℃以上时，边生成二氧化碳边进行反应。这个反应是显著的放热反应，同时，随着温度的上升反应速度也迅速加快，因而引起非常激烈的反应，要调节反应速度是相当困难的。

因此，将上述混合物一点一点地装到另外的三角烧瓶中，加热到80℃以上使其反应。因为生成的氨基磺酸在母液中几乎不溶而析出。这样操作使全部混合物反应之后，冷却放置几小时，用玻璃过滤器抽滤，用50%硫酸洗涤。收率为90～95%。用少量水洗涤后，从热水（60～70℃）里重结晶两次以上则得纯品。

---

❶ 这里介绍的方法是为了便于作实验，将Baumgarten方法[60]作了一些修改。

性质 氨基磺酸是无色结晶，没有吸湿性。熔点205℃（分解）。在100克水中的溶解度为：14.7克（0℃）；21.3克（20℃）；41.9克（70℃）。水溶液在室温下相当稳定，但随着温度的上升水解逐渐显著，在80℃以上水解更快。

【342】 硫酰二胺 (sulfonyl diamine) $SO_2(NH_2)_2=96.10$

硫酰二胺也叫硫酸二胺 (sulfuric diamide)。过去也叫作磺酰胺 (sulfamide)。

制法[61][62] 由硫酰氯和液氨按下述反应很容易生成硫酰二胺。

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 \longrightarrow SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

取75毫升充分干燥的液氨装入用干冰-氯仿-四氯化碳冷媒浴冷却的烧瓶，在1000转/分的高速搅拌下添加210毫升溶解20毫升硫酰氯的干燥石油醚溶液。一次加量过多易引起局部过热使收率下降。用20～40分钟加完后，把烧瓶从冷媒浴上取下，将过量氨蒸发掉，再用倾析法把石油醚分离除去。最后残存的少量氨和石油醚在减压下加热除去之。反应物是白色固体，用乙酸甲酯在 Soxhlet 抽提器里进行两小时以上的抽提。虽然丙酮、乙酸乙酯、甲基乙基甲酮都可以作为溶剂使用，但如用乙酸甲酯在纯度和收率这点上更好。在抽提之前用水将反应物溶解，调至酸性放置一周后减压干燥，然后再抽提可提高收率10～15%。这是因为这个操作使亚氨基磺酰胺水解生成硫酰胺和氨基磺酸的缘故。抽提液在减压下使溶剂蒸发形成结晶。这种结晶用水重结晶就得到提纯。

性质 硫酰二胺无色无味为斜方板状结晶。熔点92.1℃。比重为1.807。在250℃分解。易溶于液氨、热甲醇，也溶于丙酮、乙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯等极性有机溶媒。向其水溶液加硝酸银和氨，则生成难溶性沉淀$SO_2(NHAg)_2$。

【343】 亚硒酸 (selenous acid) $H_2SeO_3=128.97$

市售试剂根据JIS K8035规定，有特级品（H_2SeO_3 含量95.0～100%）和一级品（95.0～101.0%）。在实验室里可从二氧化硒浓水溶液中晶析生成。

制法[63][64] $SeO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_3$

将纯SeO_2装入瓷盘，用少量热水溶解。在水浴上一边注意不要混入灰尘，一边加热浓缩至开始析出结晶。放冷后，用玻璃过滤器将析出的结晶过滤分离，用水重结晶。结晶夹在滤纸里将母液除去之后，在装有氢氧化钾的真空干燥器里放置数日使之干燥。在硫酸或五氧化二磷的干燥器中长时间存放，则脱水变为SeO_2。

性质 亚硒酸为无色或白色六方晶系结晶，具有吸湿性。熔点约为70℃。在水中很好溶解变为比硒酸还弱的酸〔$K_1=4\times10^{-8}$，$K_2=0.9\times10^{-8}$(25℃)〕。向水溶液添加氯化亚锡或碘化钾水溶液时，分别游离出红色硒及碘。即使是灰尘也容易使亚硒酸还原为金属硒。也可溶于乙醇。有毒。

【344】 硒酸 (selenic acid) $H_2SeO_4=144.97$

虽然 JIS 没有规定，但可以买到市售品。据报导硒酸有许多合成方法[65]。

制法[65][66][67] $SeO_2+H_2O_2\longrightarrow H_2SeO_4$

准备一个容量为1升的磨口圆底烧瓶，在旁侧熔接一支直通瓶底的进气管。取150克精制 SeO_2 用 100 毫升蒸馏水溶解，装入瓶中，再慢慢添加 500 克30%过氧化氢溶液。装上回流冷凝器，一边通入氧气一边使混合物回流12小时。生成的硒酸水溶液含有微量亚硒酸H_2SeO_3。用抽气泵抽吸，同时慢慢通入经五氧化二磷干燥过的空气。在这样条件下继续加热使溶液温度达到150℃。按这样操作大约有一半的水分被除去，H_2SeO_4 的浓度可达 85～90%（大约需要4小时）。然后在1～2毫米汞柱的真空下，在注意温度不超过 160℃ 的条件下继续蒸馏，直至接受器里不再出现水的冷凝为止（为了防止烧瓶上部过热，最好用电热器只加热瓶的下部）。将得到的浓缩液倒入盘里，放到装有五氧化二磷的干燥器里，在10～15℃使之形成结晶。取溶液的一部分用干冰冷却作成晶种，把它放到原来的溶液中，可以提高晶析的效率。结晶在 5 毫米汞柱的真空下，通入经五氧化二磷干燥过的空气，使其干燥。得量约为190克。纯度为97～98%。含有水和 2～3% H_2SeO_3 等杂质。

性质 硒酸为无色、六方晶系结晶，有潮解性。比重2.95。熔点

58℃。在260℃以上分解为二氧化硒、氧气和水。易溶于水，和硫酸大体相似是二价强酸。并显示强氧化性。和SO_3—H_2O体系一样，能够形成$H_2Se_2O_7$·$H_2Se_3O_7$等连多硒酸。

【345】 原碲酸 (orthotelluric acid)　$H_6TeO_6=229.64$

通常叫作碲酸的就是原碲酸。在结构上它不是偏碲酸H_2TeO_4的二水合物，而应该看作是$Te(OH)_6$。虽然JIS没有规定，但可以买到市售品。碲酸可用高效氧化剂氧化单质碲或二氧化碲来合成。关于碲酸的合成还有向纯单质碲加氯酸加热的方法[68][69]、TeO_2在硝酸中用高锰酸钾氧化的方法[70]、单质碲或TeO_2在硫酸或碱溶液中用过氧化氢氧化的方法[71][72]、单质碲用硫酸和三氧化铬CrO_3氧化的方法[73]等。

制法[70]　$5\ TeO_2+\ 2\ KMnO_4+6HNO_3+12H_2O\longrightarrow 5H_6TeO_6+2\ KNO_3+2Mn(NO_3)_2$

在充分搅拌的条件下，向由10克TeO_2、40毫升浓硝酸及100毫升水组成的沸腾悬浮液，添加高锰酸钾水溶液（5克$KMnO_4$用100毫升水溶解）每5分钟加5毫升。添加完了后再煮沸50分钟以减少二氧化锰。然后慢慢加入3%过氧化氢溶液（大约用50毫升），使残存的二氧化锰全部溶解。把得到的透明溶液继续煮沸浓缩到大约60克为止。加10毫升浓硝酸放置24小时。用倾析法将母液从结晶分离出来煮沸到约25克，再加10毫升浓硝酸放置24小时。把得到的结晶合并，用10毫升浓硝酸洗涤3次（最好用离心洗涤）。用25毫升水和17毫升浓硝酸的混合溶液进行重结晶，用硝酸洗涤后在100℃加热1小时。粉碎后在100℃再加热15分钟。纯度为99.85%。收率为75～85%。

性质　原碲酸有无色立方晶系（以浓硝酸晶析出来的）产品和单斜晶系(立方晶系结晶经加热生成的)产品。比重分别为3.17及3.071。熔点136℃（在封闭管中)。稍溶于水成为弱的二价酸（$K_1=6\times10^{-7}$)。可溶于除硝酸以外的无机酸。在10℃以下使它结晶则生成四水合物。在空气中加热到100～200℃脱水生成水不溶性聚偏碲酸$(H_2TeO_4)_n$。在300℃以上生成三氧化碲，400℃以上则分解为二氧化碲和氧气。

【346】 **硝酸** (nitric acid)　$HNO_3=63.01$

市场出售的除符合 JIS K8541的试剂特级、一级硝酸外，还有纯度更高的精密分析用硝酸。这些产品都是60～70%(比重1.38～1.42)水溶液。另外还出售含有94～99.7%（比重1.50～1.52）硝酸的发烟硝酸（NO_2含量在0.1%以下）也有特级品和一级品。市售品几乎全是氨氧化法氧化的氧化氮，加水溶解作成硝酸的。比较有害的杂质不多，可以直接应用于一般用途[74]。

从含水硝酸制备100%硝酸时，在硝酸里加硫酸进行蒸馏[75]。为了避免骤沸，在500毫升 Claisen 烧瓶上装上毛细管和温度计，和冷凝器、接受器、安全汽水阀相连接(连接全部用磨口玻璃)，用吸气器进行减压蒸馏。将120毫升浓度尽可能高的硝酸装入蒸馏烧瓶，用冰-氯化钠混合物冷却，再慢慢加入240毫升同样用冰-氯化钠冷却的浓硫酸使之混合。然后设备排气之后在水浴上密切注意地加热。在22毫米汞柱、37～40℃下蒸馏出无色硝酸，流到接受器里。蒸馏得到的硫酸用同样的方法加2倍量的浓硫酸进行再蒸馏。在20毫米汞柱下纯硝酸在36～38℃馏出。

也可以用硝酸镁代替浓硫酸。

100% 硝酸是无色液体。熔点41.6℃。沸点83℃。比重12.5(15℃)。不含氧化氮的硝酸，用2倍量的水稀释之后，加稀薄的高锰酸钾水溶液，其颜色也不消失。100% 硝酸在非常长的时间内贮存，尤其是在光线照射的地方，要想不分解是不可能的。硝酸的水溶液(68.8%HNO_3) 在122℃具有最高的沸点。

【347】 **次膦酸** (phosphinic acid)　$HPH_2O_2=66.00$

次膦酸也叫作次亚磷酸 (hypophosphorous acid，日文叫作次亚磷酸)。从制造次膦酸盐开始，用酸分解、离子交换、抽提等各种方法制造游离的次膦酸。一般市场上不出售游离酸。

制法1[76]　离子交换树脂法

将大约70克用水湿润的阳离子交换树脂装填到玻璃管（内径25毫米，长约25厘米）里，用5M 盐酸大约流通15分钟，充分水洗后，使纯度高的次膦酸钠水溶液（15克/60毫升 H_2O）从中流过。树脂柱先

用50毫升，然后用25毫升蒸馏水冲洗。将流出的酸和洗液合并，在水浴上蒸发浓缩。将浓缩的酸放在高真空、有五氧化二磷的干燥器中脱水、冷却、结晶。结晶在冷的瓷板上除去母液，然后熔化再冻结进行重结晶（纯度约为98%）。

树脂水洗后用5M 盐酸再生、水洗。这个方法的优点在于磷酸、膦酸等杂质较少，在高真空下蒸发浓缩，次膦酸也不分解。

制法2[77]　次膦酸钡的酸分解法

向5升水溶解有285克次膦酸钡的溶液里，在搅拌下添加稀硫酸（浓硫酸：水＝100克：300～400克），放置一日，将上层澄清液以容积计浓缩到1/10。接着在铂皿中加热到105℃使之继续蒸发（用温度计搅拌）。为了防止铂皿的局部过热，放在铁丝网上加热，当溶液温度达到105℃时迅速过滤，使滤液升温到110℃（要避免沸腾）保温15分钟之后，慢慢升温到130℃(有可能升温到138℃，发泡也不分解)，在这个温度下保温10分钟后，冷却移到带有玻璃塞的烧瓶里过滤，冷却到－2～－3℃则形成结晶。

制法3　抽提法

次膦酸钙或次膦酸钡盐和当量硫酸或当量草酸反应，生成游离的次膦酸[78]之后，用乙醚连续进行液-液萃取[79]（次膦酸有少量溶解于乙醚）。从分离溶媒开始，冷却、结晶化。

性质　次膦酸为无色结晶。熔点26.5℃。在过冷却状态为有粘性的液体物质，是一价酸还原性强。次膦酸离子可使Ag、Cu、Ni及其他金属离子还原。易溶于水。比重1.479(20℃)。折射率(n_D^{20})1.4601。水溶液在空气中很难氧化，在130～140℃分解生成磷化氢、磷酸、氢气等。碱性溶液易于分解。要注意结晶状的酸不能加热到50℃以上。

关于磷的低氧化值含氧酸的纯度分析，可参考有关文献[80]。

【348】 膦酸 (phosphonic acid)　H_2PHO_3＝82.00

膦酸也叫作亚磷酸（phosphorous acid，日文叫作亚磷酸）。通常是用三氯化磷水解法制造的。在工业上的制法有：将三氯化磷滴加到盐酸中，既要防止过激的分解又要使其反应，然后脱盐酸制造膦酸的方法；在氮气流中向反应器喷射三氯化磷，同时在185～190℃和过

剩水蒸汽反应，在氮气中于166℃脱水、脱盐酸的方法[81]（产品纯度：$Cl^-<0.05\%$，$PO_4^{3-}<1.4\%$，$H_2O<1.5\%$）等。在实验室里将三氯化磷的四氯化碳溶液用冰水一边冷却一边加水的方法[82]是方便的，可以制得纯度也是99.5%左右的结晶。

制法 将600毫升四氯化碳和200克新蒸馏的三氯化磷装入1.5升三口烧瓶（与120毫升滴液漏斗，搅拌器、冷凝器相连接），气体由冷凝器通过氢氧化钾填充塔排出。在用冰冷却烧瓶、搅拌溶液的条件下，从滴液漏斗用1小时以上的时间徐徐加入75克水。因为反应初期放热较多要一点一点地滴加，全部水加完后，撤下冰冷却器，加速搅拌。搅拌1小时后，将浆状溶液移到分液漏斗用四倍量四氯化碳洗涤以除去盐酸（在烧瓶内出现膦酸结晶时，加3～4毫升水使其溶解）。洗涤后的酸液用玻璃过滤器抽滤移至圆底烧瓶里，烧瓶中发生的气体，用抽气泵经过另一个装满固体氢氧化钠的圆底烧瓶进行真空排气，直到几乎不再发生气体时，将烧瓶放到水浴上加热（60℃）。为了除去少量水和盐酸，要连续排气2～3小时。将膦酸进行过冷却或放到干燥器中使它结晶。

性质 膦酸为白色、冰状结晶。有吸湿性。熔点73～74℃。比重（液状）1.597（76℃）。是二价酸还原能力强。根据核磁共振谱线可知是由1个氢原子和磷原子直接化合的[83]。热分解是相当复杂的，是氧化还原反应，生成磷酸、磷化氢、氢气和若干红磷（分解在250～275℃变快）。在空气中只要没有光照射就不会被氧化。

【349】 聚偏磷酸 (metaphosphoric acid)❶ $(HPO_3)_n=(79.98)_n$

($P_2O_5=88.74\%$)

市场上作为试剂出售的虽是固体聚偏磷酸，但由于固化有共熔了聚偏磷酸钠的情况，因此不能作为纯品使用。聚偏磷酸一般和焦磷酸一样是将正磷酸加热脱水或将五氧化二磷溶解于热磷酸中而成，是各

---

❶ 环式三聚偏磷酸的稀溶液是用阳离子交换树脂使三聚偏磷酸钠水溶液脱碱而成。环式四聚偏磷酸除前述方法外将H型五氧化二磷徐徐加入水中，为了防止余量水解用碱将生成的酸调至pH=7迅速中和可以作为盐类使用[84]（四聚偏磷酸盐收率约为75%，以P_2O_5计）。

种不同聚合度产品的混合物。用金制坩埚将无水结晶磷酸（P_2O_5 72.45%）加热到300℃，要不断测定脱水量，当浓缩至 P_2O_5 含量达到88～90%（理论值为88.74%）时，就得到聚偏磷酸。用磷酸二氢铵的热分解法脱氨、脱水虽可得到，但是既使加热时间相当长，尚有微量氨很难从熔融基体中脱离出来。生成物除了链状聚偏磷酸外还含有微量环式磷酸。

性质 聚偏磷酸通常是无色玻璃状物质。可溶于水。这叫作聚偏磷酸Ⅰ。将聚偏磷酸Ⅰ在320℃加热1小时或在218℃加热20小时，则变为不溶于水的聚偏磷酸Ⅱ。另外，将聚偏磷酸Ⅰ加热到400℃以上时，则变为水溶性聚偏磷酸Ⅲ。将聚偏磷酸Ⅲ灼烧几小时则变为聚偏磷酸Ⅳ。聚偏磷酸Ⅳ在水中发出爆破声崩碎，在水中分散变成难溶性[85]。

一般的聚偏磷酸有吸湿性，水解则向正磷酸和其他链短的聚偏磷酸转化。比重2.2～2.5。在乙醇、酮类、醛类、乙酸酐中可溶。

【350】 连二磷酸 (hypophosphoric acid) $H_4P_2O_6=161.98$

连二磷酸也叫作二磷酸〔diphosphoric(Ⅳ)acid〕。用亚氯酸钠水溶液使单质磷（红磷等）氧化制备连二磷酸二氢二钠水溶液。用乙酸铅使其生成二价铅盐，然后用硫化氢把铅分离除去，将其溶液蒸发就得到连二磷酸[86]。另外，用阳离子交换树脂柱处理连二磷酸二氢二钠也可以得到这个产品[87]。

制法[86] $Na_2H_2P_2O_6\cdot 6H_2O + 2Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$

$$\longrightarrow Pb_2P_2O_6 + 2Na(CH_3COO) + 2CH_3COOH$$

$$Pb_2P_2O_6 + 2H_2S \longrightarrow H_4P_2O_6 + 2PbS$$

将425克乙酸铅溶解于850毫升水的透明溶液（必要时加数滴冰醋酸后过滤），在搅拌下添加到1升水溶解有174克连二磷酸二氢二钠的热溶液中。生成沉淀后放置一夜，抽滤，用少量水洗涤。将沉淀和500毫升水一起装到广口烧瓶中，振荡几小时后抽滤。将这个操作再重复一次，将生成的纯连二磷酸铅 $Pb_2P_2O_6$ 和1升再蒸馏的水一起装入容量为3升大口径圆管容器，搅拌使其分散。在用冰冷却下吹入硫化氢（约7小时），当沉淀物成为均匀的黑色时停止通硫化氢。将生

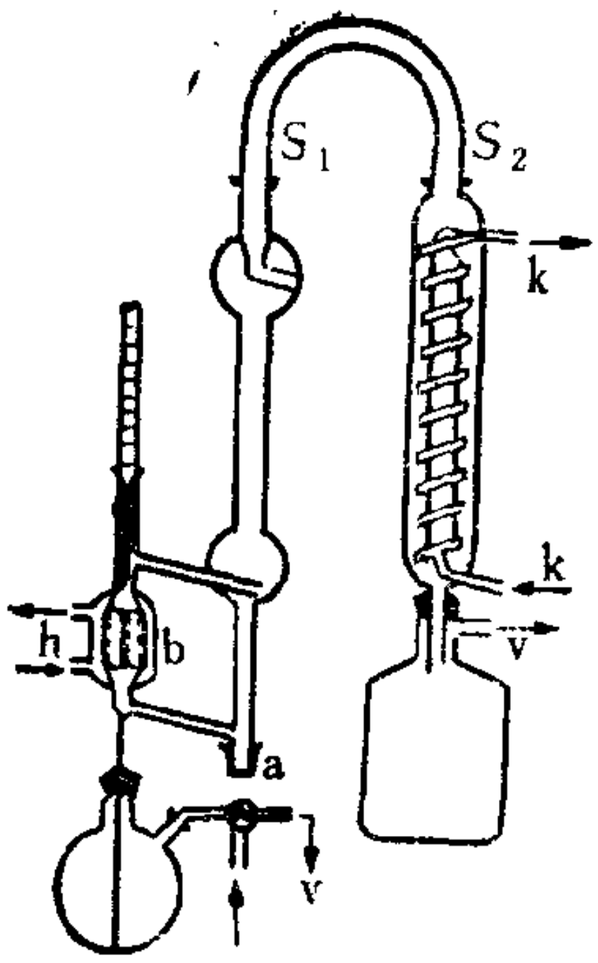


图 4-1 制取连二磷酸用蒸发器
a—排水管；b—蒸发器（五管加热器）；h—加热液体；k—冷却液体；l—空气进口（球形瓶连接管箭头所示）；S_1, S_2—玻璃磨口、球、套管连接部；v—和真空连接

成的硫化铅过滤，向水洗得到的酸水溶液通氮气以除去硫化氢，用玻璃过滤器通过活性炭反复过滤之后，将得到的连二磷酸水溶液（浓度在1升中约为7%）放入如图4-1那样装置的贮槽里。在蒸发器的容量约为60毫米。浴温65℃，压力3～7毫米汞柱下操作，冷凝液接受器用冰-甲醇冷却到－10～－15℃。连接部S_1用润滑脂，其他连接部用优质石蜡密封。大约蒸发2小时之后，将饱和连二磷酸水溶液抽吸返回到贮槽或从a送出。在－78℃冷却后用玻璃过滤器抽滤（要注意防湿），就得到40～43克结晶连二磷酸$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$。在制得的连二磷酸中作为杂质带进来0.3～1.0%磺酸。残存的母液可以不加利用。

性质 连二磷酸为无色斜方结晶（板状）。有潮解性。易溶于水。无水酸和二水合物只要没有潮气，在0～5℃稳定。熔点：无水$H_4P_2O_6$约为73℃（具有较宽的范围）；一水合物为79.5～81.5℃；二水合物为62～62.5℃。连二磷酸虽是四价酸$(HO)_2OPPO(OH)_2$，但在室温下重排变为连二磷（Ⅲ，Ⅴ）酸$(HO)_2P—O—PO(OH)_2$。还可以歧化生成焦磷酸，二膦酸$H_2P_2H_5O_5$。连二磷酸离子在碱性状态稳定，和80～90%氢氧化钠水溶液加热到200℃也很难分解，但在酸性状态则慢慢分解。和硫酸煮沸时，则生成膦酸、磷酸。

注意 在处理连二磷酸结晶和浓溶液时要带胶皮手套和眼镜。碰到皮肤上就形成很难治疗的烧伤，弄到眼睛里腐蚀角膜，因此要特别注意。

【351】 **磷酸** (phosphoric acid) $H_3PO_4 = 98.00$

在工业上是用电炉法制造的黄磷在过量空气下氧化燃烧，将生成

的五氧化二磷水合而成。市场上出售的磷酸有浓度为89%的、85%的和75%的三种。尤其是工业品JIS标准（JIS K 1449-57）的特号，试剂（JIS K 9005-61）的特级品，由于磷酸中所含少量砷以硫化物形态被除去，所以纯度相当高，可以直接在实验中使用。但是尚含有微量铁、重金属、硫黄、卤素等。因此，高纯产品要用重结晶法[88]再行提纯。

提纯方法 将铂-金合金Ⅲ或纯铂Ⅲ装入烧瓶里，再装上85%磷酸，在1毫米汞柱真空、80℃下脱水约7日，浓缩到99%的浓度（在真空系统的中间设置液氮凝水槽，要常常测定冷凝水的重量，观察脱水量）。将高浓度磷酸装入如图4-2所示玻璃制接受槽A（结晶形成装置），在A的底部用干冰-乙醇混合物冷却，就形成晶种。然后将这个装置迅速地放到38℃恒温槽里，晶种慢慢生长温度逐渐下降（不能低于35℃）。在2～3日，酸的大部分都形成了网状结晶。接着通过玻璃容器F_1（装有浮石片和五氧化二磷填充物）将干燥空气导入，收集于容器B的液体酸部分经过C吸出。分离出液体酸有助于磷酸形成结晶。将结晶再熔融，在0.5℃以下，同样反复重结晶。2次以后的结晶中不再含有焦磷酸离子（即使和乙酸溶液中硫酸锌反应，也不生成焦磷酸锌沉淀）。结晶含有99.6%～100.1%磷酸。据报道，还有$H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$结晶[89]、无水结晶磷酸[90]的生成法等。

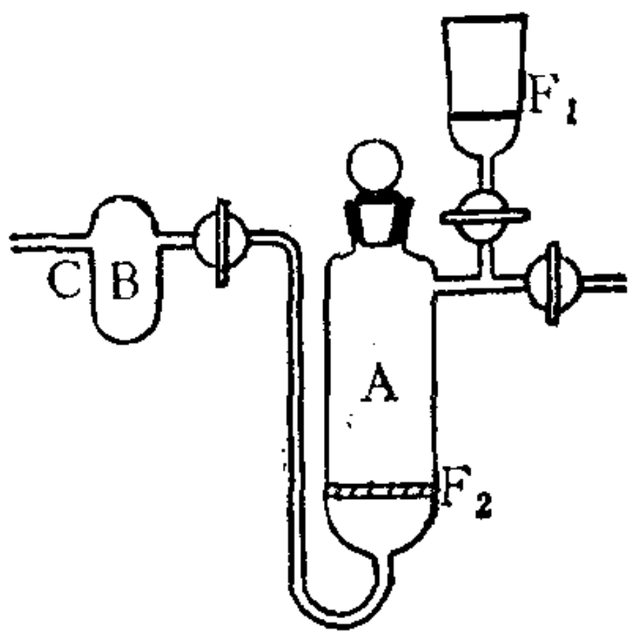


图 4-2 结晶磷酸的制取装置

性质 100%磷酸有吸湿性，为无色透明、斜方柱状结晶。熔点为41.5℃（42.35℃）[91]。比重1.834（18℃）。85%磷酸的沸点为158℃。比重1.685（25℃）。凝固点21.1℃。粘度47.0厘泊。比热0.493卡/克（20～120℃）。电导率0.907/欧姆（25℃）。当量电导率2.07/欧姆（25℃）。

【352】 二磷酸 (diphosphoric acid) $H_4P_2O_7=177.97$

二磷酸也叫焦磷酸(pyrophosphoric acid)。固体焦磷酸是P_2O_5

含量在79.8±0.2%的连多磷酸混合物自然结晶化而形成的。市售品几乎没有纯的。焦磷酸的制备有，将市售85%磷酸脱水浓缩、将五氧化二磷溶解于85%磷酸的方法、连四磷酸的水解、磷酰氯和85%磷酸反应的方法等。另外，制备焦磷酸溶液的方法有用离子交换树脂处理焦磷酸碱金属盐类的方法[92]等。

制法1[93]　85%磷酸浓缩法

将市售85%磷酸避开局部过热，在减压下加热到约180℃脱水(100克85%磷酸的失重约为25～30克)。

制法2[94]　将五氧化二磷溶解于85%磷酸的方法

在激烈搅拌下，按计算量（100克85%磷酸添加95～100克五氧化二磷）将五氧化二磷一点一点地加到磷酸中，边加热边溶解直至透明。向生成的焦磷酸加水将P_2O_5含量调整到79.76%左右。将焦磷酸自然放置（要继续防潮）则形成结晶。结晶的形成在室温下大约需要两周左右，在冰冷却下需要两天到三天。以焦磷酸计含有85～95%[95]。母液中大部分是正磷酸、连三磷酸、偏磷酸及其他连多磷酸混合物。在结晶焦磷酸中也多少含有这些盐类。

制法3[96]　在液体焦磷酸中加晶种的方法

这是大量生产高纯度结晶焦磷酸（Ⅰ型或Ⅱ型）的方法。将市售含84%P_2O_5的连多磷酸（也叫作116%磷酸）用水稀释作成液体焦磷酸（$P_2O_5$79.76%），添加适量（以重量计10～50%）的Ⅰ型或Ⅱ型焦磷酸晶种，在干燥氮气流中以防湿，在30～50℃搅拌下，经过60～180分钟的诱导期，就可以得到纯度为95%以上的结晶焦磷酸。

性质　固体结晶状焦磷酸吸湿性强，也可溶于乙醇、乙醚。加热到熔点以上时，则分解成为含有正磷酸、焦磷酸、三偏磷酸、多偏磷酸等的液体酸。结晶焦磷酸在冰水中不太分解，但在高温下分解，正磷酸的量增加。一般的固体结晶是Ⅰ型焦磷酸（熔点54.3℃）。Ⅰ型结晶在封闭管中于约50℃加热几小时，则变为Ⅱ型（熔点71.5℃），这种产品在室温下是稳定的[97]。

【353】　一硫代磷酸（monothiophosphoric acid）

$$H_3PO_3S=114.06$$

制法[98]　$Ba_3(PO_2S_2)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_2S_2 + 3BaSO_4$

$H_3PO_2S_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3S + H_2S$

将68.5克二硫代磷酸钡 $Ba(PO_2S_2)_2$❶ 加入到50毫升在0℃下的H_2S饱和水溶液里。为了把全部Ba沉淀下来，将必需的0.5M硫酸(约500毫升) 用冰冷却，在激烈搅拌下迅速滴加进去。生成的 $BaSO_4$ 用离心分离法迅速分离除去，溶液用冰冷却抽真空排除H_2S。再将$H_3PO_2S_2$水解，为了生成H_3PO_3S，用冰冷却12小时原封不动地放置。这样处理之后，抽真空将由于水解新生成的H_2S 除去。这个阶段的浓度约为3.5%。但在原来0℃条件下进行真空蒸发也可以浓缩。装上-79℃的捕集器，在高真空下蒸馏时，多少含些H_2S 的水可以在捕集器里除去，这样可以得到大约16克含有约为84%H_3PO_3S的油状物质。

性质　一硫代磷酸为无色溶液。隔绝空气的浓溶液，在-2℃冷藏库贮存时看不到什么变化。进入空气时，慢慢水解，生成的H_2S 被氧化变为硫黄，而混浊。将浓溶液加热到50℃发生大量H_2S。

【354】 氨基磷酸 (amidophosphoric acid)　$H_3PO_3NH_2 = 97.01$

磷酰氯和苯酚反应生成氯代磷酸二苯酯，使其和氨性乙醇作用则转化为氨基磷酸的酯类，用氢氧化钾皂化则得氨基磷酸盐，先和乙酸，再和高氯酸反应则得游离氨基磷酸[99]。

制法[100]　$POCl_3 + 2C_6H_5OH \longrightarrow POCl(OC_6H_5)_2 + 2HCl$

$POCl(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 \longrightarrow PONH_2(OC_6H_5)_2 + NH_4Cl$

$PONH_2(OC_6H_5)_2 + 2KOH \longrightarrow K_2PO_3NH_2 + 2C_6H_5OH$

$K_2PO_3NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow KHPO_3NH_2 + CH_3COOK$

$KHPO_3NH_2 + HClO_4 \longrightarrow H_2PO_3NH_2 + KClO_4$

将154克蒸馏提纯的$POCl_3$和188克C_6H_5OH 的混合物加热回流几小时，将产生的氯化氢完全除去。在冷却下于0℃，将得到的油状生成物一点一点地滴加到300毫升用氨饱和的乙醇中，反应物在保持氨性的条件下充分搅拌。将这种乙醇溶液注加到数倍容量的冰水中，将

---

❶ $Ba(PO_2S_2)_2$ 是由$Na_3PO_2S_2$和$BaCl_2$ 的复分解而制成的，关于二硫代磷酸钠$Na_3PO_2S_2$可参见[526]。

作为结晶析出的氨基磷酸二苯酯抽滤出来，减压干燥。粗氨基磷酸酯的得量约为160克。用200毫升乙醇重结晶得到的纯品（熔点148℃）的得量约为100克。乙醇母液中多少含有一些杂质的酯类，加水使酯类生成沉淀可回收约50克。将酯类的一部分即125克徐徐加入到KOH温水溶液里，这种溶液是用140克KOH溶解于280毫升水配制的，煮沸5分钟皂化终了。将混合物放在冰浴中冷却，用50%乙酸调至酸性时，$KHPO_3NH_2$结晶就沉淀出来。将沉淀抽滤，用50%乙醇、无水乙醇、乙醚顺序洗涤。得量约为50克。取其一部13.5克溶解于125毫升冰水中，在冷却下一点一点地添加10%$HClO_4$。将生成的$KClO_4$沉淀迅速抽滤分离，向滤液加700毫升乙醇，用在水浴中冷却的方法，使粗的$H_2PO_3NH_2$析出，将其抽滤，用乙醇、乙醚洗涤并干燥。得量约为8克。再用水溶解，添加乙醇重结晶，则得到约4克纯氨基磷酸。尚可用阳离子交换树脂使$KHPO_3NH_2$进行离子交换，也可以得到氨基磷酸[101]。

作为氨基磷酸的特殊制法，据报导还有用铂的氧化物作催化剂，使$PONH_2(OC_6H_5)_2$氢化的方法[102]。

性质 氨基磷酸以无水合物形式存在，是无色柱状结晶。可溶于水，水溶液水解生成$NH_4H_2PO_4$。结晶状氨基磷酸在100～110℃加热时，则生成连多磷酸铵。作为氨基磷酸盐类，除钾盐外还有铵盐、钠盐，向它们水溶液加硝酸银水溶液则生成氨基磷酸银的正盐$NH_2PO(OAg)_2$、酸式盐$NH_2PO(OH)(OAg)$等。

【355】 二氨基磷酸 (diaminophosphoric acid)

$$HPO_2(NH_2)_2 = 96.03$$

制法1[103]

$$POCl_3 + C_6H_5OH \longrightarrow POCl_2(OC_6H_5) + HCl$$

$$POCl_2(OC_6H_5) + 4NH_3 \longrightarrow PO(NH_2)_2(OC_6H_5) + 2NH_4Cl$$

$$2PO(NH_2)_2(OC_6H_5) + Ba(OH)_2 \longrightarrow Ba[PO_2(NH_2)_2]_2 + 2C_6H_5OH$$

$$Ba[PO_2(NH_2)_2]_2 + 2AgNO_3 \longrightarrow 2AgPO_2(NH_2)_2 + Ba(NO_3)_2$$

$$AgPO_2(NH_2)_2 + HBr \longrightarrow HPO_2(NH_2)_2 + AgBr$$

将95克C_6H_5OH和160克蒸馏提纯的$POCl_3$的混合物，加热回流约

8小时直至脱氯化氢反应结束，生成物在14毫米汞柱减压下蒸馏，只收集115～120℃的馏分。取约180克这样油状液体在激烈搅拌下滴加到750毫升冰冷却的浓氨水中。将沉淀出来的二氨基磷酸苯酯迅速过滤分离，用冰水洗涤后干燥。取制得的粗酯一部分（70～80克）用1000～1250毫升95%乙醇重结晶，反复两次，则得熔点为188℃的纯酯。若二氨基磷酸苯酯用量不在30克以上时，所需产品的得量有可能是极少的。按重量比取1份这种酯类和2份$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$溶解于10份水中，加热煮沸10分钟，将溶液冷却后通入二氧化碳直至溶液成为中性，将生成的$BaCO_3$沉淀立即过滤分离除去。然后向滤液添加10%$AgNO_3$水溶液直至不再生成沉淀为止。将银盐沉淀和上层澄清液分开，悬浮于150～200毫升水中，向溶液添加氨水直至明显地感到氨味之后，用6M硝酸中和使pH为7。就在这时将析出的沉淀过滤分离，向滤液添加硝酸使纯二氨基磷酸银完全沉淀。开始析出的二氨基磷酸银是无定形的，逐渐形成结晶，将结晶抽滤用乙醇洗涤，减压干燥。得量约为20克。然后取10克$AgPO_2(NH_2)_2$悬浮于50毫升水中，在搅拌下一点一点地向溶液里添加氢溴酸（57%）直至反应完了。将析出的溴化银过滤分离，向滤液慢慢添加150毫升乙醇。这种溶液用冰冷却一会儿，就析出结晶性$HPO_2(NH_2)_2$结晶，把结晶抽滤，用70%乙醇洗涤，在减压下干燥。得量约为3.5克。

制法2

$$PO(NH_2)_2(OC_6H_5) + KOH \longrightarrow KPO_2(NH_2)_2 + C_6H_5OH$$

$$KPO_2(NH_2)_2 + CH_3COOH \longrightarrow HPO_2(NH_2)_2 + CH_3COOK$$

按制法1同样操作制备30克二氨基磷酸苯酯，再用30毫升水溶解30克KOH配制成温水溶液，将这两种物料混合加热煮沸几分钟，冷却后，加30克冰醋酸和10克水的混合物，再加300毫升乙醇。将这种酸性溶液保持于冰浴中，析出粗二氨基磷酸沉淀，抽滤后用乙醇和乙醚洗涤，在空气中干燥，得量则为11克（以酯为基准为60%）。提纯时将二氨基磷酸溶解于少量水中加乙醇进行再沉淀。

制法3[104]　将5.1克$PO(NH_2)_3$和100毫升10%NaOH水溶液在水

浴上加热两小时，则发生如下反应：

$$PO(NH_2)_3 + NaOH \longrightarrow NaPO_2(NH_2)_2 + NH_3$$

向这反应溶液添加20%$HClO_4$使pH值为 6 ，再加 10% $AgNO_3$ 水溶液则得二氨基磷酸银。从银盐制二氨基磷酸的方法按制法 1 进行。

性质 二氨基磷酸为无色六角柱状或针状结晶。虽比一氨基磷酸稳定，但在大气中放置几个月就变为一氨基磷酸氢铵。

$$HPO_2(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow NH_4HPO_3NH_2$$

因此，必须在密闭容器中保存。

【356】 三氨基磷酸 (phosphoric triamide) $PO(NH_2)_3 = 95.04$

三氨基磷酸是用磷酰氯和氨在冷却的氯仿中反应生成的。

$$POCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

副产的氯化铵，和二乙胺反应，则变为二乙基氯化铵。

$$NH_4Cl + NH(C_2H_5)_2 \longrightarrow NH_3 + (C_2H_5)_2NH_2Cl$$

虽然二乙基氯化铵在氯仿中是可溶的，但三氨基磷酸是不溶性的，因而可以分离，用甲醇可以很容易地进行重结晶。

制法[105][106][107] 在 2 升三口烧瓶上装密封的搅拌器、带有冷却管的滴液漏斗，与装有氢氧化钠干燥管的进料管相连接，将管通到贮水槽。取1.5升蒸馏法提纯的氯仿装入烧瓶，在乙醇-干冰浴中冷却到 -15℃。向氯仿通入干燥氨气使其饱和。将 60 克（37 毫升）氯仿和100毫升$POCl_3$ 混合物装入滴液漏斗，用 2 小时滴加到烧瓶里。滴加时烧瓶内物料要充分搅拌，而且要保持在 -15℃。在此期间还要通氨气。反应容器从冷却浴上取下之后放置一昼夜，生成的沉淀要迅速抽滤，用干燥氯仿洗涤，减压干燥。得量约为110克。

然后将反应生成物送到带有回流冷凝器的圆底烧瓶中，加 250 毫升氯仿，160克（230毫升）二乙胺。将这混合物在 60℃加热 4 小时（因为超过60℃温度则分解，应该避开）。再加200毫升氯仿，将生成物$PO(NH_2)_3$过滤分离。生成物用氯仿洗涤直至洗液中没有 Cl^- 反应为止。生成物在减压下干燥，得量为34克。使用无水甲醇重结晶3次，可得纯产品约为26克（以$POCl_3$为基准为70%）。

另一种方法是用特殊的反应装置，向冷却的液氨中直接加磷酰氯

使其作用，副产的氯化铵溶解于液氨中，可以将 $PO(NH_2)_3$分离出来[108][109]。

性质 三氨基磷酸是无色针状结晶，大多数为单斜晶系。可溶于甲醇，也非常易溶于水。在水溶液中是不稳定的，经过氨基磷酸盐变为正磷酸盐。与氢氧化钠水溶液加热时，则生成二氨基磷酸盐。向悬浮于乙醚中的 $PO(NH_2)_3$通入氯化氢气体在－15℃时，生成四氨基磷酸亚胺$(NH_2)_2P(O)—NH—P(O)(NH_2)_2$，在30℃时生成五氨基三磷酸二亚胺$(NH_2)_2P(O)—NH—P(OH)(NH_2)—NH—P(O)—(NH_2)_2$。$PO(NH_2)_3$在甲苯中于120℃加热时，也可以生成这些化合物。三氨基磷酸在有湿气的空气中放置几个星期时，则变为一氨基磷酸氢铵，因此必须在玻璃密闭容器中贮存。

【357】 四氨基焦磷酸 (diphosphoric tetramide)

$$P_2O_3(NH_2)_4 = 174.04$$

四氨基焦磷酸是四氯三氧化磷$P_2Cl_4O_3$和氨在氯仿溶液中反应生成的。这个反应生成物用液氨处理，使氯化铵溶解分离掉则得到纯粹的$P_2O_3(NH_2)_4$。

制法[110][111] $P_2Cl_4O_3 + 8NH_3 \longrightarrow P_2O_3(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$

将 8 克$P_2O_3Cl_4$溶解于20 毫升氯仿的溶液，在冷却并搅拌下滴加到750克经脱水干燥的氯仿的氨溶液里。尽可能避开与空气接触的条件下，把反应生成物抽滤，用氯仿洗涤，在减压下干燥。四氨基焦磷酸是用液氨处理反应生成物，将氯化铵溶解除去而得到的。得量为75%。

$P_2Cl_4O_3$和液氨直接反应也可以生成四氨基焦磷酸[110]。如果$P_2Cl_4O_3$向液氨中的滴加速度不是慢慢进行的话，则有生成水不溶性缩聚物的危险。

【358】 三氨基硫代磷酸 (thiophosphoric triamide)

$$PS(NH_2)_3 = 111.10$$

三氨基硫代磷酸是用和三氨基磷酸相同的方法制造的[112]。氨和硫代磷酰氯在冷却的氯仿中反应生成的，使用二乙胺就能够把副产氯化铵分离出来[113][114]。

制法 $PSCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow PS(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$

反应装置与合成三氨基磷酸〔356〕时是一样的。将氨的氯仿溶液，保持在－15℃，在搅拌下要特别小心地滴加到60克刚刚蒸馏提纯的$PSCl_3$里。反应生成物（105克）和三氨基磷酸一样，用225毫升氯仿和100克二乙胺的混合溶液处理。粗三氨基硫代磷酸的得量约为32克，用甲醇重结晶可得26克纯产品。

性质 三氨基硫代磷酸的结晶为无色斜方晶系。这个化合物可溶于水、甲醇，但不溶于乙醇。三氨基硫代磷酸和氢氧化钠一起加热时，生成二氨基硫代磷酸钠。

$$PS(NH_2)_3 + NaOH \longrightarrow NaPOS(NH_2)_2 + NH_3$$

这种产品在有湿气的空气中长时间暴露时，就生成硫代磷酸氢铵。

$$PS(NH_2)_3 + 3H_2O \longrightarrow (NH_4)HPO_3S + NH_3$$

因此，三氨基硫代磷酸必须在密闭容器中贮存。

【359】 亚砷酸 (arsenious acid) $H_3AsO_3 = 125.94$

按照JIS K 8044，亚砷酸作为三氧化二砷的别名使用，但这是一种错误的叫法。虽然三氧化二砷用水溶解可以得到亚砷酸，但是不能得到无水的酸（H_3AsO_3、$HAsO_2$），水溶液蒸发之后重新析出As_2O_3。

$$As_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_3 \text{（正亚砷酸）}$$

$$As_2O_3 + H_2O \longrightarrow 2HAsO_2 \text{（偏亚砷酸）}$$

As_2O_3在100克水中的溶解度为：1.21克（0℃），1.81克（20℃），2.31克（30℃），8.18克（98.5℃）。水溶液呈弱酸性。

注意 剧毒。

【360】 砷酸 (arsenic acid) $H_3AsO_4 = 141.94$

五氧化二砷的水合物$As_2O_5 \cdot nH_2O$叫作砷酸。JIS没有规定，市场上出售的是$H_2AsO_4 \cdot 1/2H_2O$含量大约为60%的产品。单质砷或三氧化二砷As_2O_3用浓硝酸氧化就可以制得砷酸。

制法〔115〕〔116〕

$$4As + 10HNO_3 + H_2O \longrightarrow 4H_3AsO_4 + 5NO + 5NO_2$$

$$As_2O_3 + 2HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3AsO_4 + NO_2 + NO$$

将100克As_2O_3装入磨口烧瓶，在加热下慢慢滴加100毫升浓硝酸（比重1.38），加热到不再产生氧化氮气体（导入浓硫酸中，可以作

为硫酸亚硝酰酯收集之）为止。只将上层澄清液分离出来，将它蒸干。残余物用少量水溶解，用玻璃过滤器过滤。将滤液加热浓缩，当溶液温度到130℃时停止。放置冷却后，装入装有浓硫酸的干燥器，在冷藏库中析出结晶$H_3AsO_4 \cdot 0.5H_2O$并进行干燥。

性质 砷酸是美丽的无色透明斜方晶系结晶，具有潮解性。熔点为36℃。在－30℃析出结晶时，则得到H_7AsO_6（即$As_2O_5 \cdot 7H_2O$）。另一方面，加热到175℃，则从溶液中析出$As_2O_5 \cdot 5/3H_2O$。不论那一种水合物加热到250～300℃都脱水变为As_2O_5。100克水溶液里溶解的As_2O_5量为：37.3克（0℃），38.3克（10℃），39.7克（20℃），43.3克（100℃）。

注意 有毒。

【361】 **甲酸** (formic acid) $HCOOH=46.03$

市场出售的甲酸一般是工业品，90%水溶液。通常可以直接使用。需要提纯或浓缩时，可作如下处理[117]：

（1）将90%水溶液强烈冷却使甲酸析出结晶。

（2）用精馏塔分馏。

（3）加入甲酸丙酯进行混合蒸馏，蒸馏液分为两相。再将其中甲酸丙酯相蒸馏则得纯甲酸。另一相是水相含有1%甲酸。

（4）向甲酸溶液添加三甲胺、喹啉、脯氨酸、二甲基苯胺等叔胺进行蒸馏时，首先水被蒸馏出来，予以舍弃，继续蒸馏，则加入的胺和甲酸可以分离开。

作为工业品的规格，按JIS K 1356-60有特级、1级、2级、3级等4种。试剂规格为JIS K8264-61。在工业上是由一氧化碳和氢氧化钠或一氧化碳和氢氧化钙制成的。

性质 纯甲酸是熔点为8.40℃、沸点为100.75℃的无色液体。比重1.2196（20℃）。有刺激臭。易溶于水、乙醇、乙醚。水溶液有很强的酸性（比乙酸强的多）。电离常数1.76×10^{-4}。和水形成沸点为107.1℃，以重量计为76.5%的共沸混合物。还原性强。

注意 碰到皮肤上将引起炎症，而且伤眼睛。加热时容易引起火灾。

【362】 乙酸 (acetic acid)　$CH_3COOH=60.05$

乙酸在工业上是用乙酸锰作催化剂对乙醛进行氧化制成的，或者用环烷酸锰作催化剂对烃进行氧化，也有以铑和碘为催化剂用甲醇和一氧化碳合成的方法。一般市售的工业品符合JIS K 1351-66。市售品一般都是100%乙酸，通常叫作冰醋酸。打算提纯时，加少量高锰酸钾，在常压下分馏，使部分冷冻则为纯乙酸。

性质　乙酸为无色液体。熔点16.63℃。沸点117.8℃。比重1.0492 (20℃)。水溶液为酸性极弱的一元酸。电离常数1.845×10^{-5} (25℃)。极易溶解于水、乙醇和乙醚。

【363】 草酸 (oxalic acid)　$H_2C_2O_4=90.04$

一般市售的草酸为二水合物$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$。在工业上是将甲酸钠煅烧制成草酸钠，使其转化为钙盐，再用硫酸处理则得到草酸。市售品多半都含有草酸钙，可以直接用于一般用途，或者只从水溶液重结晶也可以。草酸的规格：工业品为JIS K 1357-57，试剂为JIS K 8519-61。

提纯方法　将1公斤二水合草酸溶解于7公斤沸水中，煮沸2～3分钟。将上层澄清液倾析出来，加300毫升浓盐酸后冷却。将析出的$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$用水重结晶，然后在95℃干燥至恒重。

性质　二水合草酸$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$为无色、无臭的单斜晶系结晶。加热到100℃或在脱水能力强的干燥器中可转化为无水合物。在封闭管中于101.5℃熔融，在180～190℃分解。无水合物$H_2C_2O_4$是无色、无臭的有吸湿性物质。在空气中变为二水合物。无水合物的熔点为189.5℃，比重为1.90。两者都可溶于水、乙醇和乙醚。对水的溶解度：在0～60℃为$3.42+0.168t+0.0048t^2$%，在50～90℃为$0.333t+0.003t^2$% (t：温度，℃)。水溶液为二元酸。电离常数$K=6.5\times10^{-2}$。

注意　毒性强。

【364】 氰酸 (cyanic acid)，异氰酸 (isocyanic acid)

$HOCN(HNCO)=43.03$

虽然三聚氰酸的热分解可以制成氰酸，但作为原料的三聚氰酸是

用加热尿素生成的粗产品，再用热水经过两次重结晶的产品（这时初次过滤之后，每升溶液要加10毫升浓盐酸），或者用市场出售的三聚氰酸，用同样的方法重结晶提纯的产品（不能省略重结晶）。

制法[118] 将脱水干燥的三聚氰酸装到长为1米、内径为25毫米的高硅酸玻璃管里，填装高度约为70厘米。留一个只能通过氮气流的狭窄通路。从管的一端通入干燥氮气，另一端和作为接受器的200毫升两口烧瓶相连接，把烧瓶浸渍于干冰-乙醚浴中，氮气流开始通过时，用长为25厘米管式炉加热管的未装填三聚氰酸的那部分，空管部分受热之后，将管式炉向装填三聚氰酸部分移动，随着三聚氰酸分解的进展移动管式炉。被收集于接受器的反应生成物在－80℃下抽真空数小时（用油泵），在－20℃和P_2O_5摇混，在冷却为－80℃的接受器里蒸馏，在高真空中进一步进行最后提纯。为了防止堵塞，反应管与接受器之间用大口径管连接。另外，在管内形成的升华产物大量是不易分离的HCN，因此，对它不要加热。收率为80%。

为除去HCN，在用P_2O_5处理之前，将反应生成物和一些Ag_2O摇混几小时，然后在P_2O_5上蒸馏。必要时反复进行这个操作。

性质 氰酸是具有不愉快臭气的无色液体。熔点－86℃。沸点为23.5℃。挥发性极强。0℃蒸气压为271.0毫米汞柱。比重1.140(0℃)。在液体状态易于聚合，0℃1小时就聚合成固体，在室温下更易于聚合。纯粹的液体不是氰酸HOCN，而是异氰酸HNCO，将异氰酸溶解于水时，在水溶液中则变为氰酸HOCN结构。水溶液为一价酸，稀薄溶液在0℃相当长的时间内是稳定的，但在常温迅速分解为氨和二氧化碳。

注意 处理三聚氰酸时，要注意不要碰到皮肤上。

【365】 **氨基氰** (cyanamide) $NCNH_2=42.04$

氨基氰（シアンアミド）在日本通常叫作シアナミド。

制法1[119][120] 水溶液的制法

$$2CaCN_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(NCNH)_2 + Ca(OH)_2$$

$$Ca(NCNH)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2NCNH_2$$

将2升冷水装入5升烧杯，加500克石灰氮（$CaCN_2+C$），用搅

拌器强烈搅拌约30分钟，因为溶液的温度徐徐上升，要冷却保持在30～35℃。用布氏漏斗将不溶物（氢氧化钙、碳及其他）过滤分离之。滤液是$Ca(NCNH)_2$的水溶液，呈强碱性，容易分解。尽快向这溶液通入二氧化碳，使溶液的pH调整到6.5～7.0。把生成的碳酸钙过滤除去。滤液就是浓度为55克/升的氨基氰水溶液。得量约为1.8升。收率约为60%。

制法2[119][120]　结晶的制法

取500克石灰氮和2～3升冷水，像制法1那样操作，制成$Ca(NCNH)_2$水溶液。将这种溶液用冰水冷却保持在10～15℃，在搅拌下一点一点地加20%硫酸（中和所需要的硫酸，按98%硫酸计大约为150克）。当溶液接近中性时，注意添加约1%硫酸。将溶液的pH值准确调整到5.5～6。析出的硫酸钙过滤除掉（将水洗的洗液加到母液里，得量虽可提高，但由于浓度下降，效果并不太好）。滤液在水浴中于70℃以下减压浓缩，当浓缩到80%左右时，趁热将少量不溶物（几乎全是硫酸钙）滤掉，滤液用冰水冷却，析出针状结晶。将此结晶放在五氧化二磷干燥器中进行真空干燥。从母液再反复减压浓缩还可以得到结晶。得量为105～110克。纯度平均为93～94%左右。杂质主要是二聚氨基氰$(NCNH_2)_2$。

进行提纯时，用大约5倍量的无水乙醚轻微加热使其溶解，将不溶物过滤分离出去。在减压下从滤液中把乙酸分离除去，以容积计分离出2/3左右即可停止。然后添加大约10倍量的冷苯有结晶析出。将结晶取出，放到干燥器中进行真空干燥。纯度在98%以上。

性质　氨基氰是无色结晶，具有潮解性。熔点46℃。沸点140℃。易溶于水，也可溶于乙醇、乙醚、难溶于苯。

注意　有毒。碰到皮肤、粘膜等处容易引起湿疹。

【366】 **硼酸**（boric acid）　$H_3BO_3=61.83$

在工业上一般以硼砂为原料，用硫酸处理制造硼酸。日本规格为JIS K8862-64。根据需要可以直接使用市售品，也可以从热水里重结晶而后使用。

制法　将100克反复重结晶的精制硼砂$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$溶解于

250克沸水配制成热的溶液。向这种溶液添加150毫升25%盐酸，放置一日之后在玻璃棉上抽滤，用少量水洗涤几次。然后用3.5倍的沸水反复重结晶。重结晶得到的结晶在氧化焰上呈纯粹的绿色。处理其冷水溶液（1:25）直到没有氯化物离子反应为止。结晶夹在滤纸中间干燥，再放到装有浓硫酸的真空干燥器中干燥。

提纯方法 将硼酸反复进行重结晶。取少量硼酸，装到坩埚里熔融试一试是否成为无色玻璃状。如果变成灰色就说明含有有机物。这时将硼酸和硝酸铵混合熔融成为均匀溶液，再使其固化作成B_2O_3，然后B_2O_3加水煮沸溶解之后，使其蒸发结晶。

性质 硼酸是具有绢丝状光泽的鳞片状结晶（三斜晶系）。熔点185℃（分解）。比重1.43（15℃）。对100克水的溶解度为：2.66克（0℃），4.9克（20℃），8.7克（40℃），14.8克（60℃）23.6克（80℃），39.7克（100℃）。可溶于乙醇，甘油。不溶于乙醚。

在干燥的空气气流中，或在空气浴中于80℃加热脱水几日，就变为偏硼酸HBO_2。这时得到的偏硼酸是3种变态中的一种，熔点为176℃的产品（斜方晶系，比重1.78），将这种产品在140℃再长时间加热，则得到熔点为200.9℃的单斜晶系（比重2.04）产品。再进一步加热则变为熔点为236℃的立方晶系（比重2.48）产品。不论那一种都溶解于水变为硼酸。将偏硼酸灼烧则变为三氧化二硼B_2O_3。

4.3 碱

【367】 氢氧化锂 (lithium hydroxide) $LiOH=23.95$

在市售品中，Merck试剂虽是无水合物，但一般市场上出售的是一水合物。无水合物是用如图4-3所示装置将一水合物脱水而成[1213]。

$$LiOH\cdot H_2O \longrightarrow LiOH + H_2O$$

将876.8克（20.9毫升）一水合氢氧化锂（99.5%$LiOH\cdot H_2O$，0.50%Li_2CO_3）装入装置内，用气体喷灯点火，使转鼓旋转。调节气体喷灯和空气压，使温度保持在130～150℃，在1小时内可以观察到水蒸汽消失，得到粒状干燥氢氧化锂。停止供气，冷却转鼓，当温度下降到大约50℃时，将生成物移到瓶里。移动都必须在充满不含二氧

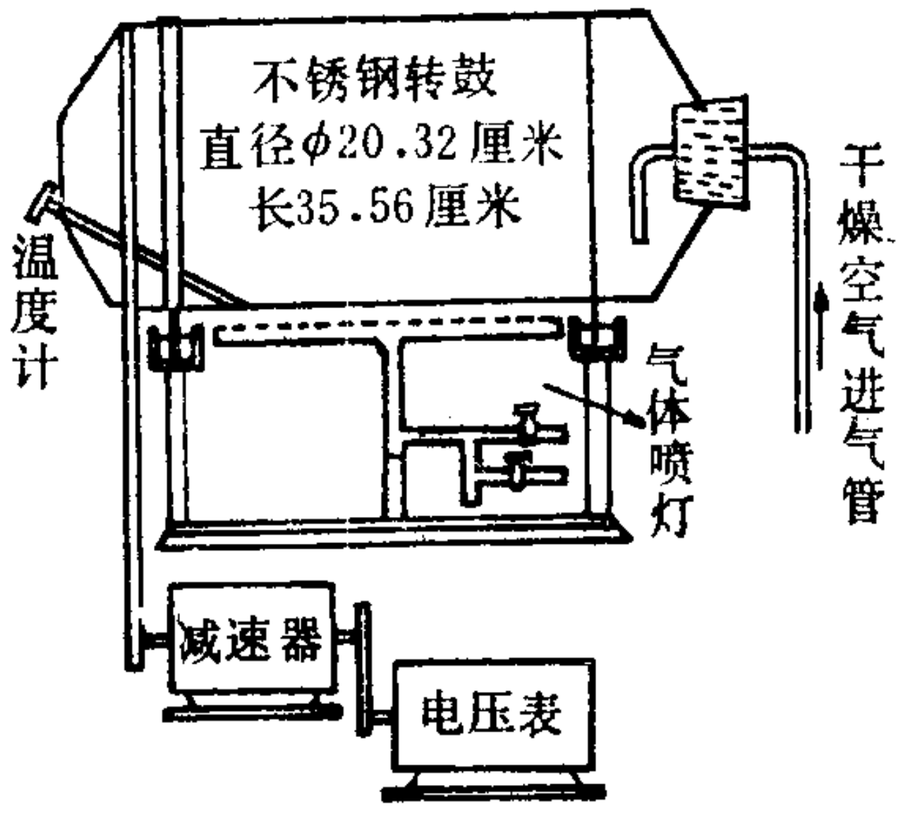


图 4-3 $LiOH \cdot H_2O$脱水装置

化碳的干燥空气的干燥箱中进行。氢氧化锂的纯度为99.0%，含1%Li_2CO_3。

性质 氢氧化锂无水合物为白色粒状物。很易从空气中吸收二氧化碳和水分。碰到皮肤上引起伤害。属于正方晶系。比重1.83。熔点445℃。沸点～925℃。对100克水的溶解度为：12.7克（10℃），17.5克（100℃）。

【368】 氢氧化钠 (sodium hydroxide) $NaOH=40.00$

在工业上叫作烧碱，用氯化钠水溶液电解法制造氢氧化钠。电解法主要有水银法和隔膜法，现在正在全面向隔膜法过渡中。作为试剂水银法产品质量好。市售品有片剂、棒状等成型品或者是薄片状的产品。在质量上也有各种不同的规格。通常含有的杂质主要是铁、氯化钠、硅酸盐等。分析用试剂，这些杂质分别规定为0.001%，0.01%，0.01%以下。比这更常用的试剂含有从空气中吸收二氧化碳生成的碳酸盐，有时含量可达2%以上。由于这种碳酸盐多半都浮在成型品的表面，只要用沸腾过的冷蒸馏水洗涤表面，大都可以除去。再进一步提纯时，用氢氧化钡除去碳酸离子；或用乙醇进行重结晶。日本工业产品规格有JIS K1202-50（固体烧碱），K1203-50（液体烧碱），K1204-71（化学纤维级液体烧碱），K1205-55（化学纤维级液体烧碱试验法）。

提纯方法 将100克氢氧化钠溶解于1升乙醇（分离掉乙醛的纯无

水合物）中，在不含二氧化碳、湿气的干燥空气中过滤（除去碳酸盐、氯化物、硅酸等不溶性杂质），将滤液浓缩除去乙醇。随着浓缩把生成的固体C_2H_5ONa分离掉，用纯无水乙醇洗涤数次，长时间减压加热则得纯品。用这个方法可得剧纯度为99.8%左右的NaOH。

通常在实验室内多半使用水溶液。预先用纯水按1:1比例溶解，冷却，密封，放置几天使碳酸钠沉淀，使用上层澄清液，这比使用以固体形式提纯的要好。

性质 氢氧化钠为无色斜方晶系结晶。在299.6℃转变为立方晶系。熔点328℃。沸点1390℃。比重2.130。通常含有少量碳酸盐和水分，熔点318.4℃。有潮解性，易溶于水，溶解时产生大量的热。很易溶解于乙醇、甘油，不溶于乙醚、丙酮。

注意 氢氧化钠为强碱，是剧药。尽可能不要碰到皮肤上。若碰上尽可能用大量水仔细地冲洗，但是不容易去掉，因此最好用5～10%硫酸镁水溶液冲洗。必须注意，尤其是不能进入眼睛里。如果进入时用大量水冲洗，然后最好用硼酸水冲洗。

【369】 氢氧化钾 (potassium hydroxide) KOH=56.11

氢氧化钾在工业上是用电解氯化钾水溶液的方法制造的。市售品有液体产品，片剂、薄片状、棒状等成型产品，提纯品等。提纯产品是将杂质铁、铝、硅酸等过滤除去之后，用银质容器浓缩而成。日本规格：工业品为JIS K1431-70，试剂为JIS K8574-61。氢氧化钾比氢氧化钠更难脱水，市售品的最高纯度通常也只有85～86%左右。可以用和氢氧化钠同样的方法进行提纯。由于溶解度大不能采用水溶液分离碳酸盐的方法。需要高纯产品时，用不含醛的精制乙醇，按与氢氧化钠同样的方法进行提纯。

性质 氢氧化钾是潮解性很强的无色半透明固体。熔点360.4℃。沸点1320℃。比重2.055。吸收空气中水分、二氧化碳的能力比氢氧化钠还强。水溶液是强碱性，腐蚀性也比氢氧化钠严重。可溶于甲醇、乙醇。

注意 剧药。碰到皮肤上，尤其是眼睛上危险。

【370】 氨水 (aqueous ammonia) NH_3=17.03

市售的试剂通常是28%水溶液（比重0.8980，14.76M）。药典规定是10%水溶液。市售品几乎全是由氢气和氮气合成的合成氨水溶液。日本试剂规格为JIS K8085-72。原料是用从石脑油来的氢气和从空气来的氮气，由于用的是尽可能提纯的，所以制成的产品纯度也高，因此一般市售试剂多半可以直接使用，但是有时吸收空气中二氧化碳形成碳酸盐。欲除这种杂质时，加少量氢氧化钡使碳酸盐沉淀出来，一经煮沸氨以气体状态逸出，用不含二氧化碳的水溶解则为氨水。测定比重即可知其浓度。

性质 氨水是具有氨臭的无色透明液体。呈弱碱性。15℃时比重为0.960（9.91%），0.926（19.87%），0.898（30.37%）。

注意 浓氨水严重地侵蚀粘膜，因此不要弄到眼、鼻、口里。氨在空气中的允许极限为100ppm。为了避免吸收空气中二氧化碳，用橡胶、塑料、玻璃等瓶塞密封，贮存于阴凉处。在室温较高的状态（夏天等）下开盖时，绝对不能把瓶口对着眼睛。这是因为氨水可能喷出的缘故。

【371】 氢氧化镁（magnesium hydroxide） $Mg(OH)_2=58.32$

氢氧化镁利用氧化镁的水化作用，或者镁汞齐和水的反应，虽均可制得，但从镁盐水溶液用碱类沉淀的方法是方便的。

制法 1[122] $MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$

在激烈搅拌下，于70℃向在室温下几乎饱和的 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 水溶液，添加大量过剩的浓氨水。由于$Mg(OH)_2$和CO_2非常容易反应，所用的蒸馏水在使用前必须充分煮沸，而且所用氨水也必须使用纯氨用纯水溶解的。另外，$Mg(OH)_2$和硅酸也容易反应，所以不得使用硬质玻璃。像上面那样处理得到的沉淀在母液中浸泡两日，在这期间加热几次，加热温度为70℃。沉淀先用不含CO_2的水洗涤，接着用涂有石蜡的镍管进行离心分离。沉淀的形成和洗涤均在密闭容器里进行。得到的沉淀在真空中，首先用KOH，然后用 P_2O_5 干燥。这样制得的产品所含杂质为：Cl在0.1%以下，CO_2 0.27%，SiO_2 0.01%。制得的产品为微小结晶。

制法2[123] $MgCl_2 + 2KOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2KCl$

将 1375 克KOH，48.5克$MgCl_2 \cdot 6H_2O$，243毫升水装入广口铂容器，在电炉中加热到210℃，保温至透明（约30分钟），接着用18小时冷却到室温。将熔融物用水溶解，用玻璃过滤器过滤。过滤器上的结晶用蒸馏水洗涤数次，在150℃干燥 2 小时。得到的是直径为0.2毫米左右的充分成长的结晶。

性质 氢氧化镁为无色的六方晶系结晶。比重 2.4。易溶于 酸。在真空中于200℃以上则变为MgO。

【372】 氢氧化钙 (calcium hydroxide) $Ca(OH)_2=74.09$

氢氧化钙在工业上叫作消石灰。日本规格为 JIS R9001-64。将纯氧化钙装入铂皿，在除掉二氧化碳的空气中滴加水使其反应，低温干燥，即可制得，但用下述方法较好。

制法1[123] $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2KOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2KNO_3 + 4H_2O$

将提纯硝酸钙$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$溶解于 500毫升预先煮沸除去二氧化碳的水里。将500毫升不含 CO_2的1M氢氧化钾水溶液一点一点地滴加到这个溶液里。这时既要充分振荡又要保持在 0 ℃。生成的氢氧化钙用总量为12升的水分几次洗涤，过滤分离，在滤纸上冲洗。将沉淀放到装有硫酸（比重1.335）的真空干燥器里干燥 20 小时。这些操作过程，都必须在除去CO_2的空气中进行。

制法2[124] 把两个 50 毫 升烧杯并排放在带有可以卸开上盖的容器中。将30克重结晶的 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于50毫升水中制成氯化钙水溶液装入其中一个烧杯中，将12克NaOH溶解在50毫升水中，并加入少量$Ba(OH)_2$ 使之除去碳酸盐，再将此溶液装入另一个烧杯中。然后将烧杯轻轻地放入容器中，烧杯距离容器上缘 2 厘米处。大约经过 4 周时就能得到长为 1 厘米的结晶，收集起来过滤，迅速水洗，再按稀盐酸，水，乙醇、乙醚的顺序洗涤，然后在110℃进行短时间的干燥。

制法3[125] 将在 10℃饱和的 $Ca(OH)_2$水溶液用20毫升 20%氢氧化钾水溶液进行处理时，在短时间内就可得到细小的结晶。

性质 氢氧化钙为无色六方晶系结晶。在 580℃分解失去水 分。比重2.24。微溶于水，易溶于酸、氯化铵水溶液。

【373】 氢氧化锶 (strontium hydroxide) $Sr(OH)_2=121.63$

将提纯的氧化锶SrO用理论量的水湿润，就引起激烈反应，放出热量，生成白色粉末状$Sr(OH)_2$。再加水时则变为一水合物，七水合物和八水合物。一般，八水合物按下述方法制备。

制法[125] $Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O + 2KOH + 4H_2O \longrightarrow Sr(OH)_2\cdot 8H_2O + 2KNO_3$

将20克提纯$Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$用40毫升经煮沸除掉二氧化碳之后冷却的蒸馏水溶解，保持在0 ℃，滴加100毫升水溶解有当量KOH的溶液（在这样操作过程全部都要除掉二氧化碳）。沉淀用1.5升水洗涤，直至没有K^+及NO_3^-为止。

性质 无结晶水$Sr(OH)_2$是吸湿性很强的无色粉末。熔点375℃。比重3.62。加热时，在701℃变为SrO。

八水合氢氧化锶$Sr(OH)_2\cdot 8H_2O$是无色正方晶系板状或柱状结晶。在100℃变为无水合物。比重1.90。溶解度比氢氧化钙还高。尤其是在高温下溶解的相当多。$Sr(OH)_2$对100克水的溶解度为：0.80克（20℃），17.4克（40℃），21.8克（100℃）。易于吸收二氧化碳，在空气中容易形成碳酸盐。

【374】 氢氧化钡 (barium hydroxide) $Ba(OH)_2=171.35$

市售的是八水合氢氧化钡$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$。工业上的制法是将氧化钡用温水溶解，除掉杂质之后冷却。日本规格为 JIS K1417-61。在实验室里，只要能够制得纯氧化钡BaO，可以用水溶解来制备。分析用试剂就可以满足一般的应用。必要时，像下述那样制备。一般尽可能用沸水溶解，趁热用玻璃过滤器过滤除去碳酸钡，在密闭器中冷却可以使结晶析出。

制法 在浓氢氧化钠水溶液沸腾的状态下，按计算值加入精制硝酸钡粉末使其溶解，趁热过滤，冷却后大部分$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$以结晶形态析出。返复重结晶进行提纯。

性质 八水合氢氧化钡$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$为无色单斜晶系结晶。熔点78℃。在550℃变为无水合物。比重2.18。易溶于水，难溶于乙醇，不溶于乙醚。不论那一种都是二价强碱。$Ba(OH)_2$对100克水的溶解

度为：3.74克（20℃），7.60克（40℃），50.35克（80℃）。

【375】 **氨基锂** (lithium amide) $LiNH_2=22.96$

制法[126] $Li+NH_3\longrightarrow LiNH_2+1/2H_2$

将金属锂装入细长的镍容器放到玻璃管里，将管斜放在电炉中，从一端通入氨，将炉加热到380～400℃。熔融氨基锂流出，在反应管的冷却部分固化。用这个方法，金属锂可以连续地露出新的表面。另外还可以像下述那样操作：将两个镍坩埚放置在装入电炉里的玻璃管内的上部和下部，上部坩埚的底开有三个 1.5 毫米的孔，将金属锂装入其中。向玻璃管内通氨气，加热到 400℃。生成的氨基锂从上部坩埚的孔滴落到下部坩埚里。生成物在氨气流中冷却。

性质 氨基锂是不透明、有光泽的无色结晶块状物。熔点300～400℃。在真空下加热到450℃以上时，生成亚氨基锂释放氨。

【376】 **氨基钠** (sodium amide) $NaNH_2=39.01$

制法 1[127][128] $Na+NH_3\longrightarrow NaNH_2+\frac{1}{2}H_2$

将 100 克纯金属钠放到镍盘上，装到带有密封盖的铁制容器里。盖上开有三个孔，插入进氨管，出气管及温度计。进氨管要装在盖的中心部位。将盖盖好，通入干燥氨气，加热整个设备。在反应开始前用氨将空气置换出去。当金属钠熔化时，使进氨管的前端插到熔化液面下。温度保持在350℃左右，不能降到250℃以下。大约5～7小时之后，将进氨管从熔化液中提出。从出气管取反应气样装入试管，将试管倒立于水中，氨气被吸收之后，确证不残存氢气时反应即告结束。氨基钠在氨气流中冷却。

制法 2[129][130] 将10厘米长、光洁的金属钠丝（约10毫克分子）装入铁盘内，放到大口径玻璃管内。这种玻璃管的一端是磨口玻璃塞，另一端用玻璃管与贮氨烧瓶、水银压力计、冷凝管及活塞相连接。用管式电炉加热。整套装置抽真空关闭活塞，打开贮氨烧瓶的活塞，使氨进到钠容器中，将炉加热到250～300℃使其反应。根据压力计所示压力的变化来判断反应过程。要常常开动活塞把生成的氢气抽吸除去。混在氢气中的氨气用冷却到－180℃的冷凝管捕集。反应24小时结束。

制法 3 用粉末状硝酸铁$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$（100 克金属钠用1克）作催化剂。

用带有密封搅拌装置的四口烧瓶为反应容器，一个支管装上可以用干冰-丙酮冷却的螺旋状氨冷凝器，从另一个支管送入氨气。烧瓶里装入一半液氨，加入硝酸铁，再从另一个支管一点一点地加金属钠（1升液氨加50克）。金属钠片用铁丝插着送入。当蓝色溶液变为灰色时，加新的钠片。最后将过剩氨气蒸发掉，在水浴上把残存部分赶走。

性质 氨基钠为白色纤维状结晶块状物。和水反应激烈。熔点为210℃。大约在400℃升华，在500～600℃分解。和空气接触时，一部分被氧化或被水解。常常由于加热发生激烈爆炸。

参 考 文 献

〔1〕 "Inorg. Synth.", Vol. I, p. 134.

〔2〕 J. SPandan, et al, "Chemistry in Nonaqueous Ionizing Solvents", Vol. 2, p. 206, Pergamon Press Ltd., London(1971).

〔3〕 Z. E. Jolles, ed., "Bromine and its Compounds", p. 90, Ernest Benn Ltd., London(1966).

〔4〕 藤本昌利((物性)编集委员会编), "ものをきれいにする方法", p. 16, 槙书店(1965).

〔5〕 "Inorg. Synth.", Vol. I, p. 78.

〔6〕 R. G. James, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1928, 2726.

〔7〕 R. Klement, Z. Anorg. Allg. Chem., 260, 268(1949).

〔8〕 "Inorg. Synth.", Vol. V, p. 160.

〔9〕 H. L. Friedman, J. Chem. Phys., 21, 319(1953).

〔10〕 石源三, 工业化学杂志65, 470(1962).

〔11〕 Brauer. "Präp. Anorg. Chem.", 2. Aufl., S. 285.

〔12〕 J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol. Ⅰ, p. 300, Longmans, Green & Co. Ltd., London(1960).

〔13〕 "Merck Index of Chemicals and Drugs", p, 237, Merck & Co. Inc., Rahway(1960).

〔14〕 "Gmelins Handbuch, Cl Erg. (B)", S. 423.

〔15〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 2. Aufl., S. 290.

〔16〕 千谷利三, "无机化学(全)" p. 1137, 产业图书(1964).

〔17〕 G. Brauer, H. Distler, Z. Anorg. Allg. Chem., 275, 157(1954).

〔18〕 G. F. Smith, Talanta, 7, 212(1961).

〔19〕 Z. E. Jolles, ed., "Bromine and its Compounds", p. 154, Ernest Benn Ltd., London(1966).

〔20〕 J. W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoreret-

ical Chemistry,",Vol. Ⅱ,Suppl. I, p. 750,Longmans, Green & Co. Ltd. London(1956).
〔21〕 F. Pollak, E. Doktor, Z. Anorg. Chem.,196,89(1931).
〔22〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.",2.Aufl.,S. 288.
〔23〕 Z. E. Jolles, ed.,"Bromine and its Compounds", p. 162, Ernest Benn Ltd.,London(1966).
〔24〕 E, H. Appelman, J. Am. Chem. Soc.,90,1900(1968).
〔25〕 E, H. Appelman, Inorg. Chem.,8,223(1969).
〔26〕 "Inorg. Synth.",Vol. Ⅷ, p. 1.
〔27〕 S. Barkov, Khim. Sks..3,18(1971);C. A.,75,58909n(1971).
〔28〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.",2.Aufl.,S. 289.
〔29〕 A. B. Lamb, W.C.Bray, W.J.Geldard, J. Am. Chem. Soc.,42,1643(1920).
〔30〕 W. C. Bray, A. L. Caulkins, J. Am. Chem. Soc.,53,44(1931).
〔31〕 Y. Aiya, S. Fujii, K. Sugino, K. Shirai, J. Electrochem. Soc.,109,. 419 (1962).
〔32〕 "Inorg. Synth.",Vol. I, p. 172.
〔33〕 J. R. Partingen, R. K. Bahl, J. Chem. Soc.,1934,1086.
〔34〕 C. F. Rammelsberg, Ber.,1,70(1968).
〔35〕 Y. Aiya, S. Fujii, K. Sugino, K. Shirai, J. Electrochem. Soc., 109, 419 (1962).
〔36〕 M. Schmidt, Z. Anorg. Allg Chem.,289,141(1957).
〔37〕 M. Schmidt, G. Talsky, Ber.,92,1526(1959).
〔38〕 M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem.,289,158(1957).
〔39〕 L. F. Audrieth, J. Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents", John Wiley & Sons Inc.,New York (1953).
〔40〕 R. J. Gillespie, E. A. Robinson T.(C.Waddington, ed.), "Non-Aqueous Solvent Systems", Academic Press Inc.,London(1965).
〔41〕 Brauer, "Präp. Anorg.Chem.",2.Aufl.,S. 352.
〔12〕 Vanino, "Präp. Chem.",S. 97.
〔43〕 K. Elbs, O. Schönherr, Z. Elektrochem.,2, 245(1895); Z. Anorg. Allg. Chem.,73,350(1912);Vanino, "Präp, Chem.",S. 96.
〔44〕 J. D'Ans, W. Friederich, Z. Anorg. Allg. Chem.,73, 325(1912); Brauer, "Präp, Anorg. Chem.",2.Aufl.,S. 353.
〔45〕 F. Ishikawa, H. Hagisawa, Sci, Rep.,Tohoku Univ.,21,484(1932).
〔46〕 井上敏, "无化制造",p.98.
〔47〕 M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem.,289,175(1957).
〔48〕 Vanino, "Präp. Chem.",S. 104.
〔49〕 M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem.,289,175(1957).
〔50〕 Vanino, "Präp. Chem.",S. 104.
〔51〕 Vanino,"Präp. Chem.",S. 105.
〔52〕 Vanino, "Präp. Chem.",S. 105
〔53〕 G. A. Olah(J. C. Tatlow, ed.),"Advances in Fluorine Chemistry". Vol. Ⅶ, p. 69,Butterworths & Co. Ltd.,London(1973).
〔54〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem", p. 177.

〔55〕 I. G. Ryss, "The Chemistry of Fluorine and its Inorganic Compounds", p. 193, State Pub. House for Sci. Tech. and Chem. Lit., Moscow (1956).

〔56〕 J. Meyer, G. Schramm, Z. Anorg. Allg. Chem., 206, 25(1932).

〔57〕 Vanino, "Präp. Chem.", S. 101.

〔58〕 井上敏, "无化制造", p. 111.

〔59〕 Brauer, "Präp Anorg. Chem.", 2. Aufl., S. 349.

〔60〕 P. Baumgarten, Ber., 69, 1929(1936).

〔61〕 E. F. Degring, G. C. Gross, Ind. Eng. Chem., 35, 751(1943).

〔62〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2. Aufl., S. 433.

〔63〕 A. Rosenheim, L. Kranse, Z. Anorg. Allg, Chem., 118, 177(1921).

〔64〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2. Aufl. S. 389.

〔65〕 L. I, Gilbertson, G. B. King, J, Am. Chem. Soc., 58, 180(1936).

〔66〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅲ, p. 137.

〔67〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2. Aufl., S. 390.

〔68〕 J. Meyer, M. Holowatyj, Ber., 81, 119(1948).

〔69〕 J. Meyer, W. Franke, Z. Anorg. Allg. Chem., 193, 191(1930).

〔70〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅲ, p. 145.

〔71〕 L. I. Gilbertson, J. Am. Chem. Soc.. 55, 1460(1933).

〔72〕 A. Gutbier, W. Wagenknecht, Z. Anorg. Allg, Chem., 40, 260(1904).

〔73〕 L. Staudenmaier, Z. Anorg, Allg. Chem., 10, 189(1895).

〔74〕 新实验化学讲座1卷。"基本操作Ⅱ", p. 769.

〔75〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 491.

〔76〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 555.

〔77〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 555.

〔78〕 M. Halmos, Acta Phys. Chem., 2. 85(1956).

〔79〕 K. V. Nikonorov. E. A. Gurylev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 3, 683(1967).

〔80〕 S. Ohashi(M. Halmann, ed.), "Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds", p. 409, Wiley-Interscience, New York(1972).

〔81〕 J. Cremer, et al., Ger. Pat., 1206406(1965).

〔82〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅳ p. 55.

〔83〕 S. Ohashi, "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. I, p, 113, Interscience Publ. Inc., New York(1964).

〔84〕 R. N. Bell, L. F. Audrieth, O. F. Hill, Ind. Eng. Chem., 44, 570(1952).

〔85〕 T. D. Farr, "Chemical Engineering Report", No. 8, p. 26, Wilson Dam, Alabama(1950).

〔86〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 558.

〔87〕 J. A. R. Genge, B. A. Nevett, J. E. Salmon, Chem. Ind. London, 1960, 1081.

〔88〕 A. Simon, G. Schulze, Z. Anorg. Allg. Chem., 242, 322(1939); Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 543.

〔89〕 迫村寿男, 木本竜男, 松重精二, 东洋曹达研究报告, 10, 89(1966).

〔90〕 Bex Waadt(S. A. Lá Fonte), Ger. Pat., 1085, 114(1959).

〔91〕 W. H. Ross, R. M. Jones, J. Am. Chem. Soc.,47,2165(1925).
〔92〕 "实化", 9卷,p. 577.
〔93〕 "Inorg. Synth.",Vol. Ⅲ, p. 96.
〔94〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅲ, p. 96.
〔95〕 R. N. Bell, Anal Chem.,19,97(1947).
〔96〕 C. Y. Shen, Ind, Eng. Chem.,14,80(1975).
〔97〕 C. Y. Shen, D. R. Dyroff, "preparative Inorganic Reactions", Vol. 5, p. 171, Interscience Publ. Inc.,New York(1968).
〔98〕 R. Klement, Z. Anorg. Allg Chem.,253,212(1947).
〔99〕 R. Klement, K. H. Becht, Z. Anorg. Allg. Chem.,254,217(1947).
〔100〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 579.
〔101〕 R. Klement, Z. Anorg. Allg. Chem.,260,267(1949).
〔102〕 M. Goehring, J. Sambeth, Chem. Ber.,90,232(1957).
〔103〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 582.
〔104〕 R. Klement, G, Biberacher, V. Hille, Z. Anorg. Allg. Chem., 289,80 (1957).
〔105〕 R. Klement, O. Koch, Chem. Ber.,87,333(1954).
〔106〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅵ, p. 108.
〔107〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 584.
〔108〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 584.
〔109〕 M. Goehring, K. Niedenzu, Chem. Ber.,89,1768,1771,1774(1956).
〔110〕 R. Klement, L. Benek, Z. Anorg. Allg. Chem.,287,12(1956).
〔111〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 588.
〔112〕 R. Klement, O. Koch, Chem. Ber.,87,333(1954).
〔113〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅵ, p. 111.
〔114〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 587.
〔115〕 A. Simon, E. Thaler, Z. Anorg, Allg Chem.,161,143(1927); 246,19(1941).
〔116〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 2.Aufl. S. 536.
〔117〕 "实化", 9卷, p.193.
〔118〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl.,S. 508.
〔119〕 "实化", 9卷, p. 487.
〔120〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅲ, p. 39.
〔121〕 "Inorg. Synth. ", Vol. Ⅶ, p. 2.
〔122〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl.,S 688.
〔123〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl.,S 689.
〔124〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl.,S 706.
〔125〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl.,S 707.
〔126〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 464.
〔127〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem. ", p. 465.
〔128〕 L. M. Dennis, A. W. Browne. Z. Anorg. Allg. Chem.,40,95(1955).
〔129〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.",p. 465.
〔130〕 K. Clusius, E. Effenberger, Helv. Chim. Acta, 38,1834(1955).

5. 金属化合物 I

5.1 氢 化 物❶

【377】 **氢化锂** (lithium hydriae)　LiH=7.95

市售品有一级试剂，是有机化合物很好的还原剂。

制法 可由锂和氢直接反应制得。为了提高产品的纯度，应尽量使用纯的原料。普通将锂存放在石油中，在反应中使用时，应用小刀等削去表面的氧化物、碳酸盐，露出新的表面，用乙醚等把附着在上面的石油洗净。操作宜在用氩气置换过的干燥箱中进行。氢气还必须经加热到 800℃ 的钛海绵塔[1]，以及加热的铀管❷ 等进行充分脱水、脱氧（参照〔7〕）。所用装置，如图 5-1 所示❷。反应管由不锈钢316制成，在干燥箱中把锂放入反应管中后，加盖并抽真空，再通入氢气，在氢气压为 1 个大气压，温度为 725℃下保持 15小时之后，在继续通氢的情况下，进行冷却，从干燥箱中取出反应物，装入氮封的瓶里，保存于暗处，得到的产品纯度最高可达99.8%。

性质 氢化锂为玻璃状无色透明的固体（结晶结构为 NaCl型）。熔点688℃，比重0.820。遇光迅速变成灰色。常温下在干燥空气中不分解，与水可发生如下反应而分解。

$$HLi + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$$

在常温下和氯、氧、氯化氢不发生作用。在高温下可发生热分解。离解压力在500℃时为0.7毫米汞柱，850℃时为760毫米汞柱。没有能溶解本品的适当的溶剂。本品可用作还原剂，氢气发生剂。

【378】 **氢化钠** (Sodium hydride)　NaH=24.00

---

❶ 锕系的氢化物参阅阿系化合物（7.2）。——译注

❷ 铀管填充有氢化铀。——译注

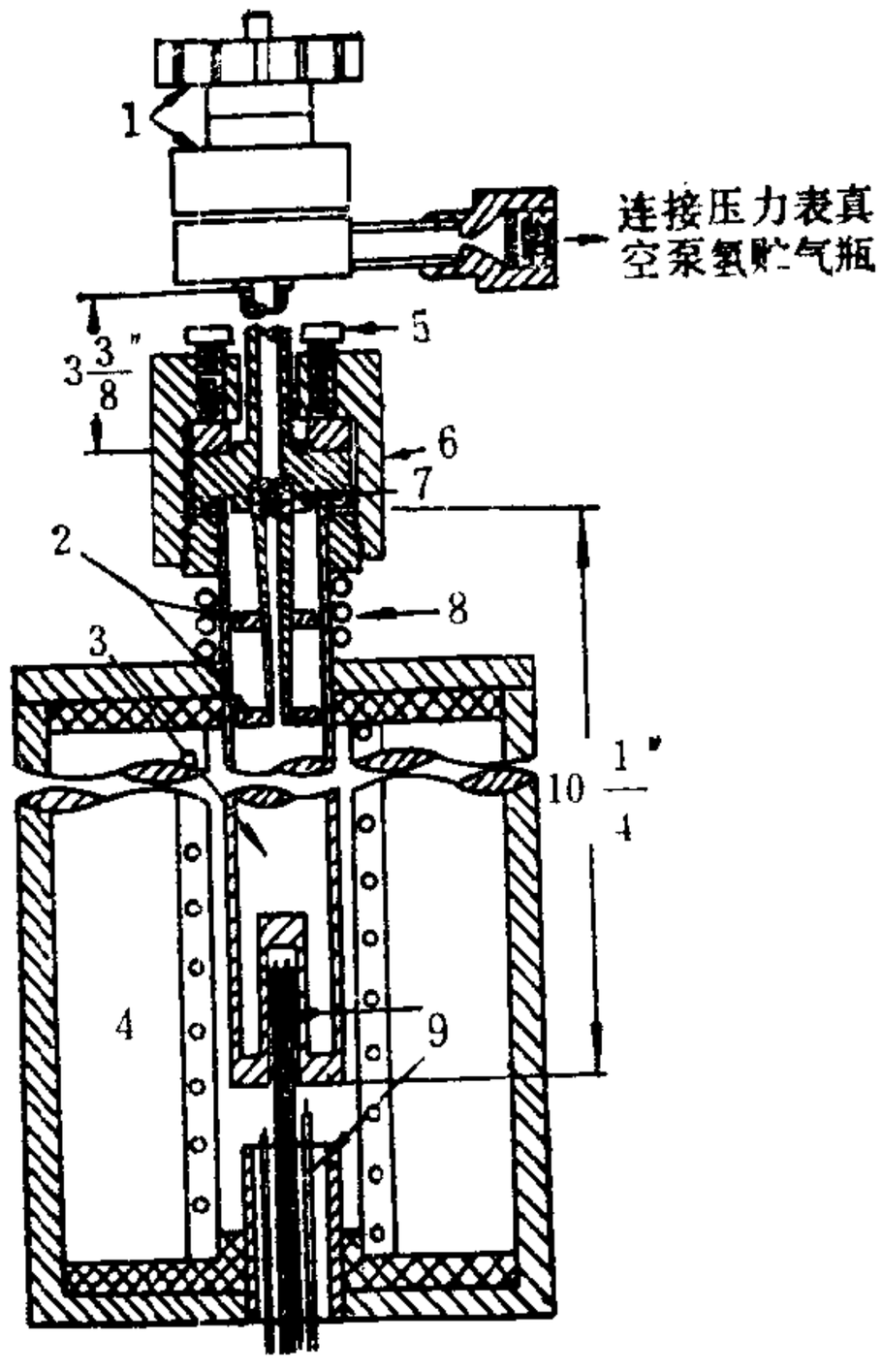


图 5-1　氢化锂制造装置❶（1英寸＝2.54厘米）

1—阀门；2—隔热板；3—反应管；4—炉；5—固定螺栓；6—盖；7—钢制垫圈；8—冷却管；9—热电偶

工业上是把金属钠分散在矿物油中，使高压氢与之反应来制取氢化钠。

制法[3][4]　首先制成钠的悬浮液，再使氢与其反应。

钠悬浮液的制造　用图 5-2 所示的装置。反应容器是容量为一升的派热克斯玻璃三口烧瓶。中间的口用橡胶塞，安装上搅拌器，用矿物油密封，其它的两个口也用橡胶塞安装冷凝器和玻璃气体导管及热电偶。冷凝器的导出管与矿物油鼓泡器连接（加入矿物油一升），以避免反应时骤沸等引起的爆炸。为了能够使氢气和氮气切换通入，在进气管上安装三通旋塞。最好用电解法氢气（以避免杂质特别是一氧化碳等的影响）。反应烧瓶用加热器要能随时调节温度。反应中应加入表面活性剂，以蒽菲、油酸、肥皂等为宜。往烧瓶中加入 100 克溶

---

❶ 原始文献所指并非专用于制造氢化锂，带有本法中不需要的热电偶。

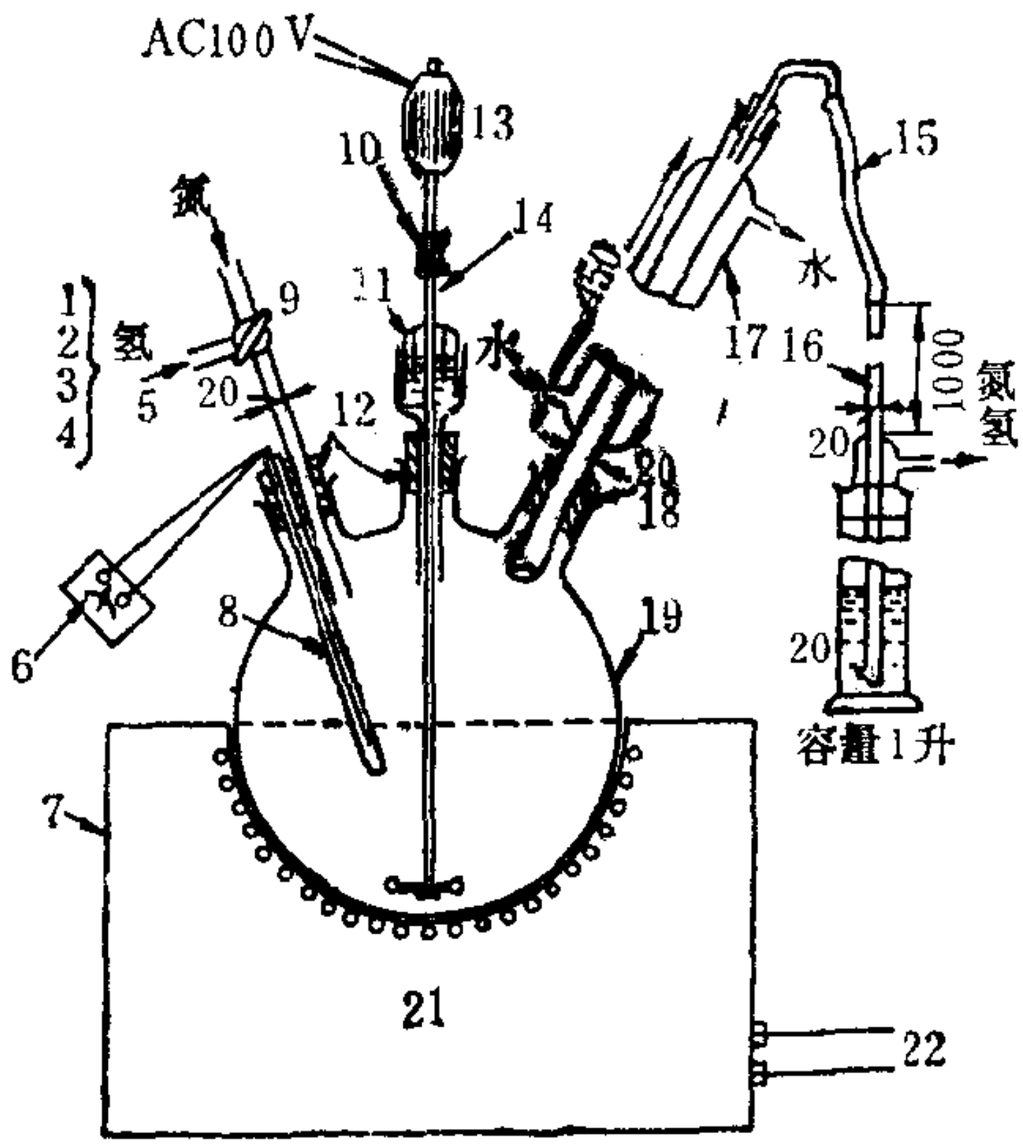


图 5-2 氢化钠制造装置

1—氢贮气瓶；2—钛制塔；3—储气器；4—流速计；5—玻璃管；6—温度计；7—铁箱；8—热电偶；9—三通旋塞；10—接缝；11—油封；12—橡胶塞；13—电动机；14—搅拌器；15—胶管；16—鼓泡器管；17—冷却管；18—橡胶塞；19—派热克斯烧瓶；20—矿物油鼓泡器；21—反应烧瓶加热器；22—变压器及100 V交流电源

有0.25克油酸的洁净矿物油（沸点为300℃以上者），搅拌器的前端距离烧瓶底部12.7毫米，接通电动机电钮，调节好搅拌速度，检查油封等。转动三通旋塞以0.2升/分的流速通入氮气。然后取下冷凝器，从该口加入43克钠。一般钠贮存在石油等里面。取出后，用小刀削去表面生成的氧化物膜，并切成小片（约数毫米见方的块），放到异丙醇中约一分钟，以洗去石油等，再用煤油洗涤后称量使用。装钠完毕迅速把冷凝器装好，将烧瓶加热到约105℃，使金属钠熔化。钠熔化后，慢慢开动搅拌器，逐渐提高转速，1～2分钟后达到最高速度，保持烧瓶内温度在105～125℃之间，搅拌15分钟。这样操作可得到灰色的悬浮液。

氢化反应 $2Na + H_2 \longrightarrow 2NaH$

往反应容器中边通入氮气，边慢慢地搅拌，加热。当溶液温度达到220℃后，用高速搅拌。转动三通旋塞，以0.2升/分流速通入氢气。将反应物一直加热到280℃。在此温度下氢的吸收很快，这可从矿物

油中气泡减少程度判断出来。将鼓泡器出来的氢气的流速调至微量。这时温度保持在 280～380℃，继续高速搅拌，当氢化反应接近完毕时，从鼓泡器出来的氢气流显著增大。如欲判断反应终点，可以瞬间停止通氢，检查鼓泡器导管的前端，如果鼓泡器中矿物油从导管往上升时，则证明反应还没有达到终点，必须立即再通氢气。只有不再看到矿物油上升才可认为达到了氢化反应的终点。另外，如果能用适当的装置取出反应物，将悬浮液滴一滴在载物玻璃片上，再用一块玻璃片重叠挤压，若残留有未反应的钠时，就能够看到银白色的斑点。这个氢化反应完成的时间需要1～2小时。反应完毕，关闭加热器进行冷却。继续通入少量氢气直至温度降到 100℃ 左右（高温下如不通氢时就会发生爆炸）。当冷到100℃以下后停止通氢，改通氮气，冷却到室温。当到达室温后把烧瓶中物料移到其它容器中，加入与其等量的已烷并充分搅拌，因氢化钠的结晶粉末沉积下来，可用倾析法将其分离。用已烷洗涤后再倾析分离如此反复数次，然后在室温下通入干燥氮气把最后残留在倾析液中的已烷除去。干燥的产物，由于反应性强，具有着火性，因此需要贮存在用氮气封闭的容器中。用43克钠，约制得44.8克氢化钠。

性质　氢化钠为无色的立方晶系结晶，比重0.92，在400～430℃时分解产生氢。在加压下的熔点为 800℃ 以上。在水中分解并产生氢气而溶解，是相当激烈的放热反应，有时起火，因而在大气中处理是很危险的。在干燥的氧气中 230℃ 以下是稳定的，如果有痕量钠存在时，即使在低温下也可起火。当作还原剂等使用时，多半是把它悬浮在油中使用。

注意　容易起火，使用时要注意。

【379】 氢化钙 (Calcium hydride)　CaH_2=42.10

氢化钙有市售品。

制法[5][6]　把提纯的钙和氢加热反应如下：

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

用小刀把钙表面的氧化物及其薄膜除去，切成数毫米的小片，取约 5 克放在铁盘内，按图5-3所示的装置进行装配。

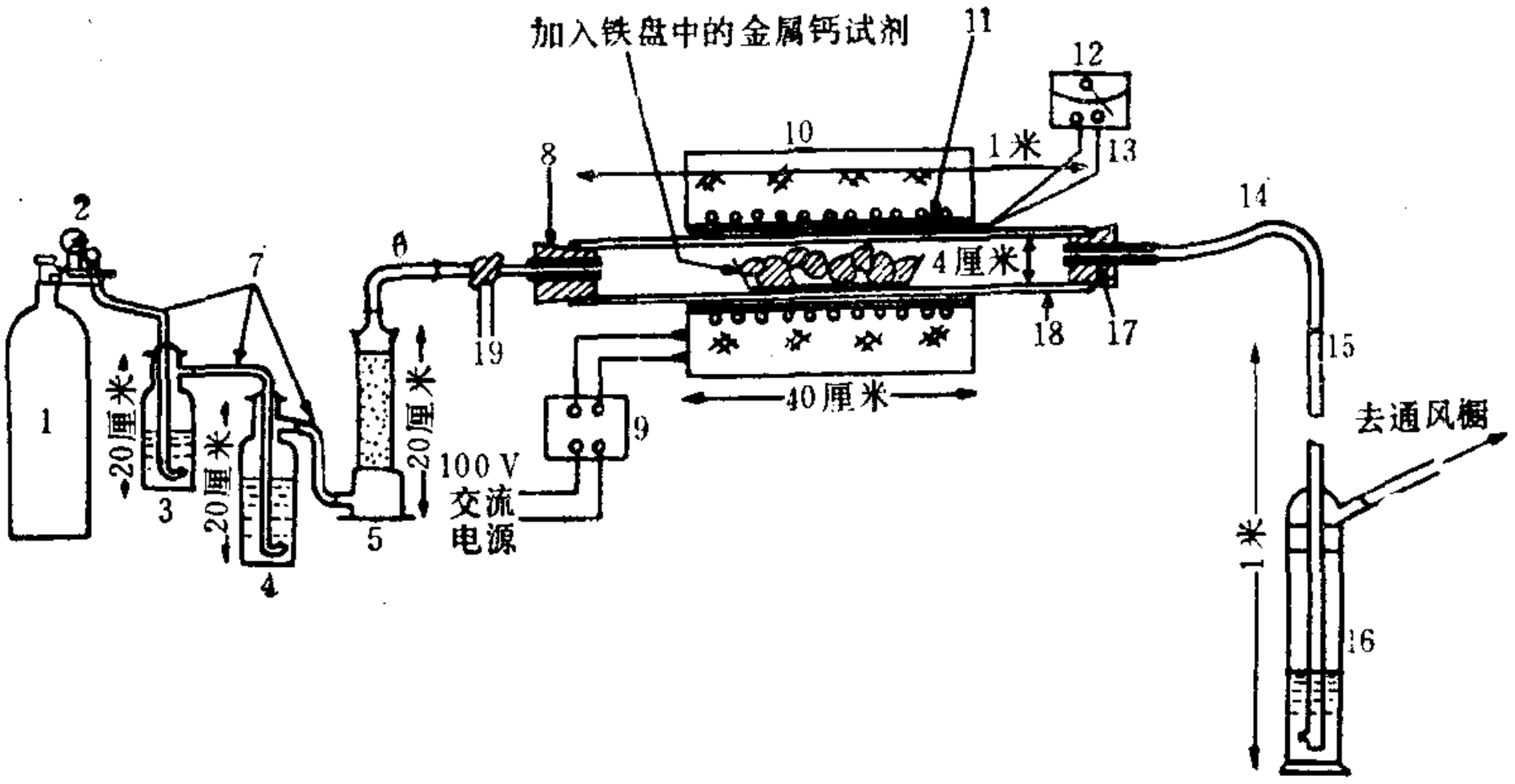


图 5-3 氢化钙制造装置

1—氢气钢瓶；2—安全表；3—浓硫酸洗气瓶；4—连苯三酚洗气瓶；5—五氧化二磷洗涤塔；6—三通旋塞；7—胶管；8—橡胶管；9—变压器；10—电炉；11—瓷保护管；12—温度计；13—热电偶；14—胶管；15—玻璃管；16—矿物油鼓泡管；17—橡胶塞；18—石英管；19—泄水管

将铁盘放在石英反应管的中央，在石英反应管的两端用橡胶塞分别安装进气管和出气管，从进气管通入氢气，出气管通过矿物油鼓泡器与通风橱相接。反应管用电炉加热。应使用提纯过的氢气。从钢瓶出来的氢气，应依次经过浓硫酸洗气瓶、联苯三酚洗气瓶，五氧化二磷干燥塔进行提纯。开始时通入大量氢气置换出反应系统中的空气，然后用电炉加热，反应约从 200℃开始，进一步加热到 250～300℃，以 0.6毫升/分的流速通入氢气进行反应，可得较好的收率。生成的氢化钙为多孔性灰白色结晶粉末，可从钙的表面剥离下来。即使反应温度不那么高，反应仍然在进行。用矿物油鼓泡器能够确定氢化反应是否达到终点，其方法为：暂停通入氢气，并观察鼓泡器中氢导管的现象，如果反应尚未达到终点，则导管内矿物油液面上升。如果反应完毕，则液面不再上升。反应约两小时即可完成。得量 4.5 克。反应温度如达 600℃ 以上生成的氢化钙则发生分解，故得量下降。制得的氢化钙纯度也取决于原料钙的纯度，如使用纯度约为99.5%的精制钙，可得到纯度约为99.2%的氢化钙。

性质 氢化钙为无色斜方晶系结晶。比重1.9。熔点816℃（在氢气中）。在600℃分解，反应性强，和水反应生成氢气，也可与乙醇反应生成氢气和乙醇钙。主要用作氢气发生剂。

【380】 **氢化铝** (aluminium hydride) $AlH_3=30.01$

制法[7]

原料的提纯 以下的所有操作必须在充满氮气或氩气的干燥箱中进行。不得含有水蒸汽，含氧量不超过3～4ppm。而且，必须在系统中除去能与原始反应物和生成物进行反应的物质。当存在少量杂质时就可能把生成的氢化铝分解掉。所有的试剂必须全用无水的。市售的乙醚，氢化铝锂，三氯化铝等都必须进一步提纯。使用的玻璃器具要用浓硝酸或者氢氟酸洗过之后，再用蒸馏水冲洗几次，在110～120℃下进行干燥。将氢化铝锂加到乙醚内，在氮气中或真空中蒸馏，并通过装有分子筛的柱（40厘米）进行干燥、提纯。因为乙醚非常容易挥发，这些操作应在通风橱内进行。将氢化铝锂溶于乙醚，过滤后经减压蒸馏蒸出溶剂达到浓缩，进行重结晶。三氯化铝可在高真空下使其升华（110～120℃）得以提纯，在这样温度下要使50克三氯化铝升华需要24小时，其蒸气再通过装有活性炭（50～200目）的1～2厘米吸附柱，可更加纯净。

主反应 $3LiAlH_4 + AlCl_3 \longrightarrow 4AlH_3 + 3LiCl$

在干燥箱中，把32.3克三氯化铝(0.242克分子)和电磁搅拌棒装入500毫升圆底烧瓶中，加塞后将烧瓶从干燥箱中取出，在低氮气压下（25～50毫米汞柱）迅速安装盛有乙醚的滴液漏斗，将上述500毫升烧瓶放在干冰-二氯甲烷浴中一边搅拌物料一边进行冷却，从滴液漏斗把经过蒸馏提纯的300毫升乙醚慢慢地加入烧瓶中。乙醚冷却后从干冰浴中取出。如果三氯化铝发生放热的溶剂化反应而使乙醚沸腾时，应把烧瓶再次冷却。三氯化铝溶解后，将溶液加热到室温，严密加塞放入干燥箱。另取28.2克纯氢化铝锂（0.743克分子）装入容积为1.5升的烧瓶中，并用750毫升蒸馏过的乙醚加以溶解。然后往 $LiAlH_4$ 和 $AlCl_3$ 双方的乙醚溶液表面分别吹入干燥氮气，使其冷却到－5℃。为了保持一定的体积必须经常加入乙醚。将 $AlCl_3$ 溶液在搅拌下加到冷

的 $LiAlH_4$ 溶液中。加完后，对反应混合液施以 150～260 毫米 汞 柱的氮气压，经玻璃过滤器，滤到 1.5升烧瓶中。该烧瓶预先装入 10克 $NaBH_4$（该 $NaBH_4$ 应在真空中于 60℃干燥 8 小时，并粉碎至 1 微米以下，可得最好的结果）和电磁搅拌棒。搅拌滤液，利 用 $NaBH_4$ 将未反应的 $AlCl_3$ 从 AlH_3 的乙醚溶液中除去。$LiBH_4$ 留在溶 液中，氯化钠则沉淀出来。边往滤液中吹入干燥氮气边搅拌3～4分钟之后，再往另一个1.5升烧瓶中过滤。这样就可把过剩的 $NaBH_4$ 和已沉淀的氯化钠除去。往滤液中边吹入干燥氮气，边进行浓缩至 600 毫升之后，加热到室温。经 6～8 小时后，氢化铝的乙醚加成物就 沉 淀出来。将生成物过滤后，用 100 毫升无水乙醚洗涤两次，在高真空下干燥10～12小时，得量约30克（58%）。

性质 氢化铝为无色的固体。对热不稳定，加热到150～200℃时即分解。准确的分解温度因 AlH_3 的生成条件而异。氢化铝 为强还原剂。遇水或湿气会发生爆炸反应而生成氢气。光照后即分解。在 -10℃的封闭管中能够保存一年。极易溶于四氢呋喃中。在乙醚中的溶解度为0.2克分子/升。在乙醚中合成的产物是由 AlH_3 和乙醚按摩尔比0.29～0.33 构成的加成物。不含乙醚的产物是把 AlH_3 的乙醚溶液加入到特别过量的戊烷或已烷中所得到的白色沉淀。一旦从乙醚中沉淀出来就不会再溶于乙醚中。如果有强的路易士碱 L 存在，则生成 $LAlH_3$ 或者 L_2AlH_3 而溶解。

【381】 甲锡烷 (Stannane)　$SnH_4 = 122.72$

锡的氢化物不如碳、硅、锗等的氢化物稳定。可由锡盐经电解还原，或氢化铝锂等还原合成。

制法1[8]　用四氯化锡经氢化铝锂还原制取

$$SnCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow LiCl + AlCl_3 + SnH_4$$

取300毫升三口烧瓶，一个口加塞（为了装入试剂）。一个口装分液漏斗。另外一个口装回流冷凝管，以便将排出的气体用 -78.5℃的丙酮-干冰的混合物进行冷却。再把四个串联的U形管与真空系 统 连 接 起来。在U形管中，最靠近回流冷凝管 的 一 个 U 形 管 的 温度冷却到 -95℃，其它三个管用液氮冷却到 -196℃。往烧瓶内加入2.7克氢化

铝锂（0.072克分子）和70毫升无水乙醚，将烧瓶放在甲苯-干冰的混合物中，使其冷却到－95℃。另取 8 毫升 四氯化锡（0.068 克分子）和130毫升无水乙醚混合制成乙醚混合物（泥状），约用 1 小时左右的时间从分液漏斗滴加到烧瓶中去，并且重要的是要充分搅拌分液漏斗里的物料，保持匀速加料。产生的 SnH_4 捕集在U形管内，应调节真空系统的活塞保持内压为 50～100 毫米汞柱。全部加完后，把反应温度慢慢地(约80分钟)提高到－20℃使反应完毕。然后再冷却到－78℃。将烧瓶脱离真空系统。捕集在－95℃U形管中的主要是溶剂，可弃去。把－196℃U形捕集管内贮存的物料全部收集起来，将收集的物料经四次通过－112℃捕集器（干冰-二硫化碳浴）以除去溶剂，则得到0.02克分子的四氢化锡。收率约为30%。

用$LiAlD_4$，按照上述操作同样可制得SnO_4。

制法2[9]　用二氯化锡经四氢硼酸钾还原制取

在 500 毫升三口烧瓶的一个口上安装分液漏斗，一个口装氮进口管，另一个口连接压力计并四个串联的U形捕集管，将其出口与真空系统相连接。使靠近烧瓶的一个U形管用干冰-丙酮冷却到 －63.5℃，第二个用干冰-二硫化碳冷却到－112℃，其他两个用液态氮冷却到－196℃。然后，往烧瓶中加入150毫升 6M盐酸，并通入氮气。在临用前，取36克氢氧化钾（纯度85%）溶于60毫升水中，在冰浴下依次加入60毫升水中溶有15克$SnCl_2 \cdot 2H_2O$的溶液和20毫升水中溶有1.5克KBH_4的溶液，将所配制的混合液在30分钟内从分液漏斗慢慢地滴加到烧瓶中。反应中生成棕色沉淀，并立即变成灰色。此时，应往烧瓶中通入氮气，直到把试剂加完。然后，连接真空系统，进行抽气。捕集在－63.5℃的捕集管内的是水，在－112℃捕集管内收集的是乙锡烷Sn_2H_6，－196℃捕集管内的是甲锡烷SnH_4，二氧化碳等。本法在内压约100毫米汞柱下操作较为适宜。甲锡烷的提纯(除去二氧化碳)以用分子筛的方法较好。得量为0.001克分子（22毫升，2.7%）。

又用本法制取乙锡烷，也可得到如上的结果。

性质　甲锡烷的沸点为－52℃，熔点－150±2℃，在－111.6℃时的蒸气压为17.5毫米汞柱。如果混有痕量氧气，则在室温下仍很稳

定。纯 SnH_4 如不在液体氮的温度下保存时，即将分解。红外光谱其 $\nu_2=758$，$\nu_3=1901.1$，$\nu_4=677$/厘米。H的核磁共振谱在－20℃时为3.89ppm。（以四甲基硅TMS为标准物质）。

【382】 锑 (stibine)　$SbH_3=124.77$

制法[10]　在三口烧瓶的一个口装进气管，中间的口装滴液漏斗，另一口连接配管，使出来的气体可经旋塞、气压计、及三个能拆卸的U形管捕集器、经旋塞后引入真空系统。并在烧瓶内装上磁性搅拌器，使之能进行搅拌。取25毫升浓硫酸加到200毫升水中，将这种稀释硫酸倒入烧瓶内。把氮气通入反应容器中，同时用冰冷却。另外把12克纯度为85%的氢氧化钾，5克酒石酸锑钾，20克四氢硼酸钾，依次溶于100毫升水中。将这种溶液于15分钟内，在搅拌下从分液漏斗滴到烧瓶的硫酸中，则有黑色的金属锑沉淀出来。液体混合后，还要继续通氮气数分钟，然后，把系统减压，使产生的气体慢慢地被抽出。第一个捕集器用甲苯-干冰的混合物冷却至－95℃，第二个捕集器用戊烷-干冰的混合物冷却至－130℃，第三个捕集器用液体氮冷却。如果流速非常缓慢，则水和痕量锑集中于第一个捕集器中，纯的锑集中于第二个捕集器中，二氧化碳和痕量锑集存于第三个捕集器中。第一和第三个捕集器中的物料可弃掉。但此时的锑非常有毒，必须小心处理。第二个捕集器所得之产物，一般为0.025克分子。在标准状态下为560毫升，是四氢硼酸钾计算值的51%。

性质　锑的熔点为－91℃，沸点－18.4℃，比重2.2（－17℃）。在－63.5℃（氯仿的熔点）时的蒸气压为81毫米汞柱。一个体积的锑可溶于5个体积的水。红外光谱在1890/厘米区看到分裂成三个吸收带（ν_1，ν_2），在831和781/厘米区看到（ν_4，ν_2）的吸收带。

注意　本品剧毒。

【383】 铋 (bismuthine)　$BiH_3=212.00$

由于硼氢化钠直接与铋的卤化物作用的方法制取铋的收率不高，所以在铋的卤化物中加入格林尼亚试剂制成三甲基铋，使其和三卤化铋进行反应，制成溴化甲基铋 $(CH_3)_nBr_{3-n}Bi$（n＝1，2）。把氢化铝锂在低温下于有机溶剂中（二甲基醚等）与溴化甲基铋进行反应则生成

$(CH_3)_nH_{3-n}Bi$ (n＝1，2)。然后，把$(CH_3)_nH_{3-n}Bi$加热（如果n＝1加热到－45℃，如果n＝2加热到－15℃)，则得到三甲基铋和脒[11]。

【384】 氢化锌 (zinc hydride)　$ZnH_2=67.40$

制法　$Zn(CH_3)_2+2LiAlH_4\longrightarrow ZnH_2+2LiAlH_3CH_3$

将0.57克由二甲基汞和锌粒合成的二甲基锌$Zn(CH_3)_2$，在完全脱水、脱氧的氮气流中蒸馏（1大气压下，沸点46℃），移到经冰冷却的氢化铝锂$LiAlH_4$的乙醚溶液中（0.59克/10克乙醚)。然后将乙醚溶液从冰浴移出，升温至室温，即产生白色沉淀，将沉淀过滤分离，用乙醚洗涤数次。使系统处于真空下，加热到50℃，以除去附着的乙醚。这里使用的全部乙醚，均需经氢化铝锂进行脱水。上述全部操作均应在隔绝外气的系统中进行[12]。

性质　氢化锌纯品在室温下为白色不挥发性固体。遇水激烈反应而产生氢气，故有危险性，处理时必须加以注意。保存期间会自动分解成锌和氢，久存的产品有危险性。与乙硼烷反应即成四氢硼酸盐。

$$ZnH_2+B_2H_4\longrightarrow Zn(BH_4)_2$$

氢化镉CdH_2也可按同样方法合成，但不如氢化锌稳定。

5.2 硫　化　物[1]

【385】 硫化钠 (sodium sulfide)　$Na_2S=78.04$

将来自石油化学工业废气中的硫化氢，通入到工业的氢氧化钠水溶液中直至饱和，便制成硫氢化钠，往其中加入当量的氢氧化钠水溶液，加热浓缩到60%左右后，流入圆罐中，使其冷却固化成固体，或制成薄片。也有从溶液中制取结晶的，因而市售品多半是水合物，薄片大体相当二水合硫化钠，结晶品大体相当5.5水合物。另外，大多含有微量的多硫化物，带有黄色。日本规格JIS K1435-62分为特级品和一级品，JIS K 8949-64为试剂级标准。

制法1[13]　九水合硫化钠$Na_2S\cdot 9H_2O$的制备

将100克氢氧化钠在200克水中溶解后，在冷却下通入净化的硫化

---

[1] 铷系的硫化物参阅铷系化合物7.2。

氢直至完全饱和，当生成棕色或暗色的沉淀（杂质）时，放置使其沉降，用玻璃棉过滤。另外，当溶液过浓，使硫化氢饱和时，会产生结晶性 $Na_2S\cdot NaOH$ 沉淀，再通入硫化氢，沉淀即可消失，直至往溶液中通入硫化氢，气泡再也不发生变化时，就可认为是已经饱和了。为了隔绝空气，立即将容器加塞封严，在阴凉处放置三天就可得到结晶。将结晶吸滤后，用少量乙醇洗涤两次，在滤纸上干燥。但是滤纸容易分解结晶，使其变为棕色。如果结晶不立刻析出，则边通入硫化氢边加热浓缩。也可以把母液放在盛有浓硫酸的真空干燥器中进行脱水浓缩。收率为50～90%。

制法2[14] 五水合硫化钠$Na_2S\cdot 5H_2O$的制备

往装有回流冷凝器的烧瓶中边通氢气边将 50 克氢氧化钠溶解于 200 克乙醇中，过滤后，将滤液平均分为两份，向一份通硫化氢，使其饱和，开始有白色结晶析出，如继续通入硫化氢则全部溶解。将该溶液移入密闭容器中，再加入剩余的一份滤液，则硫化钠沉淀出来，一旦加热到90℃，沉淀溶解，接着冷却使之结晶。滤出结晶后，用滤纸压干，在硫酸干燥器中进行短时间干燥。

制法3[15] 无水硫化钠Na_2S的制备

将水合Na_2S放在蒸馏瓶内，边激烈通氢气边在砂浴上加热。开始时结晶溶解在结晶水中，然后开始蒸发，加热直至逸出的氢气中不含水为止。产物在热时呈浅粉色，冷时几乎显白色。

提纯方法 提纯市售品时，用少量热水将硫化钠溶化，由于杂质硫代硫酸钠不溶而残留下来，故冷却时就能得到结晶水合物。然后再参照制法 1 用相同的方法处理。

性质 九水合硫化钠$Na_2S\cdot 9H_2O$为无色透明乃至浅黄色大型正方晶系柱状结晶。熔点 50℃（分解），比重 2.47。由于有吸湿性，在空气中吸湿，易溶于水，溶液呈碱性，微溶于乙醇。

无水Na_2S为无色立方晶系结晶，熔点950℃，比重1.85（14℃）。在100克水中的溶解度为 15.4 克（10℃），57.3克（90℃）。在乙醇中溶解极少，不溶于乙醚。

【386】 硫氢化钠 (sodium hydrogensulfide) $NaHS=56.06$

在工业上是用氢氧化钠水溶液吸收硫化氢的方法制取氢硫化钠。市售品主要是薄片和液状成品。薄片纯度约为70%，相当于二水合氢硫化钠。

制法[16][17]新蒸馏的20毫升乙醇和 2 克纯钠，装到150毫升烧瓶中，放在氧化钙上干燥，在烧瓶上安装回流冷凝器和进气管及出气管。各管上均装有干燥管以防吸湿。当乙醇钠开始分离时，室温下加入无水乙醇恰好能使产物全部溶解（约 40 毫升）。将提纯、干燥过的硫化氢气体从进气管猛烈地通入溶液中，不久就会析出细小结晶状沉淀。再继续通入硫化氢使其饱和后，收集沉淀，迅速吸滤。将滤液移到干燥三角烧瓶中，加入50毫升纯乙醚。于是有无色结晶分离出来，当结晶在表面形成时，一点一点地加入乙醚（总量约110毫升）。将沉淀迅速吸滤，用乙醚洗涤后，移至真空干燥器中。得量约为 4.3 克，将其溶于乙醇中，再用乙醚使之沉淀，就可得到极纯的产品。

性质 氢硫化钠为无色、有潮解性结晶粉末，在空气中受热即变黄。约在 350℃熔融变为黑色液体。比重 1.79。易溶于水，在乙醇中也颇易溶解，在盐酸中溶解并产生硫化氢。

【387】 硫化钾 (potassium sulfide) K_2S⇒110.26

制法1[18] 无水K_2S的制备

$$2K + S \longrightarrow K_2S$$

采用如图 5-4 所示的装置，在液氨中进行反应，把经过真空蒸馏提纯过的钾装入玻璃管进行称量，打开顶端，迅速放进侧管 A，盖好盖。然后用高真空泵从 B 处将装置内抽成真空，将 A 仔细加热，使金属钾熔融，经毛细管 K 流入反应器 R。打开小玻璃管时生成的少量氧化物残留于 A 中，从 B 激烈地通入经提纯、干燥的氮气，将 A 打开。再称量一次小玻璃瓶就知道参与反应的金属准确量。从 C 加入与其对应的按化学计算量的硫黄（在这期间必须继续通氮气），然后将反应器 R 用干冰冷却，输入100毫升液氨，

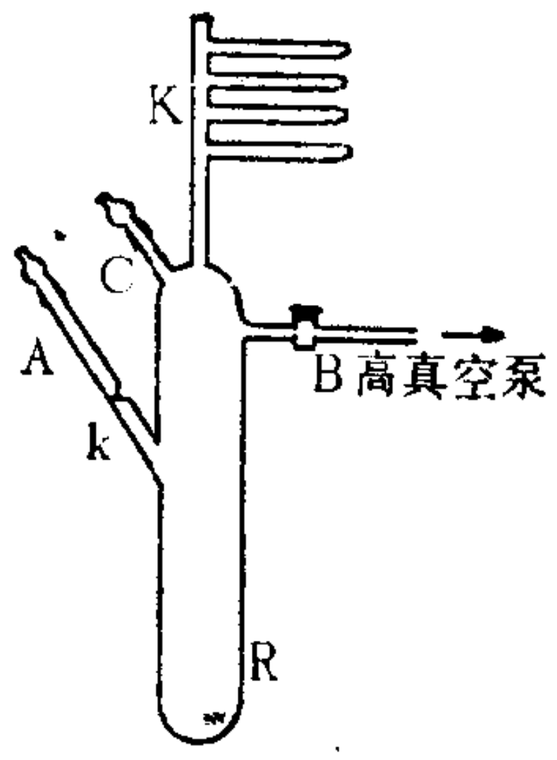


图 5-4 硫化钾制备装置

生成定量的 K_2S，接着通过装有 KOH 的干燥管，经数小时使氨蒸发，蒸氨完毕后，氨溶液变为无色，将K_2S 分离出。除去最后的痕量 NH_3时，为了避免反应器内结晶溅出，要经常冷却延长蒸发时间。操作完毕时，将装置内暂时抽成真空，把容器R在400～500℃加热30分钟。由于结晶变为粉末，所以把装置倒置使其移至贮藏管K，接着将贮藏管在真空中或氮气流中进行密封。K_2S是极纯的，几乎可定量地制得。

制法2　把水合硫化钾在氢气流中加热干燥，即制得无水K_2S。

制法3[16]　五水合硫化钾$K_2S\cdot 5H_2O$的制备

将配制的氢氧化钾的浓水溶液分成两等分，其中一份完全用硫化氢饱和，然后往其中再加入剩余的一份，将溶液在氯化钙干燥器中进行减压浓缩，就生成小的无色结晶（12 水合硫化钾），但是常常不能得到这种化合物。将该化合物进一步浓缩，就可得到五水合硫化钾，是无色有光泽的菱形结晶。

性质　无水K_2S为无色结晶粉末，吸湿性强，在空气中容易分解。熔点 840℃，比重 1.8（14℃）。易溶于水，能溶于乙醇、甘油，不溶于乙醚。

五水合硫化钾$K_2S\cdot 5H_2O$为无色斜方晶系结晶，熔点60℃，150℃时变成二水合物$K_2S\cdot 2H_2O$。溶于水、乙醇、甘油中，不溶于乙醚。

【388】 多硫化钾 (potassium polysulfide)　K_2Sn

a. 二硫化钾 (potassium disulfide)　$K_2S_2=142.32$

制法1[19]　$K_2S + S \longrightarrow K_2S_2$

将约 3.5 克 K_2S 及与其相对应的化学计量的硫黄，在激烈通入无氧的干燥氮气的条件下，装入派热克斯玻璃管中，将管在高真空中密封后，在电炉中加热到 500℃，使反应物质熔融成均匀状态（约需 45 分钟），将熔融物冷却，即制得黄色块状K_2S_2。

制法2[19]　$2K + 2S \longrightarrow K_2S_2$

按在液氨中合成 K_2S 同样的方法制取二硫化钾（参照〔387〕的制法 1）。

性质　在液氨中制成的二硫化钾，为细小浅黄色粉末。熔点471℃，

比重1.973（20℃）。有强的吸湿性，在空气中容易分解。溶于水，其水溶液呈浅黄色。在真空中加热，就慢慢变为暗色，在440℃呈深橙色。

b. 三硫化钾 (potassium trisulfide)　$K_2S_3=174.38$

制法1[20]　$K_2S+2S\longrightarrow K_2S_3$

在圆底烧瓶上安装带有干燥管的回流冷凝器，小心放入72毫升脱水乙醇，再加入5.0克金属钾使其溶解，当氢气停止发生时，准确地倾析出该溶液的一半，其剩余的溶液采用制取NaHS（参阅〔386〕）的同样方法，通入干燥H_2S，使之饱和。过量的H_2S在氮气或氢气流中略加热煮沸除去，再把分成两份的溶液合并到原先的反应烧瓶中，然后往合并的K_2S溶液中加入4.1克纯硫黄，加热煮沸30分钟，分离出橙黄色K_2S_3结晶，在氢或氮的快速气流中迅速进行吸滤，再用乙醇洗涤，在五氧化二磷的真空干燥器中除去夹带的溶剂。

制法2[21]　按K_2S_2的制法2相同的方法，将钾和硫黄熔融制取三硫化钾。

性质　三硫化钾为橙黄色结晶，熔点252℃。易溶于水，成黄色溶液。一旦熔融冷却后，就变为绿棕色，比重2.102。

c. 四硫化钾 (potassium tetrasulfide)　$K_2S_4=206.44$

制法1[21]　$K_2S+3S\longrightarrow K_2S_4$

可以采取与K_2S_2的制法1相同的方法制备四硫化钾。

制法2[21]　$2K+4S\longrightarrow K_2S_4$

可按K_2S_2的制法2相同的方法制备四硫化钾。

性质　四硫化钾为红棕色结晶，在145℃开始湿润，159℃附近时熔融。熔融后冷却，就变为暗红色玻璃状硬块，能溶于水。

d. 五硫化钾 (potassium pentasulfide)　$K_2S_5=238.50$

制法1[21]　$2KHS+4S\longrightarrow K_2S_5+H_2S$

在30毫升无水乙醇中溶解约2克金属钾，然后通入H_2S使其饱和，制成氢硫化钾（KHS）的乙醇溶液，在这个溶液中混入化学计算量的硫黄细粉（按2.00克钾加约3.28克硫），在边通氢气或氮气，边在水蒸汽浴上加热煮沸1小时，立即开始反应，产生H_2S，使溶液

的颜色变浅。不久就能生成浅橙红色K_2S_5沉淀，将溶液在真空中浓缩至约 5 毫升时，沉淀的量就大为增加。一边激烈地通氢气或氮气一边迅速吸滤，用无水乙醇洗涤，在五氧化二磷的真空干燥器中除去溶剂。得量约 5 克。

法制2[22]　$K_2S + 4S \longrightarrow K_2S_5$

采用和K_2S_2制法 2 相同的方法制取五硫化钾。

性质　五硫化钾为橙色结晶，熔点 206℃，比重 2.128（20℃）。放置在空气中就分解，并很快生成硫黄层，在不含 CO_2的水中溶解，变为黄色乃至橙红色，在真空中加热开始为暗红色，接着升温至190℃时就变为深紫色。

e．六硫化钾（potassium hexasulfide）　$K_2S_6 = 270.56$

制法[23]　把约 5 克K_2S_5和必需量硫黄混合，装到真空玻璃管中，在220～280℃加热数小时，并继续加热直到变成完全均匀的熔融物，当熔融以后，约经10小时慢慢地进行冷却。

性质　六硫化钾为红色乃至红棕色结晶，熔点 196℃，比重 2.02（20℃），加热时，在184℃附近就开始变湿。

【389】 **硫化铵**（ammonium sulfide）　$(NH_4)_2S = 68.14$

由于不能分离出纯的固态物，所以通常制成水溶液使用。市售品多数是多硫化物的水溶液，通常呈黄色。

制法　往一定体积的氨水中通入 H_2S，使其饱和，同样操作再加入和最初等体积的氨水。

性质　硫化铵是无色，呈碱性，具有硫化氢和氨臭的溶液。经深度（－18℃）冷却，就可析出无色结晶。通常是NH_4HS 和 NH_3的 等摩尔混合的水溶液，该水溶液在空气中分解，变为黄色。

【390】 **硫氢化铵**（ammonium hydrogensulfide）

$NH_4HS = 51.11$

制法[24]　在三角烧瓶中装入干燥乙醚，边在0℃进行冷却，边交替地通入干燥的氨或硫化氢，此时要注意防止混入湿气，可生成无色的NH_4HS结晶。由于在室温下容易分解成原来的NH_3和H_2S，应迅速进行吸滤，夹在滤纸中间挤压除去乙醚后，封装在小玻璃瓶中，可以

暂时保存。

性质 氢硫化铵为无色正方晶系的针状结晶。容易分解，在室温下的离解压力是350毫米汞柱。比重1.17。易溶于水，也溶于乙醇，不溶于乙醚和苯。

【391】 五硫化铵 (ammonium pentasulfide) $(NH_4)_2S_5$ = 196.38

制法[25] $2NH_3 + H_2S + 4S \longrightarrow (NH_4)_2S_5$

将80克粉碎的晶体硫与200毫升浓氨水（比重0.88约35%）混合并装到1升圆底烧瓶中，再装一进气管直插至瓶底，另外在瓶口装填棉花并加塞。当气体流过时容器内要能保持一定的气压，以防止空气中的氧进入。烧瓶加塞后进行称量，然后迅速通入提纯的干燥 H_2S 气流使其被吸收。溶液开始变为橙色，接着变为暗红色。不时振荡烧瓶，则硫黄在60～80分钟内溶解，再进一步通入 H_2S，直至吸收总量达35克左右，然后迅速进行吸滤除去硫黄，把滤液放入烧瓶中严密加塞后，在室温下放置或用冰冷却，经数小时后就析出 $(NH_4)_2S_5$ 的黄色针状结晶。在隔绝空气的条件下投入母液中，则可以长时间保持稳定。但在干燥状态下，就会迅速分解成 NH_3、H_2S、S。将产物迅速吸滤，并夹在滤纸中间吸去母液，接着用乙醚-甲醇 (5:1) 混合液洗涤，再用乙醚、无水氯仿洗涤。放在经少量浓氨水润湿的 CaO 真空干燥器中，即使在干燥器中也容易分解，5小时后，含硫量约达10%左右。新制备的 $(NH_4)_2S_5$ 溶于5%氨水中则形成透明溶液。

性质 五硫化铵为黄色乃至橙黄色结晶，极易分解为 NH_3，H_2S，S。在封闭管中95℃时熔融，变成红色液体。在水中溶解并立即分解析出硫黄，可溶于氨水。

【392】 硫化镁 (magnesium sulfide) $MgS = 56.87$

通常用下述制法1制取硫化镁。当需要纯品时，可采用制法2。如果需要不含氧的产品时，可采用制法3。

制法1[26] $Mg + H_2S \longrightarrow MgS + H_2$

取切削的镁片放在石墨盘中（最好是氧化镁制的盘），通入干燥 H_2S 气流（流速8毫升/分），在580℃开始反应，反应一旦开始，即使在低温下，反应也照常进行，以每分钟15毫升的比例通入 H_2S 气，

未反应的Mg在高真空中加热到800℃蒸馏除掉。产物MgS的纯度约为99.5%。

制法2[27] $3MgSO_4 + 4CS_2 \longrightarrow 3MgS + 4COS + 4SO_2$

把提纯的$MgSO_4$（加入稍为过量的硫酸进行重结晶）研成细粉，从中取约20克，置石英管中在纯氮气流下于700℃加热30分钟，然后在用CS_2蒸气饱和的氮气中于750℃加热10小时。用碘液检测排出的气体，直到再也测不出SO_2为止。由于在800℃时开始分离为单质碳，所以不得升高反应温度。

制法3[28] $NH_4Cl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + H_2S \longrightarrow MgS + 2HCl + NH_4Cl + 6H_2O$

将试样温度保持在$MgCl_2$熔点以下，通入H_2S 1小时使其进行反应。然后慢慢升高温度至1000℃（需90分钟）。除遗留痕量氯以外，是非常纯的。

性质 硫化镁为无色立方晶系结晶。熔点2000℃以上，比重2.86。遇水分解，能溶于酸。

【393】 硫化钙 (calcium sulfide) $CaS=72.14$

制法[29] $CaCO_3 + H_2S \longrightarrow CaS + H_2O + CO_2$

取纯$CaCO_3$，在迅速通入H_2S和H_2的等摩尔混合气体下，于1000℃左右加热两小时，至水蒸汽停止发生后，继续只通氢气约30分钟，以分解多硫化物，将产物在氢气流中放冷。此法用于合成小量（3～5克）较为适宜。

性质 硫化钙为无色立方晶系结晶。熔点2000℃以上，比重（结晶）2.8（15℃）。在干燥空气中可被氧化，在湿气中分解。在酸中迅速分解并产生H_2S。

【394】 硫化钡 (barium sulfide) $BaS=169.39$

工业上是将重晶石（$BaSO_4$）和焦炭充分粉碎进行混合，经高温（1000℃附近）焙烧，用温水浸取，制成硫化钡溶液。在实验室则用下法制取。

制法 $BaCO_3 + H_2S \longrightarrow BaS + H_2O + CO_2$

采用和上述〔393〕硫化钙相同的制法制取硫化钡。

性质 硫化钡为无色立方晶系结晶。熔点2000℃以上，比重4.25(15℃)。放置在空气中，会被氧化变成黄色乃至橙色。在湿空气中分解并产生硫化氢。当含有微量其他金属时，则发荧光。在100克水中，25℃时，溶解9.0克，100℃时溶解60克。从水溶液中可得到$BaS\cdot 6H_2O$。这也被认为是$Ba(OH)(SH)\cdot 5H_2O$。

【395】 硫化铝 (aluminium sulfide) $Al_2S_3=150.14$

制法1[30] $2Al+3H_2S\longrightarrow Al_2S_3+3H_2$

将装有铝屑的刚玉小盘送入石英管。石英管的一端与提纯干燥的硫化氢发生器相连，另一端接到通风橱，将石英管置于炉内，边通硫化氢，边加热，最初5小时保持在600～630℃，然后在1000℃保持12小时。产物的90～94%为Al_2S_3，其余为少量未反应的铝和1～3%的氧。反应时，如温度过高，由于产物与刚玉小盘(α-Al_2O_3)发生反应，氧含量还要增加。

制法2[31] $2Al+3S\longrightarrow Al_2S_3$

将计算量的铝屑与硫黄粉的混合物投入石墨坩埚，上面复盖稍微过量的硫黄，用燃烧着的小块镁片点燃，待反应结束后，将产物移入石墨盘式坩埚中，在真空中，于1150℃加热6小时，以除去过量的铝。将熔融物缓缓冷却，即得Al_2S_3结晶(厚1～3毫米)。

性质 硫化铝为黄色粉末或结晶，如混有过量的铝时，化合物则呈灰色。遇水或湿气则水解，生成硫化氢及氢氧化铝。加热至1300℃以上时，则升华，并稍有解离。另外加热时对瓷器略有侵蚀，可被铁或烃类还原，而生成铝，遇SO_2则生成硫黄及硫酸铝。

【396】 三硫化二镓 〔gallium(Ⅲ) sulfide〕 $Ga_2S_3=235.62$

制法[32] $2Ga+3H_2S\longrightarrow Ga_2S_3+3H_2$

将装有5.57克金属镓(0.06克分子)的石英盘放入石英燃烧管中，并连接装有石蜡流量计的硫化氢进气管，进气管必须具有使硫化氢能直接通到镓上的长度。燃烧管置于炉中，在通入硫化氢的条件下，将炉温慢慢升到950℃，继续反应2小时。接着通入硫化氢，使炉温冷至室温。此时产物因夹带硫化亚镓而呈黄色，可将混合物用玛瑙乳钵研成细粉，送回燃烧管，按上述操作使之继续与硫化氢反应3

小时。将产物再在继续通入硫化氢的同时进行冷却，达到室温后取出。纯的三硫化二镓呈白色。如仍带黄色，则应反复进行上述操作。上述操作都必须在通风橱内进行。得量几乎是定量的。

性质 三硫化二镓在真空中的熔点为1255℃，在空气中缓缓地，在水中则迅速地产生硫化氢而变成三氧化二镓。与硝酸作用可生成硫化氢及硫黄，而变成含Ga^{3+}离子的溶液。于浓碱液中变成镓（Ⅳ）酸离子而溶解。

[397] 三硫化二铟 (indium(Ⅳ) sulfide) $In_2S_3=325.82$

制法[33] $In_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow In_2S_3 + 3H_2O$

将装有三氧化二铟的刚玉小盘放入石英管，在通入经干冰液化提纯的硫化氢的条件下，将反应管加热至500℃保持 5 小时，再升温至700℃保持 8 小时。产物即为红色三硫化二铟，熔融后变为有光泽的黑色产物。据 Hahn等人称这个产物为β-In_2S_3的高温变态产物[34]。而低温变态产物α-In_2S_3可由下法制取，即往溶于乙酸-乙酸盐缓冲水溶液的三价铟盐溶液中，通入硫化氢，将生成的沉淀于 100℃以下的温度下，在P_2O_5上进行真空干燥即得。但是难以制得纯品。

性质 由湿法制得的三硫化二铟，因生产条件的不同而呈黄色或橙色。加热到330℃时，即转变成红色的 β-In_2S_3，并且是不可逆的。在真空封闭管中的熔点为1050℃，自850℃左右开始挥发，在空气中加热时，即变成三氧化二铟。In_2S_3能溶于硫化铵的水溶液。

[398] 硫化亚铊 〔thallium(Ⅰ) sulfide〕 $Tl_2S=440.80$

制法1[35] $2TlOC_2H_5 + H_2S \longrightarrow Tl_2S + 2C_2H_5OH$

将由10克金属铊制成的乙氧化基亚铊溶于950毫升无水乙醇，过滤后，投入蒸馏烧瓶内，先用氮气将烧瓶内的空气置换掉，然后通入干燥的硫化氢，则生成细小的硫化亚铊沉淀。

如将硫化氢的进气管插入盛有乙醇的接受器，并接近底部，则可防止混入空气。反应在 2 小时完成。然后关闭硫化氢进气管，在水浴上蒸出乙醇，将制得的硫化亚铊在水浴上干燥 2 小时，最后在真空中干燥。

制法2[36] $2Tl + S \longrightarrow Tl_2S$

取等当量的金属铊与硫黄投入石英管中，在室温下，于60毫米汞柱充氢，管封闭后加热熔融。则生成具有金属光泽的黑棕色钮扣状硫化亚铊。

性质 硫化亚铊熔点448.5℃，难溶于水，能溶于酸并产生硫化氢，在湿的状态下，在空气中氧化成硫酸亚铊，于300℃以上开始挥发，在高温下完成分解，生成金属铊。

【399】 三硫化二铊 (thallium(Ⅲ) sulfide) $Tl_2S_3=504.92$

制法[37] $2Tl+3S\longrightarrow Tl_2S_3$

将金属铊和过量硫黄的混合物加热熔融，经蒸馏除去过量的硫，即得。但难以制得组成准确的三硫化二铊。

性质 三硫化二铊为黑色无定形固体。12℃以下时变脆，超过12℃则逐渐变软，在氮气中的熔点为260℃，加热超过这个温度时，即分解。在水、二硫化碳及冷的稀硫酸中产生硫化氢并溶解。与硫化亚铊共溶时，可得$TlS(Tl_2S_2)$及Tl_8S_7。

【400】 硫化亚锡 〔tin(Ⅱ) sulfide〕 $SuS=150.75$

制法[38] $SnCl_2+H_2S\longrightarrow SnS+2HCl$

将氯化亚锡，放入烧杯中加入同量的水，使其溶解。完全溶解后，移入大瓶中，用热水稀释至1500毫升。如不完全溶解，则将上层澄清液移入另一瓶中，将氯化亚锡小块击碎，溶于少量水中。反复进行操作，直至全溶后，每次都并入瓶中。将总量为1500毫升的溶液放在通风橱内，通入硫化氢，使之饱和。待沉淀沉降后，倾出上层澄清液，将沉淀移到滤纸上，放置去水，轻轻地将沉淀连同滤纸在大滤纸上摊开，加热干燥后，粉碎。将新配制的纯氯化亚锡用少量水溶解，如水量大，发生水解，则生成Sn(OH)Cl的沉淀。

旧产品中，会有一部分被氧化变成四氯化锡，并显著水解产生不溶性锡酸。氯化亚锡如用大量水处理，虽得不到透明溶液，但与硫化氢反应，则全部变成硫化物。

也有由锡与硫两种单质间直接反应以及二氧化锡与硫氰酸钾的反应制备硫化亚锡的方法[39]。

性质 硫化亚锡为有光泽的铅色的软固体，属于斜方晶系。比重

5.08。熔点875℃，在100克18℃的水中溶解1.36×10^{-5}克，易溶于盐酸[40]。

【401】 二硫化锡 〔tin(Ⅳ) sulfide〕 $SnS_2=182.81$

二硫化锡是向四价锡盐中通入硫化氢，生成沉淀而制得的，用这个方法合成的产物，含有少量氧化物等杂质。据文献记载：也有用锡、二氧化锡、氯化亚锡等与硫黄反应的干式法制取二硫化锡的。所谓“伪金”(Mosaic Gold) 的一种黄色二硫化锡，就是用这样的方法制取粗二硫化锡，经高温升华提纯的产物。

制法1[41] 取2.37克金属锡（0.02克分子）与1.34克升华硫（略多于0.04克分子）投入可封闭的管中，按封闭管容积，每1毫升加5毫克碘的比例向管内加碘，首先在减压下加热，使管内充满碘蒸气，然后封管。利用能分别调整管两端的加热温度的加热炉，一端加热到700℃，另一端加热到600℃，使之反应25～30小时。

或者不用上述的硫黄和锡，也可以从水溶液沉淀制成的二硫化锡或将市售的二硫化锡放在管内进行反应。产物用二硫化碳，四氯化碳洗涤，以除去碘及硫。

制法2[38] $SnS+S\longrightarrow SnS_2$

先按〔400〕的制法制取硫化亚锡，按硫化亚锡量取0.5份硫黄，取0.4份氯化铵，充分研匀，将该混合物放入试管中，塞以带短玻璃管的塞，将玻璃管弯成直角，把一端拉成毛细管。将装有试样的试管放在砂浴上，用砂子复盖装有试样的部分，开始加热。最初15分钟，比较缓慢地加热，然后于1小时内，将砂浴底部的铁板加热到赤热。冷却后，打碎试管，收集生成的二硫化锡。硫化亚锡通常和硫黄不容易发生反应，但当有氯化铵存在时，在低温下就可反应。原料硫化亚锡用市售品不如用新合成的好。

此外，还有用锡汞齐与升华硫及氯化铵于400℃左右加热合成的方法[39]和往酸性不强的四价锡盐溶液中通入硫化氢的方法[42]等。

性质 二硫化锡为具有黄金色光泽的片状或鳞片状结晶（六方晶系），质软。比重4.5。在空气中稳定，不溶于水，在王水中分解。加热时，经暗红色变为深棕色，此种变化是可逆性的。于520℃时分解

为Sn_2S_3，600℃以上时分解为SnS与S[42]。

【402】 硫化铅 〔lead(Ⅱ) sulfide〕 PbS＝239.26

制法[43] 取75克乙酸铅$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$溶于1升水中，往其中加入大量氢氧化钠，最初生成氢氧化铅，接着变成$Na_2Pb(OH)_4$而溶解。另取17克硫脲溶于1升水中，过滤后，将两种溶液在烧杯中按等量混合，在搅拌下煮沸之。当温度到38～40℃时，溶液开始变为茶色，至约50℃时，在烧杯壁及底部析出硫化铅，形成有光泽的镜。再继续煮沸后，将溶液移入另一烧杯，再煮沸10分钟，则析出重的晶形沉淀，用冷水将碱洗去，干燥之。

此外，还有用碳酸铅与单质硫合成的方法[44]。将两者的混合物置石英甑内，在干燥氮气流中加热至400℃，直到不再产生SO_2为止。接着迅速加热至1150℃，即得结晶硫化铅。或者往酸性二价铅盐水溶液通入硫化氢，或加入Na_2S时，则得无定形硫化铅。

性质 硫化铅为黑色结晶，属NaCl型结构。比重7.59。熔点1119℃，在100毫升水（常温）中能溶解硫化铅3×10^{-5}克。虽能溶于稀盐酸，但在浓盐酸中溶解缓慢。稀硝酸在常温下可使硫化铅分解。与水蒸汽加热时，则发生下列反应：

$$3PbS + 2H_2O \longrightarrow 3Pb + 2H_2S + SO_2$$

无定形物在氮气流中加热1800℃可以得到结晶硫化铅。具有半导体特性，毒性较弱。

【403】 三硫化二锑 (antimony(Ⅲ) sulfide) Sb_2S_3＝339.68

制法1[45] 取锑与硫在10^{-3}～10^{-4}毫米汞柱真空下封入石英管中，经数小时缓缓加热熔融，在较熔点高100～105℃的温度下，继续加热10～12小时后，缓缓放冷至室温，即制得暗灰色结晶。

制法2[45] $2SbCl_3 + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3 + 6HCl$

往锑盐的酸性水溶液中通入硫化氢，即得三硫化二锑沉淀，呈橙红色，无定形。在隔绝空气下加热到200℃，即得结晶。

性质 三硫化二锑是具有暗灰色金属光泽的斜方晶系结晶。比重4.64。无定形产品为橙红色粉末，比重4.15。熔点546～554℃。感光性强。具有半导体特性。能溶于浓盐酸、碱金属氢氧化物水溶液。锑

及其化合物可引起皮炎、角膜炎、结膜炎。吸入其蒸气或粉末可引起鼻粘膜溃疡。

【404】 五硫化二锑 〔antimony(V) sulfide〕 $Sb_2S_5=403.80$

制法[45] $2Na_3SbS_4+3H_2SO_4\longrightarrow Sb_2S_5+3Na_2SO_4+3H_2S$

将硫代锑酸钠用稀硫酸或盐酸分解，可以制得五硫化二锑。硫代锑酸钠可将硫黄和三硫化二锑加到氢氧化钠的沸腾水溶液中制取。氢氧化钠水溶液有一部分与硫发生反应，生成硫化钠，硫化钠再与三硫化二锑反应生成硫代锑酸钠。

$$3Na_2S+2S+Sb_2S_3\longrightarrow 2Na_3SbS_4$$

往五氯化锑的酸性水溶液中通入硫化氢也可制得硫代锑酸钠。

性质 五硫化二锑为橙红色粉末。比重4.12。不溶于水，加热至135℃，可分解为三硫化二锑及硫黄。

注意 本品有毒。

【405】 硫化钛 (titanium sulfide)

a. $Ti_2S=127.86$

制法 按当量取TiS和钛，混合制成球，于10^{-6}托以下的真空中，用坩埚在1375℃焙烧2.5小时左右，然后急冷，则得Ti_2S[46]。

性质 为灰色固体。密度4.80克/厘米^3。斜方晶系 a =11.35，b =14.06，c =3.32 Å[46]。每个单位晶格含12个晶胞，可溶于浓硫酸，呈绿色至蓝色。

b. $TiS\sim TiS_2$

从TiS (NiAs型) 到TiS_2 (CdI_2型) 中的硫黄层呈平面层堆积，中间的硫可以任意取出或嵌进，形成许多中间相。已知的中间相有TiS[47]，Ti_8S_9[47]，Ti_4S_5[48]，Ti_3S_4[47][48]，Ti_2S_3[49]，$Ti_{2.45}S_4$[50]，Ti_5S_8[48]，Ti_8S_{12}[49]，TiS_2[49]。

(i) $TiS=79.96$

制法1[49] 按当量取钛及硫黄，加以混合，在真空中装入石英管内并熔封，加热到600℃保持一夜，再升温至1000℃，保持两日后，粉碎之，进行两次熔封加热，每次加热7日，然后急冷之。

制法2[46][48] 按当量取钛及硫加以混合，在10^{-2}托下封入高硼硅

酸耐热玻璃管中，加热到400℃～500℃保持九日即可制得。

制法3[51] 将Ti在电炉中加热到900℃，通入硫化氢气流，即得TiS。

性质 为六方晶系结晶，属NiS型结构，a＝3.299，c＝6.380Å。密度4.05克/厘米^3。电阻率4×10^{-3}欧姆厘米，导热系数0.0115卡/厘米·k·秒，在室温下于空气中稳定。在水、盐酸、氢氟酸、稀硫酸、碱金属的氢氧化物水溶液中基本不溶，能溶于浓硫酸，在硝酸中缓缓溶解。

(ii) Ti_2S_3＝191.98

制法1[49] 取钛与硫按摩尔比2:3混合，在真空中封入石英管内，加热到600℃保持一夜，再升温到1000℃，保持两日，然后粉碎，再封入石英管内，于1000℃下放置两周后，急冷，则得Ti_2S_3。

制法2 取钛与硫按摩尔比2:3混合，在真空下封入高硼硅酸耐热玻璃管中，于约500℃加热九日即得。

制法3 在通硫化氢的条件下将二氧化钛加热到1200℃，大体上可制得组成为Ti_3S_4的化合物，急冷后取出，投入石英管中，在真空下封口后，加热到800℃即得。

性质 为六方晶系结晶，a＝3.42 b＝11.44Å。绿黑色粉状结晶。密度3.52克/厘米^3。电阻率1.6×10^3欧姆厘米。导热系数0.0039卡/厘米·K·秒。在空气、热水中稳定，与浓硫酸可发生下列反应：

$$Ti_2S_3 + 2H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2TiOSO_4 + 3H_2S + H_2$$

也与稀酸反应，生成$TiO_2\cdot nH_2O$。在20%NaOH水溶液中煮沸30分钟，就有70%发生分解。

(iii) TiS_2＝112.02

制法1 取钛与硫按摩尔比1:2混合后，投入石英管中，在真空下封口后，按Ti_2S_3制法1相同的方法处理。

制法2[52][53] 取海绵状钛与硫混合，与碘（按5毫克/厘米^2）一同封入直径为16毫米、长为100毫米的高硼硅酸耐热玻璃管中，在温度梯度为800～900℃的电炉中，加热70小时即可制得单晶。增加碘量时，则可得到多晶。

性质 为黄铜色板状结晶，属三方晶系，CdI_2型结构，a＝3.406，c＝5.6912 Å[49]。密度3.22克/厘米^3。具有一定的固溶范围[49]。在1大气压下合成时，只能合成出含硫量比化学计算量少一些的产物[53]。磁化率45.8×10^{-6}电磁单位（23℃），电导率1.4×10^3/欧姆·厘米。在干燥空气中稳定。在水中缓缓溶解，能溶于稀硫酸、硝酸中，与氢氧化钠反应变成不溶于水的$NaTiO_3$和Na_2S。

c．TiS_3＝144.08

制法[54] 取钛与硫黄按摩尔比1:3混合，在真空中封入石英管内，首先缓缓加热至500℃，并保温8～14日，接着放入水中急冷。将所得试样研成细粉，于500℃焙烧30日。

【406】 硫化钒 (vanadium sulfide)

硫化钒系统中虽然是个多相系统，但有关它的相及准确的固溶范围还有很多不清楚的地方。也没有一个确切的相图。

a．V_3S＝184.88

制法 取钒与硫黄按摩尔比为3:1混合，装到高纯度氧化铝坩埚中，置于石英管内，在真空下封口。将这个封管加热到1400℃，在液态下保持1个月，使结晶析出后，急冷之，可得高温型α-V_3S。

低温型β-V_2S的制取是将上述封管加热到1400℃，变成液态后，在825℃放置约1个月后，急冷之，即得[55]。

性质 α-V_3S为体心立方型三方晶系结晶，a＝9.470，c＝4.589 Å。β-V_2S也为三方晶系结晶，a＝9.381，c＝4.663 Å。α-V_3S ⟷ β-V_3S间的转变温度在825～950℃之间[55]。

b．V_5S_4＝382.95

制法[56] 取钒及硫黄按摩尔比5:4混合，取约3克该混合物置于氧化铝坩埚中，再放到石英管内，在真空下封口后，于塔曼（Tammann）炉中加热到750℃保持3～21日，然后在1400℃加热约30分钟后，降至1000℃，暂时放置后进行急冷，将石英管开口，取出产物，粉碎后，再封入石英管中，于800℃放置三星期后，投入水中急冷之。则制得V_5S_4。

性质 V_5S_4的固溶范围窄。a＝8.988，c＝3.224 Å[56]。

c. VS=83.00

制法[57] 取纯金属钒与硫黄按摩尔比1:1混合，在真空下封入优质石英管中，于850～900℃加热3～14日后，按1小时降温100℃的速度进行冷却，将所得的试样粉碎。然后再封入管内，于800℃加热2周后，最后按1小时降温50℃的速度进行冷却，即得VS。

性质 VS为黑色结晶，属低温型斜方晶系，MnP型结构。NiAs型←→MnP型间的转变，因结晶参数是连续的，故属于二次转变[58]。

d. V_3S_4=281.06

制法1 V_3S_4可用与VS的制法相同的方法制取。

制法2[59] 取V_2O_5装入氧化铝坩埚，在通入硫化氢的条件下，加热至900℃保持100小时，可制得组成接近于$VS_{1.45}$的产品。

制法3[60] 直接加热硫黄，使其产生蒸气，利用预先通过铁网（加热到600℃）的惰性载气将该蒸气送进反应部分，与组成接近于$VS_{1.6}$的试样在580℃进行反应，放置3～4小时后，在充满氮气的玻璃管中，进行急冷，则得V_3S_4。

性质 为黑灰色粉末，NiAs型V_3S_4 a=5.867，b=3.298，c=11.362Å，β=92.05°。在800℃时具有$V_{0.67}S$～$V_{0.80}S$的固溶范围。到目前为止认为V_2S_3的相与V_3S_4的相是不同的，认为V_3S_4的结构是过多的V原子任意分布在金属原子间隔之间的[61]。在空气中缓缓分解成V_2O_5。V_3S_4能溶于碱金属氢氧化物水溶液，与酸徐徐发生反应。

e. V_5S_8=511.19

制法1 V_5S_8可按VS制法1相同的方法合成。

制法2 V_5S_8可按V_3S_4制法3相同的方法合成。硫的分压必须控制在597℃时为$10^{-2.96}$大气压以上。

性质 为暗绿色粉末，$V_{0.64}S$属于这个相，化学计算量的组成为V_5S_8 a=11.375，b=6.648，c=11.299Å，β=91.50°。密度3.89克/厘米^3。

f. VS_4=179.18

制法1[56] 取预先合成的V_2S_3（与V_3S_4相的合成法相同）与硫黄

按摩尔比1:5混合，置于石英管中，在真空下封口，再加热到400℃，约保持 8 个月后，徐徐冷却之。达到平衡是很困难的。

制法2 将 $VOSO_4$ 置于瓷盘中，放到玻璃管内，边通入硫化氢边加热到230℃，保持 3 日后急冷。所得产品中多半混有V_5S_8相。

性质 为黑色粉末，属单斜晶系结晶，$a=12.67$，$b=10.41$，$c=12.11$ Å，$\beta=148.87°$[62]。密度2.80克/厘米^3。能溶于浓硫酸、碱金属氢氧化物水溶液。

【407】 二硫化钽 (tantalum sulfide) $TaS_2=245.07$

制法[63] 取钽与硫黄按摩尔比1:2准确混合后，将混合物装到抽空的石英安瓿中封口，于900℃加热数日，使其反应后，徐徐冷却则可得TaS_2。

性质 二硫化钽为黑色结晶性粉末，富流动性，具有与NbS_2，TiS_2等同样的层状结构，在层间无序地包含金属原子和吡啶、甲酰胺等的分子，很难得到纯品。与吡啶反应可得到组成为 $TaS_2\cdot(C_5H_5N)_{1/2}$ 的产物[63]。

【408】 硫化铬 (chromium sulfide)

最近Young等人[64]将Cr—S系统的化合物在700℃下，用硫化氢与氢的混合气体控制硫的分压，确定了 CrS、Cr_7S_8、Cr_5S_6、Cr_3S_4和 Cr_2S_3 等各种相及其固溶范围（参照图5-5）。这些相与 Jellinek[65]所决定的结晶参数几乎一致，说明了这个系统的概貌。根据作者们的经验，硫黄分压准确控制在10^{-7}大气压以下是有困难的。但 Young 等[64]预先准备了钢瓶，在Cr—S系统中准确混合 H_2—H_2S(0.5%) 将硫的分压控制到10^{-15}大气压取得了成功。

a. CrS=84.06

制法1[66] $CrCl_2+H_2S\longrightarrow CrS+2HCl$

将$CrCl_2\cdot H_2O$加热到100℃，形成$CrCl_2$后，于 600℃通入硫化氢。根据上述反应产生的氯化氢不再发生时，冷却至室温，基本上可按化学计算量得到组成为CrS的粉末。

制法2 取金属铬与硫黄按摩尔比1:1 混合，于真空中加热到1000℃保持 1 日后，冷却。粉碎后，再在真空中加热到1000℃后，徐

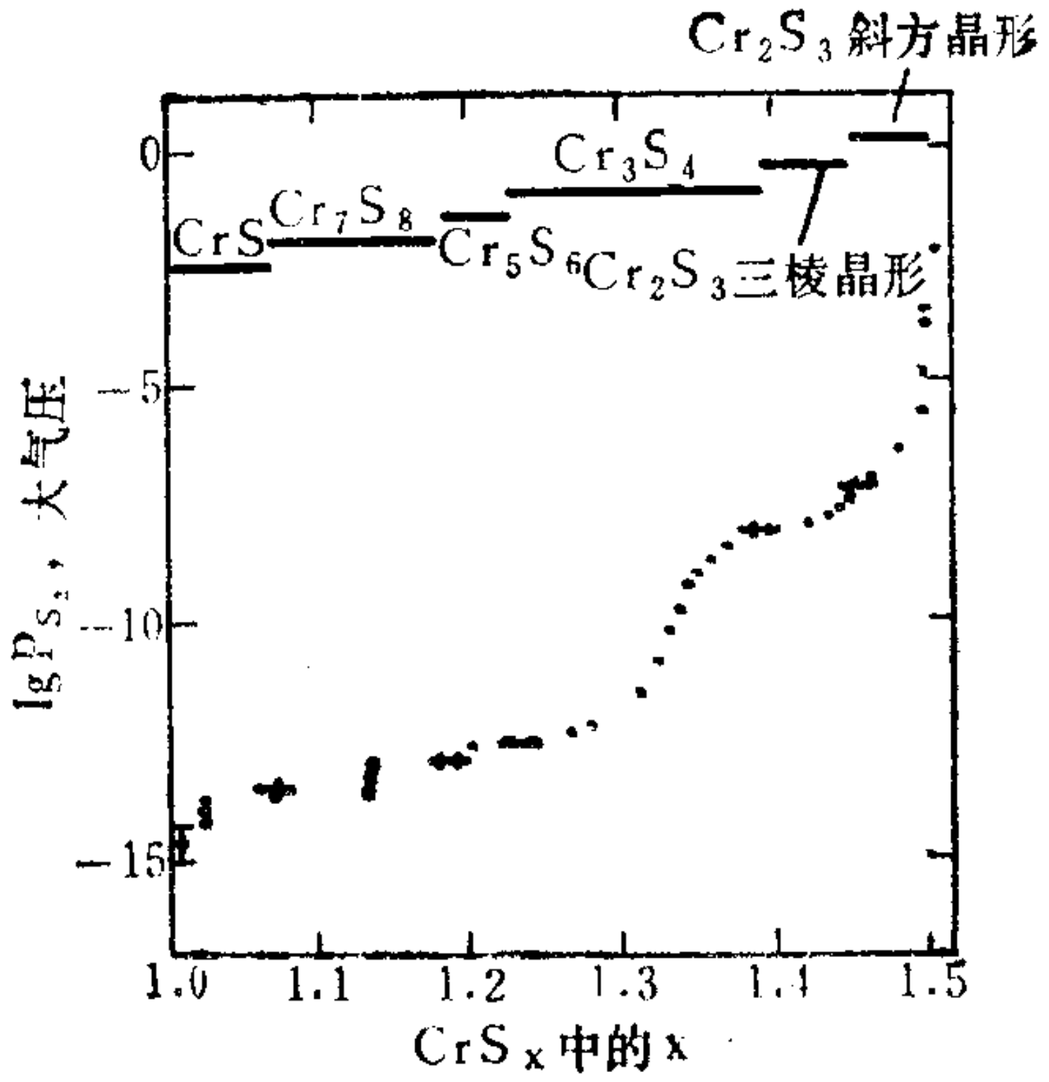


图 5-5 CrS_x的硫分压与x的关系

徐冷至室温，则得CrS。

制法3 使硫化氢与铬及铝的混合物进行反应，生成的Al_2CrS_4再与硝酸反应，可得CrS的黑色结晶。

性质 CrS为黑灰色粉末。熔点1550℃。属畸变NiAs型，a＝3.826，b＝5.913，c＝6.089 Å，β＝101°36′[65]。密度4.09 克/厘米^3。低温下不稳定，在氢中热至1200℃也不还原，可被强氧化剂所氧化。

b. Cr_7S_8＝620.45

制法[65] 取铬与硫黄按摩尔比7:8混合，在真空中加热1日后，冷却，粉碎，再在真空中加热，并徐徐冷却。于300℃时短时放置，然后冷却至室温，则得Cr_7S_8。

性质 属三方晶系结晶，a＝3.46，c＝5.963 Å，β＝90°[65]。密度430克/厘米^3。在空气中稳定。

c. Cr_5S_6＝452.54 合成法与Cr_7S_8相同。

性质 属三方晶系结晶，a＝5.982，c＝11.509 Å，β＝90°[65]。密度4.26克/厘米^3。在空气中稳定，具铁磁性[65]。

d. Cr_3S_4＝284.23 合成法与Cr_7S_8相同。

性质 属单斜晶系结晶，a＝5.964，b＝3.428，c＝11.272 Å。

$\beta = 91°30'$。700℃时具有Cr—S系统最广泛的固溶范围。

e. Cr_2S_3＝200.17 可按 Cr_7S_8 相同方法制取，也有纯的市售品❶。

性质 为棕色，有三方晶系和斜方晶系两种[65]。密度3.972克/厘米^3（三斜晶系），3.922克/厘米^3（斜方晶系）。顺磁性。室温下在空气中也很稳定。易与硝酸、王水反应。

【409】 **硫化钼** (molybdenum sulfide)

a. Mo_2S_3＝288.06

制法[67] 将钼与硫黄按摩尔比2.06:3的混合物在真空中装入石英管内封口，把管再装到另一充满氩气的石英管中并封口，于1300℃加热60小时后，急冷至室温，则得Mo_2S_3。

性质 属单斜晶系结晶。a＝6.092，b＝3.208，c＝8.6335 Å，$\beta = 102.43°$[67]。

b. MoS_2＝160.06

制法1[68] 取碳酸钾与硫黄按摩尔比2:3混合后装到瓷坩埚中，于675℃熔融后，一点一点地加入MoS_3，于900℃加热30分钟，这样反复操作，直至加入的MoS_3量与所用硫黄量相等为止。用稀氨水煮沸、水洗，用稀盐酸煮沸20～30分钟，用水、乙醇、乙醚洗涤后，于75℃干燥。为除去杂质MoO_2，应再加硫氰酸钾共熔后，按上述同样顺序进行煮沸、洗涤。

制法2[69] 在NBS型四触点高压装置中，经27千巴，800℃加压约5分钟，则制得六方晶系结晶。又在40～75千巴，1900～2000℃加压1～5分钟，则制得斜方晶系结晶。

制法3[70] 在静水压下由硫代钼酸合成MoS_2。

性质 MoS_2呈金属色。斜方晶系结晶，易升华。为半导体，具有逆磁性。

c. MoS_3＝192.12

---

❶ Atomergic Chem. Co., 584 Mineola, carle-place, L. I. N. Y. 11514U. S. A。

制法 往钼酸水溶液中通入硫化氢以制取MoS_3。易形成胶体溶液。

性质 MoS_3为棕色粉末，不溶于水，而溶于硫化碱水溶液，生成硫代钼酸盐。

【410】 硫化锰 (manganese sulfide)

a. MnS = 87.00

制法1[71] 取锰与硫黄按等摩尔比混合，在真空下加入石英管中，密封，于800℃加热48～60小时，冷却，则得MnS。

制法2[71] 往锰和硫黄的等摩尔的混合物中加入少量碘，加入石英管中，封闭，在温度梯度为800～900℃的炉中加热后，冷却之。

制法3[72]

α型 将含有少量草酸钾的二氯化锰水溶液加热沸腾，加入稍过量的氨水，再趁热通入硫化氢，开始得到绿色与红色的混合物，继续加热则变为暗绿色。为了除去共沉淀的硫黄，宜与新配制的$(NH_4)_2S$稀溶液共煮。反复此操作后，过滤，依次用硫化氢水溶液、乙醇、乙醚洗涤，最后在真空中于120℃干燥。

β型 取50克乙酸锰$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$溶于300毫升水中，冷时通入硫化氢，生成的硫化锰大部分成为红棕色沉淀沉在器底，一部分在玻璃器壁上形成美丽的红色壳，贮于器底的沉淀用硫化氢水溶液倾析洗涤，最后用乙醇、乙醚洗涤，于80℃进行真空干燥。

γ型 预先取20克二氯化锰$MnCl_2 \cdot 4H_2O$煮沸，再溶解于500毫升经长时间通入提纯氮的水中。加入适量氯化铵，加热至沸腾，边通入硫化氢，边加入稍过量的浓氨水，使氢氧化锰沉淀出来。继续通入硫化氢时，因沉淀表面由橙黄色变成朱红色而分离出硫化锰，故宜使沉淀变为肉红色为止。再用硫化氢水溶液倾析洗涤两次，再继续通入硫化氢，加10%氨水加热煮沸两日。接着用硫化氢水溶液倾析洗涤数次，在尽量避免接触空气的条件下，在氮气流中过滤，用乙醇与乙醚洗涤后，于80℃下真空干燥。与硫黄同时沉淀时，可在氮气流中与二硫化碳共同煮沸以除去之。

性质 MnS有α、β、γ三种状态[73]。

α 型 为绿色结晶，岩盐型。a＝5.223 Å。密度4.05克/厘米^3。熔点1620℃。

β 型 为红色粉末，闪锌矿型。a＝5.611 Å。

γ 型 为浅红色粉末，纤维锌矿型。a＝3.984，c＝6.445 Å。700℃时呈P型导电性。

b. MnS_2＝119.06

制法[74] 取0.4克$MnSO_4 \cdot H_2O$置于直径15毫米的派热克斯玻璃管内，用2毫升水溶解。另取1克多硫化钾溶于3毫升水中，加入80毫克硫黄粉。将该溶液装到上述管中，并用1毫升水冲洗管壁后，封口。溶液达到管容积的1/2～1/3。将该管放到加有少量水的压热器中，于240℃加热24小时，冷却后，将生成物水洗，在室温下干燥，过量的硫黄用二硫化碳抽提，混有单质的合成方法不易掌握[73]。

性质 MnS呈茶红色。黄铁矿型，天然Heuerite a＝6.107 Å合成的，a＝6.09 Å。在空气中稳定。呈逆磁性。

【411】 硫化铼 (rhenium sulfide)

a. ReS＝218.27

制法[75] ReO_3与H_2S-H_2按体积比1/250:1混合，将混合气体加热到90℃使其反应，则得ReS。

性质 ReS的密度为7.42克/厘米^3，在氩气中加热到1000℃，仍稳定。280℃时与氢反应生成Re及H_2S。

b. ReS_2＝250.33

制法1[76] $ReO_3 + 3.5S \longrightarrow ReS_2 + 1.5SO_2$

ReO_3与硫黄混合，在真空状态下于400℃加热24小时，即可制得ReS_2。

制法2 还有ReO_2与硫黄混合，于500℃加热的方法；ReO_2与H_2S在700℃进行反应的方法；ReO_3与硫黄在400℃加热的方法[75]及其它各种方法[75][77]。

性质 ReS_2为黑色板状结晶。属六方晶系，CdI_2型。a＝3.19，c＝12.16 Å。密度7.4～7.5克/厘米^3。加热到1,000℃仍稳定。在酸、碱中不易溶解。1000℃时可侵蚀石英。

c. Re_2S_7 = 596.83

制法1 于20～80 ℃时往Re_2O_7中通入硫化氢。

制法2[78] 取过量的硫化碱加到高铼酸钾水溶液中，再加入浓盐酸及硫酸铵，配制成约6 M盐酸酸性混合液后，煮沸之，Re_2S_7则沉淀出来，将该溶液冷却至室温，过滤，洗涤后进行真空干燥。

制法3[79] 取1克市售的高铼酸钾进行粉碎，溶于100毫升左右热稀盐酸（10%）中，往溶液中通入硫化氢，则七硫化二铼以细粉状黑色沉淀析出，沉淀凝固后，在隔绝空气下，过滤，先用硫化氢水溶液洗涤，接着用水洗涤，将沉淀先在真空中，于140℃加热两小时，接着在P_2O_5上于165～170℃干燥（以Abdelhalden干燥器为宜）。

因在空气中易于氧化，故过滤等操作应在隔绝空气下进行。对于盐酸或硫酸等如无空气，也不能溶解。如接触空气时，则被氧化生成高铼酸而溶解。接触氧化剂（溴，H_2O_2等）也是如此，能吸附甲苯等而膨润。

【412】 硫化亚铁 (iron sulfide)

a. FeS = 87.91

制法1[79] 取铁与硫黄按等摩尔比混合，在真空下封入石英管，于600℃放置两个月后，按1日降温10℃的速度，冷却至室温。则得FeS。

制法2 往亚铁盐水溶液中加入硫化铵可制得FeS。

性质 为浅棕色结晶，属NiAs型。a = 3.453 c = 5.670 Å。有超结构[80]。固溶体中有铁原子的空位，在酸中产生硫化氢而溶解。Fe_9S_8可由真空蒸发制取[81]。

b. Fe_3S_4 = 295.78

制法 由莫尔盐❶与Na_2S水溶液形成沉淀，将其移入玻璃管中，在真空下封口。于190℃加热1小时后，急冷则生成Fe_3S_4[82][83]。也可由电极反应合成[84]。

性质 Fe_3S_4具有夹晶石结构。天然产品 a = 9.876 Å 合成产品

---

❶ 莫尔盐 (Mohr's Salt) 为六水合硫酸亚铁铵 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$。——译注

a ＝9.81～9.90 Å。

c. Fe_2S_3＝207.87

制法[85] 制成含0.1克分子$FeCl_3$与0.2克分子硫化铵的水溶液，放置1周后，加2M盐酸，于80℃将pH调至5时，即可制得Fe_2S_3。

性质 为黑色，呈强磁性。属γ-Al_2O_3型尖晶石。a ＝9.87 Å。

d. FeS_2＝119.97

制法1[86] 取铁与硫黄按摩尔比1:2混合，按容器容积每毫升约加1毫克碘的比例加碘后，在真空下封入石英管。放在温度梯度大约为1℃/2厘米的电炉中，在高温部分于620℃加热5日，则在低温部分可得到结晶FeS_2。

制法2[87] 往70毫克$FeSO_4 \cdot 7H_2O$与500毫克斜方结晶硫黄的混合物中，加入用硫化氢饱和（在65℃）的1M NaOH水溶液后，于65℃通硫化氢2～3分钟，关闭操作系统，保温两周。

性质 为黄金色结晶。天然产品叫黄铁矿。a ＝5.4165 Å。属低自旋型，具顺磁性。也有斜方晶系结晶。

【413】 硫化钴 (cobalt sulfide)

Co—S系统的相图有较详细的研究（图5-6）[88][89]。

a. Co_9S_8＝786.88

制法1 取金属钴与硫黄按摩尔比9:8混合，于真空下封入石英管中，于700℃加热12小时。

制法2[90] 将金属钴粉（100目）于$p_{H_2S} \approx 14$毫米汞柱下，加热到275～350℃，即可制得Co_9S_8。

性质 Co_9S_8为立方晶系结晶。a ＝9.928 Å。有钴原子被硫原子围绕成八面体型及四面体型两种，其Co—S键长分别为2.39及2.13 Å[91]。

b. CoS＝90.99

制法1 在隔绝空气下往硝酸钴水溶液中通入硫化氢，将生成的沉淀经90小时缓缓升温至100～500℃进行干燥（NiAs型）。

制法2[92] 将金属钴粉与硫黄在真空下封入石英管中，于700℃加热72小时后，放入水中，进行急冷。则得无定形CoS。

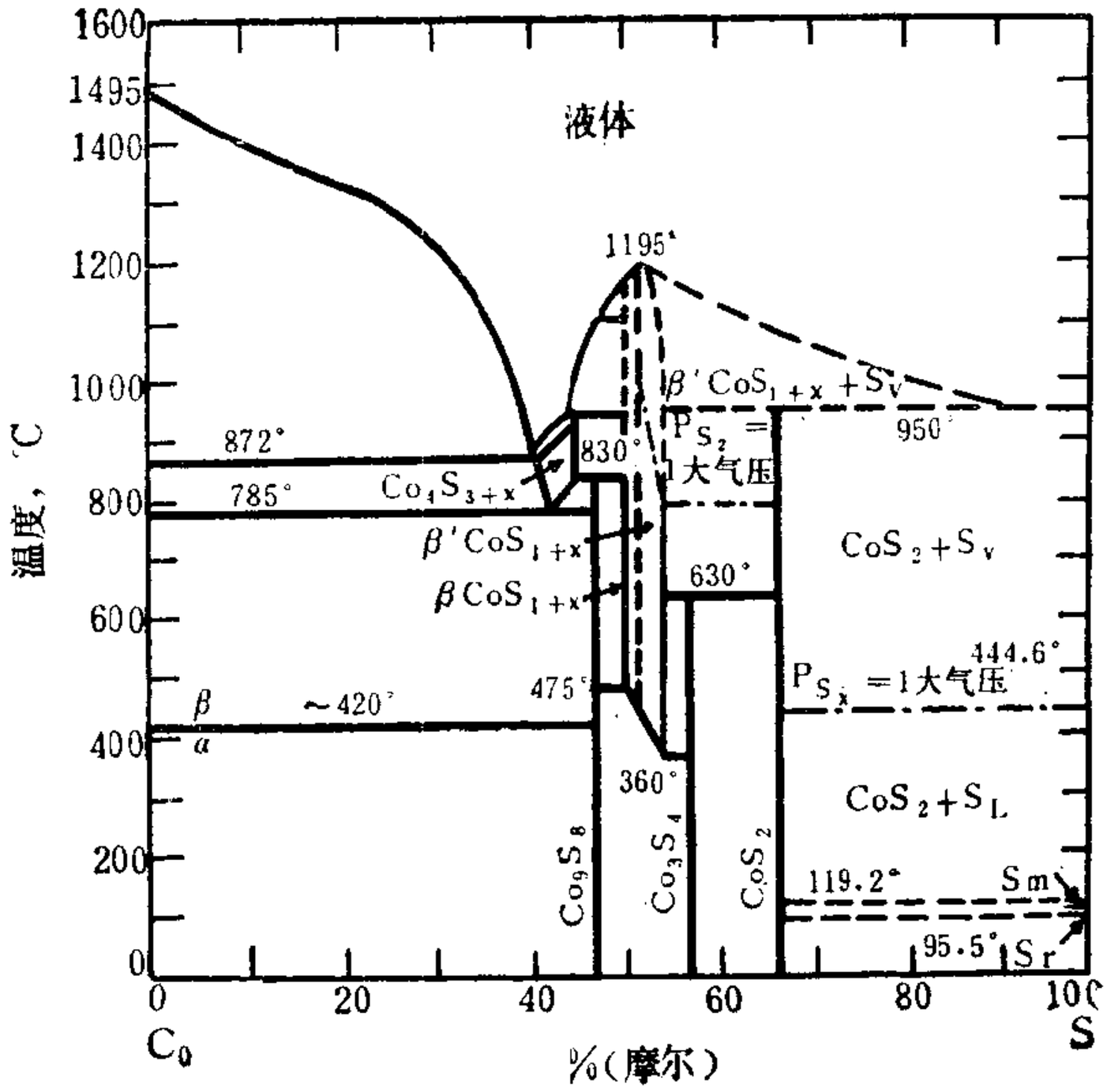


图 5-6　硫化钴的相图

性质　NiAs型为灰色粉末。a＝3.367，c＝5.160 Å。熔点1135℃。易溶于加有3%H_2O_2水溶液的无机酸中。

无定形为黑色粉末，在空气中变成Co(OH)S。

c. Co_3S_4＝305.04

制法1[93]　取金属钴与硫黄按摩尔比 3:4 混合，于真空下封入石英管，开始时在600℃加热 24 小时，冷却，粉碎后，再封入管中，于620℃放置 3 日后，缓缓放冷。

制法2　将$CoCl_2$水溶液与硫化碱共煮，则析出Co_3S_4沉淀。

性质　Co_3S_4属尖晶石型结构。a＝9.399～9.416 Å。电阻率3×10^{-4}欧姆厘米（25℃）。具有金属性，在干燥空气中稳定。

d. CoS_2＝123.05

制法1　将经 100℃ 真空干燥的硫酸钴于氮气流中加热到350℃，再在$H_2S/H_2\approx1$的混合气流中加热 6 小时后，急冷之。当吸附少量水时，可在真空中于300～400℃加热 1 小时以上，将试样在真空下封入

石英管，于700℃放置 2～3 日后，投入水中急冷，将这个石英管斜置于温度梯度为250℃至室温的电炉中，可除去过量的硫[94]。

制法2[92]　取CoS与硫黄混合（按重量比1:1硫黄过量5%），在真空下封入石英管后，于 700℃ 放置 7 日后，投入水中急冷之。过量的硫可用二硫化碳抽提。

性质　为灰黑色结晶性粉末，属黄铁矿型结构。$a=5.528$ Å。具有金属的导电性。在低温下具有铁磁性，居里温度 130 K，实测的磁矩为0.9μB。被认为是低自旋型 $(d\varepsilon)^6(d\upsilon)^3$。只溶于王水及硝酸，不溶于其他酸。

【414】 硫化镍 (nickel sulfide)

Ni–S 系统的化合物已有准确的相图[66][95]，各种相均可利用封入法合成。

a. $Ni_3S_2=240.22$

制法1[96]　取粒度在 1 微米左右的镍粉，在14毫米汞柱的硫化氢气流中，加热到190～280℃，即可制得Ni_3S_2。

制法2[97]　往镍粉中混入过量的硫，置于带盖坩埚中，在约700℃下加热，直至过量的硫全部蒸发完毕。产品中尚混有少量NiO。

性质　Ni_3S_2有高温型（斜方晶系）与低温型两种，高温型可形成固溶体，熔解热为11.3千卡/克分子（47.3千焦耳/克分子）。

b. $Ni_7S_6=603.26$

制法[98]　取预先在氢气流中于 900℃还原的海绵状镍与硫黄按摩尔比7:6混合，于真空下封入石英管后，于500℃加热 9 日。

性质　Ni_7S_6 有高温型 α 与低温型 β 两种，α 型于 400～573℃ 时稳定，属斜方晶系结晶。$a=3.274$，$b=16.157$，$c=11.859$ Å。

c. NiS=90.76

制法1[66]　取$NiCl_2\cdot xH_2O$ 加热到100℃脱水生成 $NiCl_2$ 后，使其于 600℃ 时与硫化氢反应，当不再发生氯化氢时进行冷却。为取得结晶，可将其在真空下封入石英管，于1000℃熔化后，保持在600～800℃后急冷之。

制法2[99]　取镍与硫黄按等摩尔比混合，于真空下封入石英管，

加热到400℃，使之反应后，再加热到熔点以上（熔点～980℃）保持1小时。接着于900℃放置96小时，将其缓缓冷至室温，粉碎后，再一次封入石英管，于500℃加热5小时，于450℃加热6小时后急冷至室温。

性质 NiS为黑色粉末，α型属NiAs型结构。a＝3.4395，c＝5.3514Å。低温时逆磁性强。β型为斜方晶系结晶。$\alpha \longleftrightarrow \beta$间的转变温度为347℃，$\alpha$-NiS在空气中放置数日后，就变成$\beta$-NiS。可溶于硝酸及王水中。

d. NiS_2＝122.82

制法1 取镍与硫黄按摩尔比1:2混合，在真空下封入石英管，于600℃加热6日。

制法2 将$NiSO_4$在硫化氢气流中加热到227℃，制得的产物结晶性差。

制法3[100] 取镍与硫黄按摩尔比1:2混合，在高压装置中，于65千巴、800～1200℃加热1～2小时后，降温至400℃后急冷。

性质[101] 为暗铁灰色、黄铁矿型结构。a＝5.6878Å低自旋型。为半导体。于22℃加压至32千巴时，即显示金属导电性。

【415】 硫化铜 (copper sulfide)

a. Cu_2S＝159.15

制法1 取铜粉与硫黄按摩尔比2:1混合，于真空下封入派热克斯玻璃管，于450℃加热约1小时。

制法2[102] 取铜粉或铜箔加热到1000℃，使硫分压为10^{-7}托。则制得Cu_2S。

性质 Cu_2S为具有金属光泽的灰黑色结晶，有高温型与低温型两种。其转变温度为91℃，高温型为立方晶系结晶。a＝15.246，b＝11.884，c＝13.444Å，β＝116.36°。熔点1104℃。低温型为斜方晶系结晶。具有金属导电性。可溶于硝酸、氨水中。如在Cu_2S中，硫黄稍偏高，在430℃以下时，会有Cu_7S_4，$Cu_{1.97}S$和到高温时仍稳定的$Cu_{1.8}S$存在[103]~[105]。

b. CuS＝95.61

制法1[106] 采用双管电炉，于石英炉心管内，一端放硫黄，一端放入铜箔卷，将系统抽成真空后，将硫黄部分加热到425℃，铜的部分加热到450℃，连续加热24小时后，缓缓冷却之，则得CuS。

制法2 往硫酸铜溶液中通入硫化氢，或者往 Cu^{2+} 溶液中加入 Na_2S 或 $(NH_4)_2S$，将产生的沉淀过滤、干燥之。

性质 为黑色粉末或蓝黑色结晶，属六方晶系。a =3.976, c = 16.36 Å。在湿空气中，徐徐氧化变成硫酸铜，能溶于热硝酸及碱金属氰化物水溶液中。

c. CuS_2=127.67

制法[107] 取CuS与硫黄按摩尔比1:1.2混合，使用高压装置进行合成。例如，合成条件：550℃，30千巴。

性质 呈暗红紫色，属黄铁矿型结构。a =5.796 Å。密度4.24克/厘米^3。玻璃顺磁性。具有金属导电性，1.5K 时向超导电体转变[108]。

【416】 硫化金 (gold sulfide)

a. Au_2S=425.99

制法[109] 取30目的金加到KCN稀水溶液中，边吹入氧气，边搅拌，经一夜溶解，形成$KAu(CN)_2$溶液后，吹入硫化氢，使之沉淀。沉淀开始呈暗红棕色，逐渐变为银灰色。

性质 Au_2S 于240℃时分解成金及硫黄，在水、盐酸、硫酸、碱金属氢氧化物水溶液中，即使加热也不溶解，能溶于碱金属氰化物或碱金属多硫化物水溶液中。

b. AuS=229.03

制法[106] 往三氯化金水溶液中通入硫化氢，将产生的沉淀过滤，干燥。则得AuS。

性质 为黑色粉末，不溶于水及酸，能溶于碱金属多硫化物水溶液或王水中，长时间煮沸时，则分解生成金。

c. Au_2S_3=490.11

制法1[110] 往三氯化金水溶液中，加入新配制的 2M硫化钠水溶液，直到出现橙红色为止。再往该溶液中加入 6M 盐酸，使全部溶液

成为 2M 酸性。生成的沉淀用倾析法洗去氯离子（Cl^-）。把沉淀和蒸馏水一同装入玻璃瓶，在隔绝空气下振摇后，用玻璃过滤器过滤并进行干燥，则得Au_2S_3。

制法2[1092] 将四氯络金酸溶于无水乙醇中，然后通入硫化氢，硫化金即沉淀出来。

性质 为黑色无定形粉末。比 重 8.754。不溶于盐酸、硫酸、稀硝酸，而能溶于浓硝酸、王水。可与碱金属氰化物水溶液生成络盐而溶解。

【417】 **硫化锌** (zinc sulfide)

a. ZnS＝97.44

制法[1113] 往硫酸锌水溶液中加入乙酸铵，保持pH＝2～3，边加热，边通入硫化氢，使之沉淀。将沉淀加到经硫化氢饱和的2%乙酸水溶液中，振摇后，为了防止其氧化，应在隔绝空气下，进行过滤及干燥。为制得结晶性好的试样，可将沉淀在硫化氢气流中加热到1100℃以上。

性质 为白色粉末或结晶。

低温型：闪锌矿型结构，a＝5.409 Å。密度4.089克/厘米^3。

高温型：纤维锌矿型结构。转化温 度 1020℃。a＝3.823，c＝6.257 Å。密度4.086克/厘米^3。

高压型：氯化钠型结构。20℃时，约 240 千巴，a＝4.99 Å。密度5.21克/厘米^3。

b. ZnS_2＝129.50

制法 取ZnS和硫黄按摩尔比1:1混合，在高压装置内，于 65 千巴、400～600℃下放置4～6小时，然后急冷至室温，得到混有未反应物质的黄色微晶ZnS_2。

性质 为黄铁矿型结构，a＝5.9542 Å。电阻率 1.0×10^{-6} 欧姆厘米（室温）。呈逆磁性。其磁化率为 -0.36×10^{-6} 电磁单位/克（室温）。

【418】 **硫化镉** (cadmium sulfide)

a. CdS＝144.47

制法1 市售的试样多为立方晶系和六方晶系结晶的混合物。如需要高温型（六方晶系）试样时，可把此试样封入石英管中，于700℃加热36小时，或加入少量碘，在温度梯度为700/650℃的电炉中进行化学传递反应即可制得CdS[71]。

制法2[112] 往硫酸镉水溶液中通入硫化氢，使之沉淀。或将氯化镉用盐酸处理为酸性后，加入硫代乙酰胺，使之沉淀。

性质 为浅黄色或橙黄色固体。

低温型：闪锌矿型结构，a＝5.82Å。

高温型：纤维锌矿型结构，a＝4.137，c＝6.711Å。熔点1405℃。

在高压下，有氯化钠型结构等多种形态。在16.5千巴、425℃时，存在三相点。

b. CdS_2＝176.53

制法 取CdS与硫黄按摩尔比1:1混合，在65千巴、400～600℃放置4～6小时后，急冷至室温，即得CdS_2。

性质 为黄棕色微晶，属黄铁矿型结构。a＝6.303Å。电阻率3.0×10^5欧姆厘米（室温）。磁化率为0.4×10^{-6}电磁单位/克（室温）。溶于热稀硝酸、硫酸。

【419】 **硫化汞** (mercury sulfide)

a. Hg_2S＝433.24

制法 于－10℃以下往氯化亚汞中通入硫化氢，可制得黑色的Hg_2S。

性质 在水、酸中不溶解，0℃以上即分解。

b. HgS＝232.65

HgS有稳定的红色（α型）产品与不稳定的黑色（β型）产品两种。

制法1[113] 往氯化汞水溶液中加入过量的硫化铵或硫化钠后，以盐酸调为酸性，并煮沸之。将产生的沉淀用玻璃过滤器过滤，洗涤，干燥（105℃）。这样得到的产物即为黑色硫化汞，经升华即成红色硫化汞。

制法2[114] 取汞与硫黄在真空中封入派热克斯玻璃管内，在油浴上加热至 240℃ 以上，进行反应，即制得HgS。放置 3 小时后冷却，加入浓硝酸，然后再加入二硫化碳，可除去未反应的汞和硫黄。

性质 α 型HgS为六方晶系结构，a =4.149，c =9.495 Å[115]。升华温度580℃，可溶于王水。

β 型HgS为闪锌矿型结构，a =5.8574 Å。为 n 型半导体。升华温度446℃。可溶于碱金属氢氧化物溶液和王水。

5.3 氮 化 物❶

【420】 **氮化锂** (lithium nitride) Li_3N=34.83

氮化锂有市售品。在高温下短时间内用锂和氮气直接反应进行合成，是最好的制法。

制法[116] 用如图 5-7 所示的装置。用该装置制得的氮化锂纯度主要决定于原料的纯度。因此，要象图那样，所用氮气有必要经五氧化二磷、粒状氢氧化钾、浓硫酸等脱水，用过热的铜粉或用在冰浴中冷却的连二亚硫酸钠水溶液等进行充分脱氧。反应管G为长90厘米、直径 5 厘米的铁管，其两端用铜制蛇管冷却。反应管的一端（出口）经U形管J，经过防止倒流瓶K，洗气瓶L后再与玻璃旋塞M相通。瓶L也起着流量计的作用。在反应管中放有两个铁盘。小盘是放置脱水和脱氧用锂的容器，大盘是放制造氮化锂可需要的锂。首先，边通入氮气边将反应管加热到 200℃，以驱除水分、空气。冷却后，将一粒新切取的约0.5厘米^{3}锂放入小盘，取 10～12粒放入大盘。再通入氮气 1 小时，驱除空气之后，逐渐升温最高到450℃。反应在370℃时最快。为了防止反应中混入空气，宜把旋塞M关紧。氮气压入钢瓶时，压力计上升到 0.28公斤/厘米^{2}为宜。因反应完毕后，装置处于加压状态，所以必须注意防止瓶盖脱落。当反应完毕，打开旋塞M降低氮气压力，在通氮下将温度降至常温，取出试样。用此方法可以得到纯度为95～99%的氮化锂。也有在大约800℃高温下的制造方法[117]，此

---

❶ 锕系氮化物参阅锕系化合物 (7.2)。

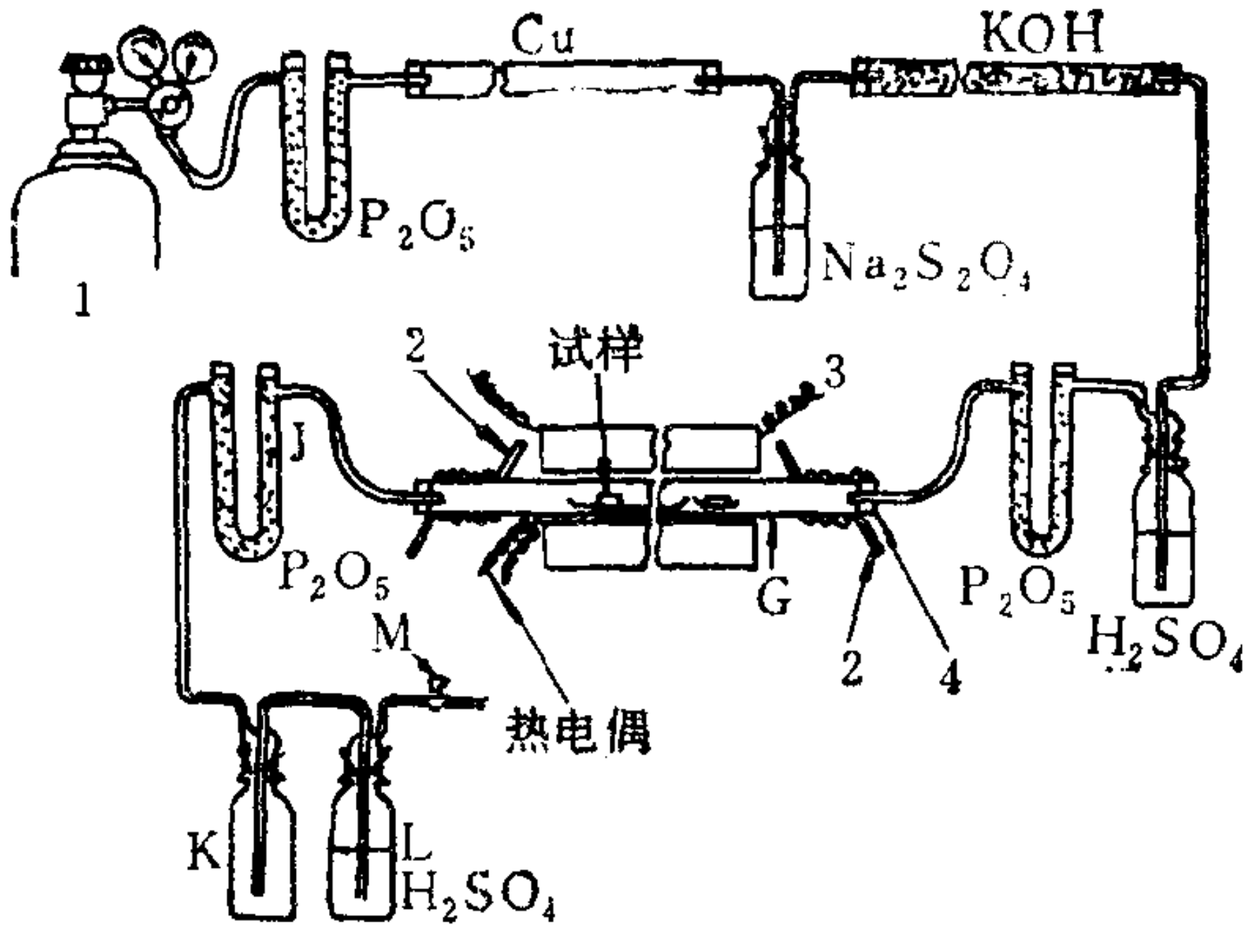


图 5-7 氮化锂的制备装置

1—氮气瓶；2—冷却管；3—电炉；4—橡胶塞；G—反应管；J—U形管；K—倒流瓶；L—洗气瓶；M—玻璃旋塞

种场合是用熔融氟化锂覆盖的氧化锆坩埚作为反应容器。

性质 纯氮化锂为宝石红色透明结晶（六方晶系），比重 1.28，熔点840～845℃。因在空气中即发生化学变化，故宜在氮气流中保存。遇水立即分解。当温度接近熔点时其反应性很强，即便和铁、镍、铂、瓷器等也可进行反应。

【421】 氮化铍 (beryllium nitride) $Be_3N_2=55.05$

氮化铍有市售品。

制法[118] 将铍粉放在氧化铝盘中，装入瓷制反应管。在干燥的氨气流中于 850℃ 下加热 3 小时，然后，粉碎试样后在氨气流中加热到1000℃。这样反复三次。

性质 呈白色，遇水分解放出氨。在酸性或碱性水溶液中则促进水解。在空气中加热到 600℃ 时迅速被氧化，在真空中加热到1400℃以上时发生热分解而生成单质（铍和氮）。α-Be_3N_2稳定，为体心立方结构（a =8.142 Å）。将 α-型加热到 1400℃ 可制得高温型 β-Be_3N_2（六方晶系）。

【422】 氮化镁 (magnesium nitride) $Mg_3N_2=100.93$

氮化镁有市售品。

制法[119] 将镁的切削片经脱脂后，放入瓷盘或氧化镁盘中，装入瓷制或石英反应管。通入提纯干燥过的氮气或者氨气，置换掉反应系统内空气之后，开始加热，于800～850℃保持4～5小时，使之反应。由于反应迅速进行，使用氮气时必须充分供给，保证反应管内不要处于减压状态，另外，在使用氨时，由于氨被吸附，因此宜在氮气流中，在相同的温度下进行1.5小时后处理。判断反应是否完成，可将反应系统暂时密闭，观察气压的变化。由于Mg_3N_2和水易于反应，所以处理时要注意。用氮气的场合可参照〔420〕。

性质 氮化镁为黄绿色多孔性粉末。密度2.71克/厘米^3。结晶结构为逆Mn_2O_3型。容易水解。

$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

【423】 **氮化钙** (calcium nitride) $Ca_3N_2=148.25$

氮化钙有市售品。

制法[120] 将小的纤维状金属钙放入镍盘内，在提纯的氮气流中，于450℃加热3～4小时。因为发生相变化（六方结晶 $Ca \xrightarrow{450℃}$ 体心立方Ca）金属结构松弛，所以氮化反应在此温度下迅速地进行（参照〔420〕）。

性质 α-Ca_3N_2（逆Sc_2O_3型）在700℃向β-Ca_3N_2转化。产品颜色因制造温度而异，从黑色（350℃）向黄金色（1150℃）变化。密度为2.62克/厘米^3。与水反应则分解。

$$Ca_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$$

氮化锶 Sr_3N_2（=290.87），氮化钡 Ba_3N_2（=440.03）也可由金属锶，金属钡分别在460℃、560℃的温度下，经氮化反应合成。但是，为了使氮化反应完全，必须进行长时间加热，或者在氮化反应的后半期把温度提高到700～750℃。

【424】 **氮化硼** (boron nitride) $BN=24.82$

氮化硼有市售品。工业上较好的制法是用三氧化二硼或者硼酸盐和含氮化合物进行反应（800～1200℃）[121]。

$$B_2O_3 + 2NH_3 \longrightarrow 2BN + 3H_2O$$

$$Na_2B_4O_7 + 2(NH_2)_2CO \longrightarrow 4BN + Na_2O + 4H_2O + 2CO_2$$

这样方法制成的产品中，残留有少量未反应原料。在实验室中为得到少量纯度高的氮化硼，可利用卤化硼和氨反应来制取[122]。

制法[122] 在干燥的氢气流中往过量液氨内，慢慢滴加BBr_3（熔点－45℃）。将氨蒸发后，把白色残渣（有吸湿性）在干燥的氨气流中慢慢地加热到750℃，则制得白色氮化硼。或者，使BCl_3（沸点12.7℃）与氢气的混合气和过量氨在600～1000℃下混合反应。将产物再在氨气流中于1000℃下加热一小时。

性质 用通常的方法制得的氮化硼为六方晶系结晶。用高压高温处理所得到的是立方晶系结晶。六方晶系氮化硼的晶体结构和物理性质类似于石墨（但具有电绝缘性）。也称白石墨（white graphite）。比重2.26。莫氏硬度为2，具有优越的润滑性。在氧化气氛中约800℃，在惰性气体气氛中约3000℃是稳定的。不被熔融金属和矿渣所润湿。电绝缘性好，无毒，立方晶系氮化硼具有比金刚石还强的硬度。

【425】 氮化铝 (aluminium nitride) $AlN = 40.99$

氮化铝有市售品。

制法[123] 将高纯度铝粉脱脂（用乙醚抽提或在氮气流中加热到150℃）后，放到镍盘中，将盘放在石英或瓷制反应管内，在提纯的氮气流中慢慢地进行加热。氮化反应在820℃左右时发出白光迅速地进行。此时，必须大量通氮以防止反应管内出现减压。这个激烈的反应完毕后，在氮气流中冷却。由于产物内包有金属铝，可将其粉碎，并在氮气流中于1100～1200℃温度下再加热1～2小时，即得到灰白色氮化铝（参照〔420〕）。

另外，将铝在1800～1400℃下蒸发气化，使其与氮气反应即得到氮化铝的须状物（金属晶须）[124]。此外，也有将$AlCl_3 \cdot NH_3$加成物进行热分解的制法。

性质 氮化铝和水在室温下也能缓慢地进行反应，而被水解。

$$AlN + 3H_2O \longrightarrow NH_3 + Al(OH)_3$$

和干燥氧气在800℃以上进行反应。为纤维锌矿型结构，密度为3.05克/厘米^3(25℃)，熔点为2200℃（4个大气压）。

【426】 氮化镧 (lanthanum nitride)　LaN=152.91

制法[125][126]　因为稀土元素特别是镧、钪、钇在金属的状态时其反应性很高，所以就利用此性质，在高温下进行氮化或者直接和氨反应进行氮化的方法是最常用的。

把金属镧在干燥氮气或者氨气流中锉成粉末，用磁石除铁。用钼盘称取镧粉放到石英管电炉中。首先在10^{-5}托的真空中进行抽气数小时，接着从气体量管送入氮气（保持1个大气压）并开始加热。于600℃时开始反应，于750℃保持2～4小时，于900℃保持1～2小时则反应大体上结束。测定磁性用的高纯度氮化物可用下列方法制取：将高纯度金属镧在矿物油中用600A金刚砂纸磨去表面的杂质膜，用四氯化碳丙酮、乙醚洗涤。在油中称量（0.1～2克）后，放入石英反应管，在600℃下进行真空抽气。然后，首先通入氢（1个大气压）在800℃进行氢化数日，接着把多余的氢在室温下抽气之后通入纯氮（1个大气压），在900～1000℃进行氮化约三日。最后，在950℃下进行真空处理，使氢和未反应的镧升华除去。此外还有，按化学计量比（1:3）把三氧化二镧和炭黑的混合物，在氮气流中进行灼烧的方法；或者把三氯化二镧在1000℃以上用氨分解进行氮化的方法。

性质　为黑色至灰黑色粉末，为氯化钠型结构a=5.29Å。解离压在900℃时仍然非常小。在空气中加热则起火。遇湿气或水分即分解为氢氧化镧和氨。

【427】 氮化钛 (titanium nitride)　TiN=61.91

氮化钛有市售品。

氮化钛的制取，有将二氧化钛和碳的混合物在氮气流中加热（1250℃）的方法，或者将金属钛在氮气流中，在1200℃进行氮化的方法。按照$TiCl_4$—N_2—H_2系或者$TiCl_4$—NH_3系进行反应都可得到高纯度的产品[127]。

制法1　往四氯化钛的蒸发器中，通入H_2—N_2混合气，配制$TiCl_4$—N_2—H_2混合气。在这反应气流中将钨丝线圈通电进行加热，

则有接近于化学计量比的黄金色锥状或者树枝状氮化钛结晶析出（最好用内径为50毫米左右的透明石英管作反应管）。氮化钛的析出速度，当〔N_2〕≈〔H_2〕，〔$TiCl_4$〕=0.3%，钨丝的温度为1300～1500℃时为最大[128]。另外，把$Ti-H_2-N_2$混合气在加热到1200～1300℃的石墨上通过，则制得氮化钛的须晶[129]。

制法2[130] 把$TiCl_4-N_2$的混合气和 NH_3-H_2 的混合气在700℃以上使之反应。在反应管出口处，安装一个烧瓶以捕集产物（反应管最好用富铝红柱石管或者氧化铝管）。将产物中副产的氯化铵在惰性气流中于350℃加热数十分钟可以除去。则得到黑色氮化钛细粉（此法得到的含过量氮的氮化钛）。

在$TiCl_4-NH_3$系中，也有将低温加成物$TiCl_4\cdot 4NH_3$进行热分解的方法。

性质 氮化钛为氯化钠型结构，具有较宽的组成范围（$TiN_{0.38}$-$TiN_{1.2}$）。$TiN_{1.0}$ 的晶格常数：$a=4.240$ Å 密度为5.39 克/厘米^3，莫氏硬度为8～9，熔点高达2950℃，是热和电的良导体，不受强酸（除王水外）的侵蚀。可望用作特殊的耐热，耐腐蚀，耐磨的材料。另外，还呈现超电导性。在Ti—N 系中，还有 $\varepsilon-Ti_2N$相（正方晶系，$a=4.9452$，$c=3.0342$ Å）。

【428】 氮化锆 (zirconium nitride) $ZrN=105.23$

氮化锆有市售品。氮化锆的制法有将金属锆用氮气或者氨进行直接氮化的方法[131]，及用卤化锆与氨[132]，或与H_2—N_2 混合气进行反应的方法[133]。

氮化铪HfN也可用同样的方法制取。

性质 氮化锆为黄棕色，氯化钠型结构（$a=4.577$ Å），密度为7.3克/厘米^3，熔点2982℃，呈超电导性。

【429】 氮化铬 (chromium nitride)

已知的氮化铬有CrN和Cr_2N。Cr—Cr_2N—CrN—N_2系的平衡分压按下式计算[134][135]。

$$4Cr(固)+N_2(气)\rightleftharpoons 2Cr_2N(固) \qquad (5\text{-}1)$$

$$\lg p_{N_2}(大气压)^{-1}=-11680/T+5.79$$

$$2Cr_2N(固) + N_2 \rightleftharpoons 4CrN(固) \qquad (5-2)$$

$$\lg p_{N_2}(大气压)^{-1} = -10620/T + 8.03$$

在式（5-1）、（5-2）的平衡中，Cr_2N，CrN的组成，因温度不同而有很大的变化。在$p_{N_2}=1$大气压时，其温度按式（5-1）是1744℃，按式（5-2）是1050℃。

a. CrN＝66.00

制法1[136] 将电解铬粉碎后，放入石英反应管内，在提纯的氮气流中于800～900℃加热两小时。冷却后，将产物用玛瑙乳钵研碎，再重新以同样的温度加热两小时进行氮化。冷却后，将产物用盐酸洗涤至洗液无色为止，再经水洗，进行干燥，则得到黑色氮化铬粉末。用氨代替氮在800～1000℃进行氮化也可以得到CrN。

制法2 $CrCl_3 + 4NH_3 \longrightarrow CrN + 3NH_4Cl$

由三氯化铬和氨反应也能合成氮化铬。把5～10克充分脱水的$CrCl_3$放入石英管内，在氨气流中，开始时微热，然后加热逐渐加强则按上述反应生成氮化铬，而NH_4Cl挥发出去。当断定不再发生NH_4Cl后，进行冷却并将产物粉碎，再一次在氨气流中进行加热。冷却后，将产物用稀盐酸充分洗涤，再经水洗，过滤后于100～120℃进行干燥。

性质 为氯化钠型结构（$a=4.149$ Å），密度为6.1克/厘米^3，灰棕色。对水、酸、碱都稳定。

b. Cr_2N＝118.00

制法[134] 将高纯度电解铬粉末，在150毫米汞柱的氮气流中，在1060℃下加热160小时之后，排出氮气并进行急冷，则制得Cr_2N。

性质 Cr_2N（$Cr_2N_{0.76}$—$Cr_2N_{1.0}$）为六方晶系结晶。含低氮化合物$a=4.760$，$c=4.438$ Å，含高氮化合物$a=4.806$，$c=4.479$ Å。能溶于稀盐酸。

【430】 氮化钼 (molybdenum nitride) Mo_2N＝205.89

MoN＝109.95

氮化钼中，明确的化合物相，有$Mo_2N(\gamma)$和$MoN(\delta)$。此外，已知的尚有组成为$MoN_{0.28}$的相（β），它只是在600℃以上才稳定。

制法1[137][138] 一氮化二钼是将金属钼粉在850℃时，和氨反应

而制得的。在 850℃ 以下则变为含有其他氮化物的混合物。另外，将 MoO_3 加热到492℃，在氢气流中还原300小时，则制得微粉状金属钼，将此钼粉末在不接触空气的情况下连续通氮氢混合气（组成为3:1）于302℃进行氮化120小时也可制得一氮化二钼。这时，在反应过程中如更换新的反应气就能够加速其反应进程。

制法2[137] 一氮化一钼是将钼粉加热到 700℃通入干燥氨气，经120小时氮化而制得的。

性质 MoN是由钼原子组成的面心立方晶格，晶胞是具有 8 个MoN分子的超晶格结构。a = 3.725， c = 5.608 Å。

【431】 氮化铁 (Iron nitride)

铁的氮化物，已知的有Fe_2N (ξ)，Fe_4N (γ') 和Fe_2N至Fe_3N等很广泛的非化学计量比的相 (ε)。

a. 一氮化二铁 Fe_2N = 127.70

制法1[139] 把三氧化二铁Fe_2O_3微粉，放在瓷盘中，于500℃用氢进行充分还原。然后将其在不接触空气的情况下，于350～550℃通入干燥氨气进行氮化。为了减少氨的热分解，可加大氨的流速。

$$4Fe + 2NH_3 \longrightarrow 2Fe_2N + 3H_2$$

氮化随反应时间按下列顺序进行：

$$Fe \rightarrow \gamma \rightarrow Fe_4N \rightarrow \varepsilon\text{-}Fe_{3-2}N \rightarrow \xi\text{-}Fe_2N$$

数小时后，出口气体中氢的浓度减小到一定值时，则反应停止。在氨气流中进行冷却。其产物的组成是Fe_2N，往往在 ξ-Fe_2N 之外，还混有ε-Fe_2N。

为了制得纯粹的ξ-Fe_2N，必须在 ξ-Fe_2N 相能稳定存在的最高温度450℃以下进行氮化。在 450℃以上氮化则生成 ε-Fe_2N 相，冷却时有一部分向ξ相转化[140]。

制法2[141] 把 $(NH_4)_3Fe_6F_6$ 在氨气流中于 600～800℃ 加热 1 小时，在600℃反应也可进行到底，得到不含氟的灰色Fe_2N。

性质 ξ-Fe_2N为灰色至黑色粉末，斜方晶系结晶。比重6.36，约在450℃时开始分解。在空气中约在200℃可发生氧化和氯进行燃烧反应。溶于稀硫酸并放出氢气。

b. 一氮化四铁 $Fe_4N=237.39$

制法1[142] $4Fe_2N \longrightarrow 2Fe_4N + N_2$

把上面制得的ξ-Fe_2N在真空中加热到450～550℃脱去一半的氮即制得Fe_4N。

制法2[143] $8Fe + 2NH_3 \longrightarrow 2Fe_4N + 3H_2$

把还原铁在氨-氢混合气流中加热到450℃进行氮化。由于氨和氢的混合比不同，所得产物的含氮量略有差异。

性质 一氮化四铁为面心立方结构结晶。a =3.79 Å。

【432】 氮化钴 (Cobalt nitride)

氮化钴中已知道的有一氮化三钴Co_3N、一氮化二钴Co_2N和一氮化一钴CoN。

a. 一氮化二钴 $Co_2N=181.87$

制法[144] 在Co_2N中有结晶性的和非结晶性的两种。制取结晶性Co_2N有下面的方法。把四氧化三钴Co_3O_4(10毫克）放在氧化铝盘中，在氮气流中加热到350℃，还原2小时，则制得钴粉。将钴粉继续在氨气流中（流速为22厘米/秒）加热到380℃进行氮化3小时。其反应温度必须控制在450℃以下。

$$4Co + 2NH_3 \longrightarrow 2Co_2N + 3H_2$$

因为还原钴会在空气中着火，所以这些操作必须在隔绝空气的情况下连续进行。为了使反应完全，必须把反应产物冷却、粉碎之后，再一次在同样条件下，在氨气流中加热3小时。用草酸钴还原制得的金属钴，氮化进行得不完全。以$CoF_2 \cdot 2NH_4F \cdot 2H_2O$代替金属钴，在氮气流中于360℃加热30分钟脱水后，在氨气流中于360℃氮化2小时。或将二溴化钴在360℃与氨反应也可制得Co_2N[144]。无定型一氮化二钴是把三氨基钴$Co(NH_2)_3$在液氨中加压下于150～188℃加热制得的[145]。

性质 结晶性一氮化二钴为黑灰色粉末，属于斜方晶系。比重为6.4，在稀酸中缓慢地反应，可定量地生成铵盐。和浓盐酸，浓硝酸能发生激烈的反应。因为在真空中加热可放出氮，所以在200℃时其组成为$CoN_{0.41}$，在250℃以上则成为固溶氮的六方晶系金属钴。在水

蒸汽中或者在氢气流中灼烧时则分解产生氨气。非结晶性一氮化二钴是黑色固体，可溶于稀硫酸大部分变成铵盐。

b．一氮化一钴 $CoN=72.94$

制法1[145] $Co(NH_2)_3 \longrightarrow CoN + 2NH_3$

把三氨基钴 $Co(NH_2)_3$ 在隔绝空气下，于50～70℃慎重地进行分解，用浓硫酸吸收放出的氨气，其分解反应继续进行到氨气放完为止。产物在不接触空气的情况下移至玻璃容器中封闭保存。一般在氮气不足的情况下得到组成为$CoN_{0.8}$～$CoN_{0.9}$的产物。另外，把三氨基钴在液氨中加压下于94℃加热10日也可得到CoN。

制法2[146] $[Co(NH_3)_6](N_3)_3 \longrightarrow CoN + 6NH_3 + 4N_2$

将三叠氮化六氨络钴（Ⅲ）盐$[Co(NH_3)_6](N_3)_3$（10毫克）在真空中加热到95～150℃进行分解。比反应经过数十分钟的诱导期之后，具有迅速反应并有时发生爆炸的特征。有时会在产物中混有微量金属钴。

性质 为黑色非结晶粉末，有着火性。在制法1的情况下，氮含量随着分解温度的提高而减少。如在水或者碱液中进行加热时，则放出氨气。

c．一氮化三钴 $Co_3N=190.81$

制法[147] 还没有能制取 Co_3N 纯粹相的方法。把二水合草酸钴 $CoC_2H_4\cdot 2H_2O$ 在干燥氨气流中加热到390℃则生成一氮化三钴，由于氮含量比化学计量高，所以也副产一部分一氮化二钴。把一氮化二钴在276℃慎重地进行热分解也可制得Co_3N。

性质 Co_3N 为黑灰色固体，属正方晶系结晶。比重7.1。在276℃以上则分解。于稀酸中可慢慢地溶解并生成铵盐。与浓酸迅速地反应。

【433】 氮化镍 (nickel nitride)

a．一氮化三镍 $Ni_3N=190.11$

制法1[148] 用金属镍制备。

将处理四羰基镍 $Ni(CO)_4$ 所得镍的细粉（20 毫克），放入氧化铝盘内，在氨气流（流速22厘米/秒）中，于445℃加热 3 小时。

$$6Ni + 2NH_3 \longrightarrow 2Ni_3N + 3H_2$$

产物在氨气流中冷却之后，在同样条件下，再次在氨气流中加热 2 小时，使反应完成。也有的报告称在15厘米/秒的 氨 气流中， 于 435～445℃氮化12小时以制取Ni_3N[149]。

制法2[150]　用二氨基镍或卤化物等制备。

把二氨基镍 $Ni(NH_2)_2$ 或者 $Ni(NH_2)_2\cdot 2NH_3$ 在真空中于362℃下进行加热，或把 $NiBr_2$，$NiCl_2$，$NiF_2\cdot 2NH_4F$ 等各种镍的卤化物在氨气流中于360～410℃进行加热则制得Ni_3N。

性质　Ni_3N 为 黑 灰色粉末。镍原子具有六方晶系最密堆积的结构。比重为7.66。在氧气或湿气中都稳定，不与氢氧化钠反应。与酸可发生反应，与浓盐酸，浓硝酸能迅速反应。在氢气中 155℃ 或在氮气中450℃分解。

b. 二氮化三镍　$Ni_3N_2=204.11$

制法　$3Ni(NH_2)_2\longrightarrow Ni_3N_2+4NH_3$

Ni_3N_2是将二氨基镍 $Ni(NH_2)_2$ 在真空中于120℃进行加热分解而制得[151]。也可将$Ni(NH_2)_2\cdot 2NH_3$ 在真空中于 119.3℃进行热分解来制取Ni_3N_2[152]。

性质　Ni_3N_2为黑色粉末。与水缓慢地反应。在120℃以上分解为Ni和N_2，和碱水溶液作用生成氨。

【434】 氮化亚铜 (copper nitride)　$Cu_3N=204.64$

氮化亚铜有市售品。

制法[153]　把$CuF_2\cdot 2H_2O$和NH_4F按摩尔比5:1的混合物放在氧化铝盘中，装入石英管中。在氮气流中慢慢加热，在 280℃ 保持 2 小时进行脱水。然后，在氨气流中于 280℃ 加热 3 小时，使之反应。如果反应温度超过300℃则产物中含氮量减少。

性质　氮化亚铜为暗绿色粉末，属反 ReO_2 型结构。密度为 5.84 克/厘米^3。在空气中常温下稳定，在氧气中400℃时则 激 烈 氧 化 (着火)。在真空中约从 450℃ 开始分解。溶于稀酸 (生成铵盐)，在浓硫酸，浓硝酸中激烈分解。

【435】 氮化银 (silver nitride)　$Ag_3N=337.61$

制法[154]　于氯化银的浓氨性水溶液中，加氢氧化钾使之慢慢作

用。当氨停止放出时，用蒸馏水稀释，把生成的黑色沉淀用滤纸过滤，用水充分洗涤直到洗液成为中性。在产物中混有少量银和氯化银，但不会有氧化银。将产物浸在水中保存。因为对于冲击很敏感，在干燥状态容易爆炸，所以处理时要特别小心。另外，将氧化银的氨性水溶液在丙酮或乙醇中进行分解也可制得氮化银。

性质 氮化银为黑色粉末。面心立方晶系 a = 4.369 Å。因为最初是由Berthollet把氧化银用氨处理而制得的，所以叫做 Berthollet 的雷银。对冲击、摩擦非常敏感比叠氮化银发生的爆炸还激烈。在140℃以上会自然发生爆炸，在真空中于25℃也迅速分解。虽不溶于冷水，但在氰化钾水溶液中分解放出氨。在硝酸中分解生成硝酸银和硝酸铵。在稀无机酸中分解并溶解，在浓硝酸中发生爆炸而分解。

5.4 磷 化 物❶

【436】 磷化镁 (magnesium phosphide) $Mg_3P_2 = 134.86$

制法[155] 把镁片和红磷分别装入石英盘内，在氩气流中保持在340℃附近缓缓升温至600℃则制得 Mg_3P_2。在约700℃时保持短时间，就可除去产物中含有的磷。因 Mg_3P_2 易被湿气分解，所以要在惰性气流中熔封在安瓿内保存。另外也有采用把金属镁和比化学计量多一些的红磷在真空下封入石英管中，缓缓提高反应温度的方法制取的[156]。

性质 磷化镁为浅黄色到黄绿色的立方结晶。既硬又脆，难于熔融。比重 2.055 (15℃)，在干燥空气中室温下稳定，300℃左右时和氧容易发生反应。和水能迅速反应，生成氢氧化镁和磷化氢。与卤素能发生激烈的反应。

注意 1 减压封管或真空封管有各种操作方法。现将作者们所进行的方法叙述如下[157]：首先，把试样放入一端封闭的石英管中〔图5-8(a)〕，把玻璃棉和红磷按图所示放好，从左侧用真空泵进行抽气。同时，为了防止玻璃棉和红磷移位，按（b）图制成缩颈管，通入提纯的氩气之后，再恢复到负压。把这个操作反复进行两、三次。其

---

❶ 锕系磷化物参阅锕的化合物 (7.2)。

次，因为红磷可能吸附了水和不纯的气体，应将红磷部分保持在约200℃下进行减压。照此同样操作：减压、充气反复数次之后，按图中所指定的封闭位置在减压条件下进行熔融封管。也可以把封闭管中的红磷加热转化成黄磷。减压用普通的真空泵就可以。最好是用油扩

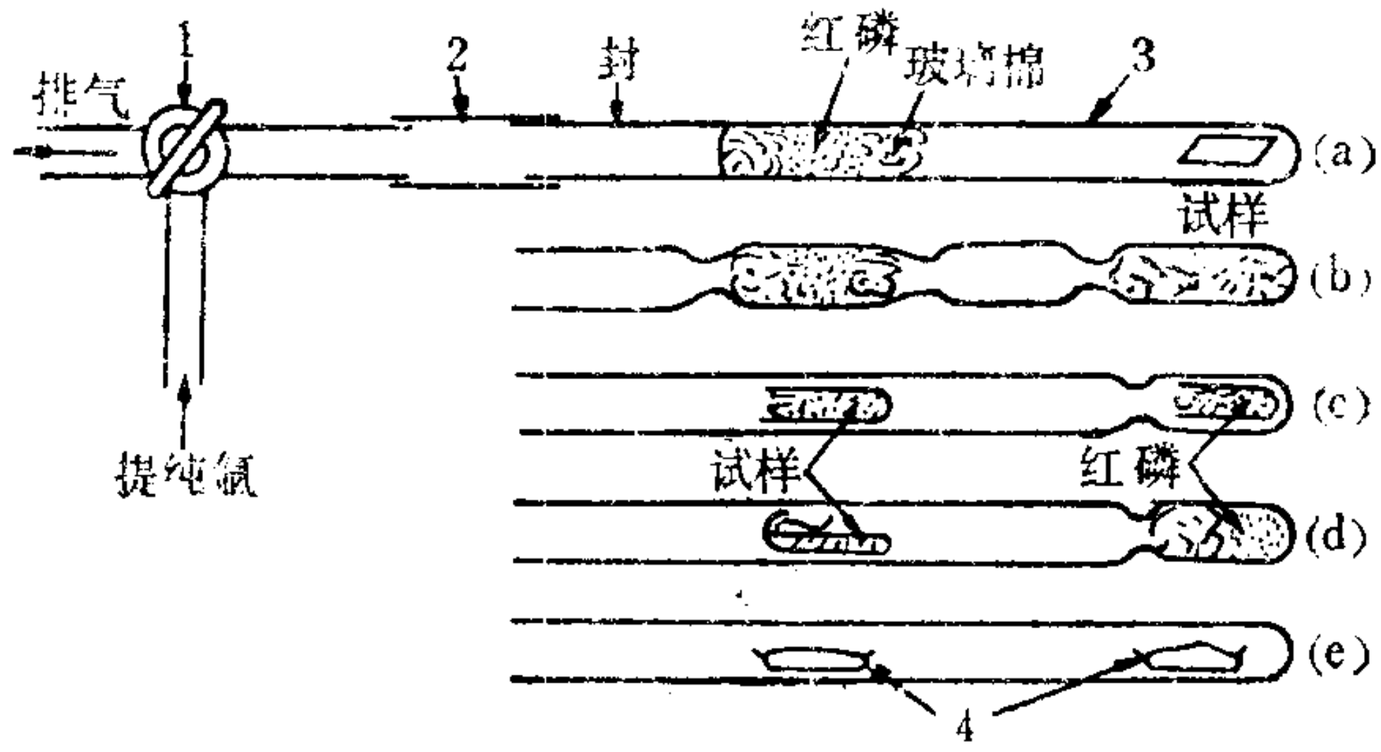


图 5-8 封闭管的制作法

1—三通旋塞；2—胶管；3—石英管；4—盘

散泵或汞扩散泵（尤其是易于吸附气体的金属更为需要）。还可以按（c）和（d）那样放置。反应温度低的场合，也可以不用石英管，而用派热克斯玻璃管。还有，当反应完成之后，从炉内取出封闭管时，为了预防磷凝结在产物上，可以把放试样的对侧的端部从炉中往室内拉出一些来，往外拉时用湿布冷却。又为了预防玻璃棉混入产物内，也可按（d）或（e）所示制成封闭管。

注意2 关于封闭管中进行的反应，为了防止事故，必须充分考虑磷的蒸气压和封闭管的耐压强度。封闭管中磷的蒸气压决定于体系内的最低温度。例如，在磷蒸气压在1大气压下进行反应时，体系内的最低温度必须限定在280℃（对黄磷）。因而，在反应开始前，有必要将试样和黄磷的位置按炉内的温度分布进行调和。红磷的蒸气压[158]因结晶形态不同而异。可以将封闭管中的红磷加热转化成黄磷。黄磷的蒸气压[159] P（单位：毫米汞柱）可依下式表示：

$$\lg P = 7.808 - 2729/T$$

T（单位：K）为349.6K（1毫米汞柱）≤T≤553K（760毫米汞柱）。

由于磷蒸气当温度上升时按 $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ 离解，其平衡常数[158] K

（单位：大气压）是温度的函数，表示如下：

$$\lg K=\lg(P_a^2/P_t)=7.5787-11489/T$$

在此处P_a和P_t分别表示P_2及P_4的蒸气压（单位：大气压）。

【437】 磷化钙 (calcium phosphide)

$Ca_3P_2=182.19$, $CaP=71.05$

制法1[160] 有将金属钙和磷在封闭管❶中进行反应的方法和用氢或氩气把磷蒸气往钙上输送以制取磷化钙的方法等。反应温度最初保持在300℃左右，再缓缓升温到750℃，并长时间保持此温度就能制成Ca_3P_2。因为在600～700℃也能生成CaP，所以再进一步加热至800℃。CaP在高温下分解为Ca_3P_2和磷蒸气。

CaP的制造是将钙和红磷（红磷用量应比化学计算量略多）在700℃的封闭管中进行反应。

制法2[161] $3Ca_3(PO_4)_2+16Al\longrightarrow 3Ca_3P_2+8Al_2O_3$

用作发生磷化氢的原料Ca_3P_2的制法，当对纯度无特殊要求的情况下，可以采取将磷酸（三）钙用金属铝还原的方法。即将232克干燥磷酸（三）钙和108克铝粉混合均匀，在氩气流中放入预热到500℃的坩埚中，点火后即进行反应。

性质 Ca_3P_2为红棕色，正方晶系结晶。比重2.51（15℃）。在冷水中能迅速水解产生氢氧化钙和磷化氢。在300℃时和氧能迅速反应。在氢气流中1250℃仍稳定，熔点＞1600℃。

【438】 磷化铝 (aluminium phosphide) $AlP=57.96$

制法1[162] 在氢气流中将1.8克铝粉和2.9克红磷的均匀混合物在一处点火，就可发生激烈反应。这时用氢气把磷蒸气送到混合物粉末上，同时用电炉将反应管进行适当加热即可。最后加热产物，除去过多的磷。产物分析值的一例：是AlP为94%。此外，为了除去未反应的铝，可以应用热1,2-二溴乙烷法[163]。

制法2[162] 用作发生磷化氢原料的AlP的制法，对纯度没有特殊要求的情况下，将27克铝粉和31克红磷的混合物装到150毫升铁制容器

---

❶ 以后各种磷化物封入石英管的操作均参阅[436]注意1,2。

中，用惰性气体置换后点火。这时，连锁地进行高温放热反应。

制法3[164] $2Al + Zn_3P_2 \longrightarrow 2AlP + 3Zn\uparrow$

取化学计量的铝粉和磷化锌的混合物放置到石英盘或纯的石墨盘中。将盘放在石英管内，在氩气流中于850℃加热数小时即可制成AlP。这个反应在600℃时尚不能进行，但700℃时可以缓缓地进行。在800～900℃经5小时反应基本可以完成。将产物在1000～1100℃，加热30分钟可除去过量的 Zn_3P_2。产物中Al的分析值为46.81%（理论值为46.54%）。此外，用作AlP原料的 Zn_3P_2 应预经1100℃升华提纯。

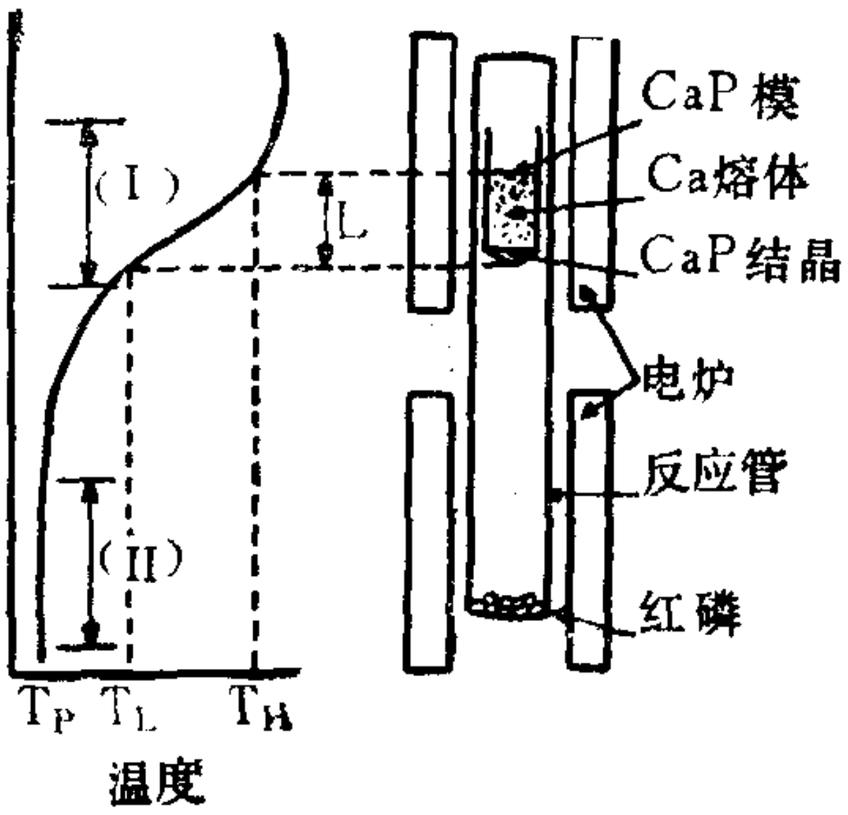


图 5-9 用溶质扩散法制造GaP的装置与温度分布

性质 磷化铝为黑灰色或暗绿色的立方结晶。高纯度产品为黄色。与水或稀碱进行反应可产生磷化氢。与无机酸可发生激烈反应，与王水则发生爆炸。700℃以上时，在空气中可被氧化成 Al_2O_3 和 $AlPO_4$，但是在惰性气氛中至1100℃左右仍稳定。虽加热也不熔融而升华。比重2.42，具有半导体的特性。

【439】 磷化镓 (gallium phosphide) GaP=100.69

制法1[165] 按图5-9所示，将镓和磷在真空中封入管内，在镓上形成温度梯度。镓的上面温度 T_H 为1065～1330℃，温度梯度为7～46K/厘米^2。坩埚底部温度（T_L）低于 T_H，当磷蒸气压为1大气压时，加热数日，则GaP在Ga中扩散，于器底析出，全部为结晶块。这时，GaP的成长速度1日为0.8～7.0毫米。上述是封闭管法，在连续操作系统中，也有类似的制块方法[166]。

制法2[167] 用氩气流向保持在1150～1350℃的镓上输送气态磷，或用氢气流向保持在1130℃的氮化硼盘或石英盘中的镓上输送磷化氢都可以制得GaP[168]。而后面的反应系统（1130℃），由于可以高精度地除去各种杂质，所以可得到高纯度的GaP[169]。

制法3[170] 用氢气向保持在1000℃的 Ga_2O_3 上输送磷蒸气，可制

得收率接近100%的GaP。

制法4[171] 将$GaPO_4$在750～1050℃用氢或一氧化碳还原制取。

性质 磷化镓为黄色到黄绿色的立方结晶。比重4.13。熔点1465℃。难溶于稀、浓盐酸、硝酸。是半导体。

【440】 磷化铟 (indium phosphide) InP=145.79

制法1[172] 取化学计算量的铟和红磷封入石英管中，反应温度在700℃经350～400小时，可制得InP收率为94～95%。

制法2[164] 用铟和比化学计算量略多的Zn_3P_2按合成AlP相同的方法，在700～800℃加热1～2日则可制得磷化铟。本法收率低。产物用稀盐酸处理就可以得到纯的InP。

制法3 由卤素反应系统制取的方法。

有各种方法，兹举数例表示如下：

$$InCl_3 + PCl_3 \xrightarrow[H_2中,2\sim4小时]{1000℃} InP^{[173]}$$

$$InCl_3 + Zn_3P_2 \xrightarrow[惰性气体中]{>700℃} InP^{[174]}$$

$$In + PCl_3 \xrightarrow{500\sim600℃} InP^{[175]}$$

制法4 从各种反应系统的制取方法

$$In + P_2O_5 \xrightarrow[8小时]{850℃} InP + In_2P_2O_7^{[176]}$$

在高真空中，加热650℃以上，使InP升华。欲制得纯的InP，要用过量的In。

$$In_2O_3 + PH_3 \xrightarrow[1\sim2小时]{650℃} InP^{[177]}$$

$$In_2(C_2O_4)_3 + PH_3 \xrightarrow[Ar中]{300℃} InP^{[178]}$$

$$(C_2H_5)_3In + PH_3 \xrightarrow[H_2中]{650\sim660℃} InP^{[179]}$$

关于生成InP的热力学方面的论据有过报告[180]。

性质 磷化铟为立方结晶。熔点1060℃。难溶于稀盐酸，具有半导体的特性。

【441】 **磷化钛** (titanium phosphide) TiP=78.87

制法1[181][182] 把2克金属钛细小碎片和4克红磷封入石英管。在封闭石英管之前，要在高度真空条件下，对管中金属钛进行加热排气。反应温度为950℃，管中磷蒸气压保持在1大气压。反应需经2～3日，最好进行6日左右。可往产物中加少量二硫化碳并粉碎，用乙醇洗净后，，于120～140℃真空中，在氢氧化钠上干燥。所得到的磷化物与组成式TiP不完全一致，其最大限度是$TiP_{0.92}$。一方面因为在850℃以上钛与石英管发生反应，故可按下列方法制备磷化物[183]。在原子比为P/Ti=1进行闭管反应时，从室温用约48小时升温到800℃，在此温度下保持2小时之后，再用24小时逐渐冷却至室温，即得磷化物。又在650℃以下时，反应速度非常缓慢。

制法2[181] 将充满氢气的反应管升温到750℃，然后送入磷化氢，将在捕集器中（－250℃）凝聚的四氯化钛加热气化。送入反应管，开始进行反应。这个情况下得到的磷化物也是$TiP_{0.93}$，尽管将产物在高真空下经350℃处理，但仍含有氯化物。

制法3[184] 往石墨坩埚(阳极)中，将下列化合物按重量百分比称量后装入之：25%NaCl，25%$Na_4P_2O_7$，25%$NaPO_3$，10%$Na_2B_4O_7$，5%LiF及10%TiO_2。将石墨棒（阴极）固定在坩埚中心，阳极电流密度为25～70安培/分米^2，阴极电流密度为150～450安培/分米^2，电压为4.0～4.6伏的条件下电解可以制成TiP。

制法4[185] 把摩尔比为Ca_3P_2/Ti=3/4的均匀混合物装到氧化铝坩埚内，在氩气流中，于1200℃加热2小时，则可制得$TiP_{0.95}$。收率约为100%。未反应的Ca_3P_2及产生的钙用0.1M盐酸处理可以除去。

性质 TiP为有金属外观的黑灰色固体，比重3.95，对热非常稳定，仅在加热条件下，对酸略有反应。$TiP_{0.95}$为六方结晶，分解温度1580℃；TiP_2为斜方结晶，Ti_2P为六方结晶。

【442】 **磷化锆** (zirconium phosphide) ZrP=122.19

ZrP_2=153.17

制法[186] 把金属锆和红磷按原子比为P/Zr=4封入石英管，将管内红磷处的温度加热到500℃，金属锆处加热到1000℃进行反应。再

把产物放入石英制成的耐压管（壁厚 4 毫米，直径12毫米）中，加热至800℃，经50小时的热处理即制成ZrP_2。又按Schönberg的反应条件[183]也可制得ZrP、ZrP_2。按照四氯化钛和磷化氢反应生成$TiP_{0.93}$的条件，同样，也可由四氯化锆和磷化氢反应制成ZrP_2。ZrP_2的分解压P（单位：毫米汞柱）如下式所示：（T为绝对温度[187]）。

$$4ZrP_2(固) \rightleftharpoons 4ZrP(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 11.984 - 10600/T$$

又，已知如下的平衡：

$$\beta - Zr_{0.99}P \underset{900℃}{\overset{>1400℃}{\rightleftharpoons}} \alpha - Zr_{0.93}P + P$$

性质 ZrP为银灰色六方结晶，ZrP_2为黑灰色，比重5.5，都不与稀无机酸、浓碱水溶液发生作用。但能与强氧化性酸发生作用。与碱熔剂共热可熔融，$ZrP_{0.90}$为银灰色，立方结晶。

【443】 磷化钒 (vanadium phosphide) VP＝81.92

VP_2＝112.89

制法1[183] 把钒和磷按化学计算量封入石英管，在磷蒸气压为1大气压、700～1000℃下保持24～48小时，即能制成VP。要制备VP_2必须用过量的磷。据报道，用x射线检测：组成在$VP_{0.2}$～$VP_{1.2}$的范围内，以化合物存在的只有VP[133]。还有，按Schönberg的反应条件也能制成VP[183]。VP_2的分解压P（单位：毫米汞柱），在温度T（绝对温度）下如下式[137]

$$4VP_2(固) \rightleftharpoons 4VP(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 15.281 - 12200/T$$

制法2[190] 用电解熔盐的方法制取

$$5NaPO_3 + 2Na_4P_2O_7 + 0.7V_2O_5(摩尔) \xrightarrow[0.027\sim1.2安/厘米^2]{800℃1.2伏} VP析出$$

制法3 利用钒和Ca_3P_2的置换反应制取的方法

按制磷化钛同样的条件（441制法4）能制得VP。收率为100%。

性质 VP为暗灰色六方结晶。比重4.7。在还原性气氛中900℃

下稳定。不溶于稀硫酸，在硝酸和王水中也不完全溶解，在熔融的碳酸钠-硝酸钠中分解。VP_2为单斜结晶。

【444】 **磷化铌** (niobium phosphide) NbP=123.88

NbP_2=154.85

制法1[189] 取化学计算量的铌和红磷封入石英管，磷蒸气压约为1大气压，反应温度最初为700℃，然后再升温到950～1100℃，即可制得NbP及NbP_2。此时，如添加少量碘，可促进反应[191]。另外，将NbP_2在高真空中，于650～800℃进行热分解，也能制成NbP。按Schönberg的反应条件[183]，也能制成NbP。

制法2[190] 取$NaPO_3$，$K_4P_2O_7$，NaCl，Nb_2O_5按摩尔比3:7:6:1的混合物在780℃、0.5安培/厘米^2，4.8伏，或者取$K_4P_2O_7$，Nb_2O_5，NaF按摩尔比为4:4:1的混合物，在875℃，0.01安培/厘米^2，0.7伏的条件下，进行电解，即制得NbP。

制法3 利用铌和Ca_3P_2的置换反应制取的方法

按制磷化钛同样的条件（〔441〕制法4）可制得NbP。收率约为100%。

性质 NbP为灰黑色，比重6.48，正方结晶，对普通试剂具有相当强的耐腐蚀性。与浓硫酸激烈反应。分解温度为1730℃。NbP_2也可和浓硝酸发生反应。NbP和NbP_2都能和碱性氧化剂熔融而分解。在空气中加热可变为氧化物。NbP_2为单斜结晶，Nb_2P为正方结晶。

【445】 **磷化钽** (tantalum phosphide) TaP=211.92

TaP_2=242.90

制法1[192] 把化学计算量的钽和红磷封入石英管。最初反应温度为700℃。然后在950℃保持2～3日即可制成TaP。还有，用原子比为P/Ta=4，在500℃保持40小时，接着在750℃保持30小时，然后再在950℃保持10小时，即可制得TaP_2。在此条件下，如果加入一些碘则可以促进反应[191]。另外，按Schönberg的反应条件[183]，也可制成TaP。TaP_2的分解压P（单位：毫米汞柱），在温度T（绝对温度）下，如下式[193]

$$4TaP_2(\text{固}) \rightleftharpoons 4TaP(\text{固}) + P_4(\text{气})$$

$$\lg P = 14.453 - 13160/T$$

制法2[190] 取NaCl，$K_4P_2O_7$，Ta_2O_5按摩尔比为20:1:1的混合物在875℃，0.2安培/厘米^2，4.6伏的条件下，进行电解即可制得TaP。

制法3 利用钽和Ca_3P_2的置换反应制取的方法。

按制备磷化钛相同的条件（〔441〕制法4），可制得TaP。收率约为100%。把$TaCl_5$和Ca_3P_2的混合物在氩气氛中保持在800℃，也能制得TaP。

性质 TaP为灰黑色，有六方结晶体（比重10.9）和正方结晶。分解温度1660℃，TaP_2为灰黑色、单斜结晶。比重8.4，其它的磷化物，如：Ta_3P为正方结晶，Ta_5P_4为斜方结晶。TaP，TaP_2对普通试剂都具有相当强的耐腐蚀性。两者都与浓硫酸激烈反应，在氧化性碱熔融物中分解，在空气中加热即变成氧化物。TaP_2和浓硝酸也能发生反应。

【446】 **磷化铬** (chromium phosphide) $Cr_3P=186.96$，

$CrP=82.97$

制法1[194] 磷化铬的制取是将化学计算量的铬和红磷封入石英管，在考虑分解压的同时，使反应在所需要的温度下进行为宜。但在550℃不发生反应，在600℃左右开始进行反应。

$$\text{原子比}\quad P/Cr=2.5\xrightarrow[75\text{小时}]{600\sim650℃}CrP_2$$

$$P/Cr=1,0.6,0.33\xrightarrow[3\text{日}]{900\sim950℃}\text{分别为}CrP,\ Cr_2P,\ Cr_3P$$

按Schönberg的反应条件[183]也能制得CrP。CrP_2的分解压P（单位：毫米汞柱），在温度T（绝对温度）下，如下式所示：

$$4CrP_2(\text{固})\rightleftharpoons 4CrP(\text{固})+P_4(\text{气})$$

$$\lg P=9.829-6900/T(600\sim700℃)$$

制法2[196] 把磷酸铬在740℃下用氢气还原即可制得CrP，在800～900℃制得CrP和Cr_2P的混合物，并且，在950～1200℃制得Cr_2P和Cr_3P的混合物。

制法3[184][197] 按重量百分比为70:24:6称取$Na_4P_2O_7$、$NaPO_3$及

Cr_2O_3放入石墨坩埚（阳极），将石墨棒（阴极）装在中心，在1000℃，阳极电流密度10～15安培/分米^2；阴极电流密度 60～80 安培/分米^2，电压为2～2.5伏的条件下进行电解即可制得CrP。

制法4 利用铬和Ca_3P_2的置换反应制取的方法。

按制备磷化钛相同的条件（〔441〕制法4）可制得 CrP 收率约为100%。另外，把$CrCl_3$和Ca_3P_2的混合物在氩气氛中，保持在800℃，也可制得CrP。

性质 CrP为灰黑色斜方结晶，比重5.3，分解温度1360℃。Cr_3P为灰黑色，正方结晶，比重6.1，熔点1515℃。两者（CrP、Cr_3P）都能和稀无机酸及强氧化性酸发生作用，而不和稀碱作用。在熔融的氢氧化钾中分解。

【447】 磷化锰（manganese phosphide） MnP=85.91，

Mn_2P=140.85

制法1[198][199] 将锰和红磷按原子比P/Mn=1，2.1或者 ≥3 封入石英管，最初加热到400℃，接着逐渐升温到600℃，保持10～12小时，则制得MnP、MnP_2或者MnP_3。M_nP_3的分解压 P（单位：毫米汞柱）如下式所示（T为绝对温度）：

$$2MnP_3(固) \rightleftharpoons 2MnP(固) + P_4(气)$$

$$lgP = 14.948 - 11856/T(600～700℃)$$

制法2[200] 将磷酸锰加热到850℃用氢还原即可制得Mn_2P。

制法3[184][197] 按重量百分比为25:25:25:15:10称取 $Na_4P_2O_7$、$NaPO_3$、NaCl、$Na_2B_4O_7$及MnO_2放入石墨坩埚（阳极）中，将石墨棒（阴极）置于中心，在925℃，阳极电流密度 25～40安培/分米^2，阴极电流密度 150～350 安培/分米^2，电压2.0～2.3伏的条件下，进行电解即可制得MnP[184]。

制法4 利用锰和Ca_3P_2的交换反应制取的方法。

按制备磷化钛相同的条件（〔441〕制法4）可制得MnP。收率大约15%，把$MnCl_2$和Ca_3P_2的混合物在氩气氛中保持在 800℃，也能制成MnP。

性质 Mn_2P为灰色，比重6.32，熔点1327℃。六方结晶。MnP

为灰色，比重5.34，熔点1147℃，为斜方结晶。MnP在1100℃时分解为Mn_3P_2。MnP在热水中也可分解。其它磷化物中，Mn_3P熔点1105℃。为正方晶结。MnP_3为黑色。MnP_2于290℃时在氢气中虽不分解，但是，在400℃时则变成MnP。

【448】 磷化铁 (iron phosphide) $Fe_3P=198.51$

$Fe_2P=142.67$, $FeP=86.82$, $FeP_2=117.79$

市售的工业磷化铁是从制磷电炉中取出的副产物磷铁（JIS G 2310-56），以Fe_3P，Fe_2P为主要成分。含磷量15～20%。

制法1[201] 取铁和红磷按原子比为Fe/P=3封入石英管，经灼烧，即可制得Fe_3P，再把温度提高到接近熔点，则得均匀的Fe_3P。同样条件也能制成Fe_2P、FeP。FeP_2可按下式合成：

Fe_3P、Fe_2P或者FeP + 化学计算量的红磷

$$\xrightarrow[\text{封管，24小时}]{900\sim1000℃} (FeP_2) \xrightarrow[\text{长时间}]{600℃} \text{均匀的}FeP_2$$

磷化铁的分解压P（单位：毫米汞柱）如下式所示（T为绝对温度）[201][202]：

$$4FeP_2(\text{固}) \rightleftharpoons 4FeP(\text{固}) + P_2(\text{气})$$

$$\lg P = 14.469 - 14650/T \quad (900\sim1000℃)$$

$$4FeP(\text{固}) \rightleftharpoons 2Fe_2P(\text{固}) + P_2(\text{气})$$

$$\lg P = 13.210 - 17540/T \quad (1000\sim1200℃)$$

铁-磷系状态图如图5—10所示[202]。

制法2[200][203] 将磷酸铁用氢还原时，按下面分两步进行反应，则制成FeP。

$$2FePO_4 + H_2 \xrightarrow{460℃} Fe_2P_2O_7 + H_2O$$

$$Fe_2P_2O_7 + 7H_2 \xrightarrow{620℃} 2FeP + 7H_2O$$

制法3[204] 取6克三氟化铁和60克偏磷酸钠，装入石墨坩埚（阳极），在925℃，以250毫安（阴极：碳棒，电流密度61毫安/厘米^2）的恒定电流、通电12～24小时，则制得0.5～1克金属样针状结晶及微晶FeP。残留下的熔融物用温的稀盐酸除去。游离的碳用二碘甲烷使其漂浮除去之。

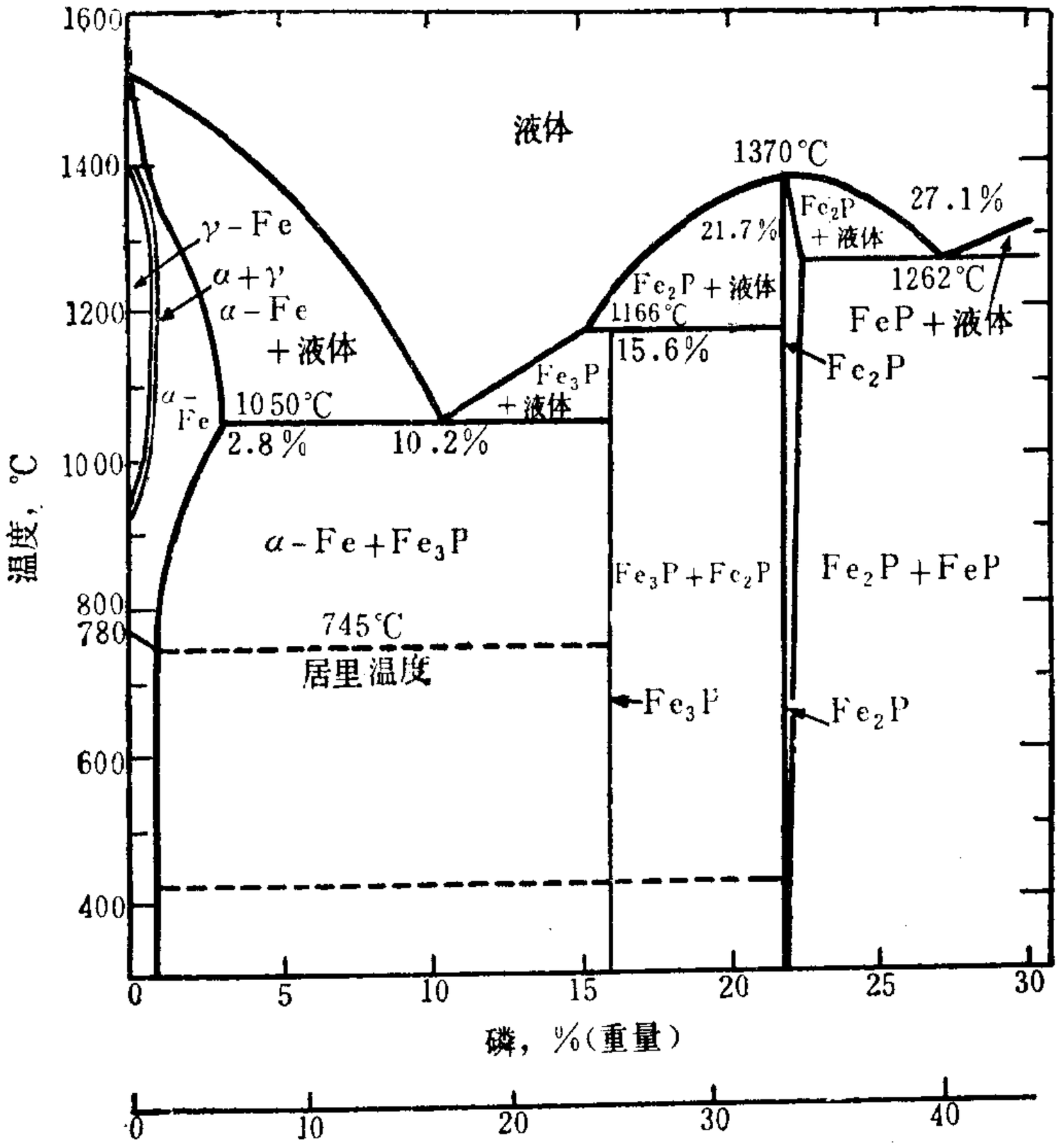


图 5-10 铁-磷系统状态图

高纯度FeP的制取，是把FeP和纯碘封入石英管，使试样部分保持800℃，使另一侧保持在500℃，则FeP的高纯度结晶（大小为3×2×1～3×3×3毫米）即升华析出。又，将含三氧化二铁的$NaPO_3$熔融物进行电解[202]，当Fe_2O_3/P_2O_5的摩尔比为0.01～0.025时可制得FeP_2，摩尔比为0.051～0.12时，制得FeP。摩尔比为0.35～0.50时制得Fe_2P。摩尔比为0.67～0.73时则制得Fe_3P。

性质 FeP，FeP_2都是黑灰色的斜方结晶，比重分别为6.07和4.95。Fe_3P，Fe_2P分别为正方结晶，六方结晶，比重分别为7.11和6.77。都呈铁灰色。这四种在室温下对空气，对冷水都稳定。但是，在热水，稀无机酸中慢慢地溶解。与稀碱不发生作用。

【449】 **磷化钴** (cobalt phosphide) $Co_2P=148.84$, $CoP=89.91$, $CoP_3=151.85$

金属钴和磷在480℃时开始反应，制成CoP_3[205]。

制法1[206] 按化学计算量取钴和红磷封入石英管，反应温度在650～700℃保持20小时时，根据各自的原子比分别生成Co_2P, CoP, CoP_3。原料钴粉可用CoO或Co_3O_4在700℃用氢还原制成。CoP_3的分解压P（单位：毫米汞柱），如下式所示（T为绝对温度）[206][202]：

$$2CoP_3(固)\rightleftharpoons 2CoP(固)+P_4(气)$$

$$\lg P=14.397-15650/T(900\sim1100℃)$$

制法2[200] 磷酸盐用氢还原

$$Co_3(PO_4)_2\xrightarrow[H_2中]{550℃}CoP+Co_2P$$

$$Co_2P_2O_7\xrightarrow[H_2中]{560℃}CoP$$

$$Co(PO_3)_2\xrightarrow[H_2中]{675℃}CO_2P$$

制法3 利用金属钴和Ca_3P_2的置换反应制取。

按制备磷化钛相同的反应条件（〔441〕制法4）可制得CoP。收率大约为100%。

其它制法 （1）用含有氧化钴的偏磷酸熔融物进行电解可制得Co_2P[197]。（2）利用次膦酸钠对二价钴盐的作用也能制成Co_2P[202]。

性质 Co_2P为灰色，斜方结晶，比重7.4，熔点1386℃。CoP为灰色，斜方结晶，比重6.24。CoP_2为灰色，比重4.26。Co_2P在热水中分解。

【450】 **磷化镍** (nickel phosphide) $Ni_2P=207.07$, $Ni_5P_2=355.45$, $Ni_2P=148.37$, $Ni_5P_4=417.40$, $Ni_6P_5=507.07$, $NiP_2=120.65$, $Ni_2P_5=272.27$, $NiP_2=151.62$。

制法1[202] 按化学计算量取镍和红磷封入石英管，依下式所示：从分解压P（单位：毫米汞柱）和温度T（单位：K）的关系设计反应条件。

$$4NiP_3(固) \rightleftharpoons 4NiP_2(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 12.865 - 9340/T$$

$$24/7NiP_2(固) \rightleftharpoons 4/7Ni_6P_5(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 14.315 - 12430/T$$

$$2Ni_6P_5(固) \rightleftharpoons 6Ni_2P(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 14.951 - 13740/T$$

制取Ni_5P_2，按原子比为P/Ni=2/5，反应温度700℃保持2日以后，取出进行粉碎，再在真空封闭管中加热到700℃，煅烧8日即可制成均匀的产物[207]。还有，制取Ni_5P_4，在900℃反应24小时之后，在800℃煅烧7日[208]。制取$Ni_{12}P_5$在700～900℃进行[209]。因为镍和磷蒸气在400℃也能反应生成Ni_2P和NiP_2[210]。所以有时也可以不用那样高温（700～900℃）。

制法2[200] 将磷酸镍用氢还原

$$Ni_3(PO_4)_2, Ni_2P_2O_7 \xrightarrow[H_2中]{450℃} Ni_2P$$

$$Ni(PO_3)_2 \xrightarrow[H_2中]{600℃} Ni_2P$$

其它制法

（1）$Ni + PCl_3 \xrightarrow[H_2中]{650℃} Ni_2P$[211]

（2）NiO–$NaPO_3$系熔融物经电解即可制得Ni_2P，Ni_3P[212]。

（3）用次膦酸钠与镍盐作用，可制得Ni_5P_2[202]、Ni_2P[202]、Ni_3P[212]。

镍-磷系统状态图如图5--11所示[202]。

性质 Ni_3P为银灰色，正方结晶，比重7.7。Ni_5P_2为铁灰色，比重7.5。Ni_2P为铁灰色，六方结晶，比重7.2。Ni_6P_5为铁灰色的结晶，比重5.85。NiP_2为铁灰色，斜方结晶，比重4.62。NiP_3铁灰色，六方结晶，比重4.19。在水中都很稳定。前三者对稀酸、稀碱稳定，但对强氧化性酸能发生作用，关于磷化镍的晶型结构有详细的报道[213]。

【451】 **磷化铜** (copper phosphide) $Cu_3P = 221.61$，

$CuP_2 = 125.49$

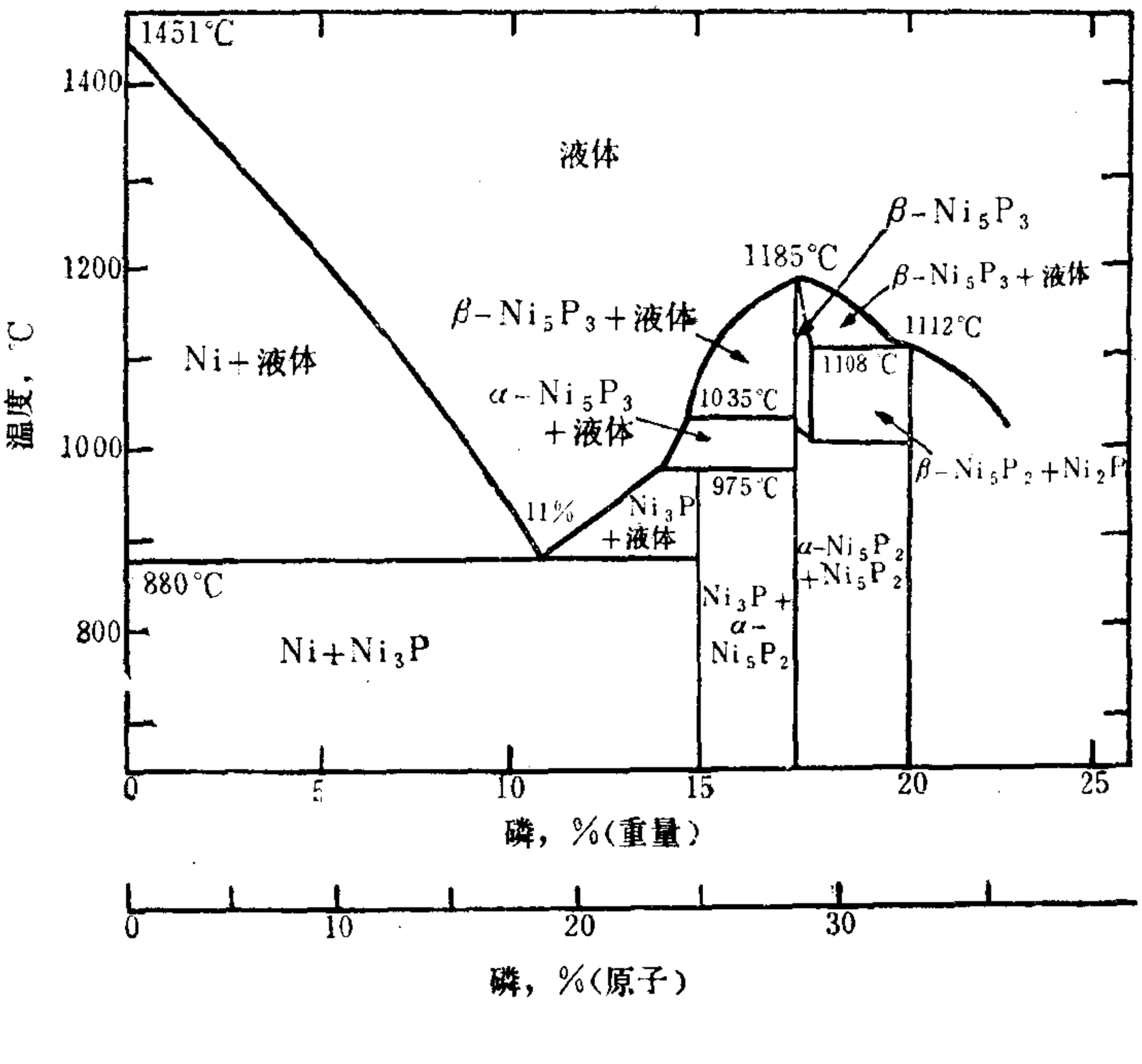


图 5-11　镍-磷系统状态图

磷化铜中已知的有 Cu_3P 和 CuP_2。并可以肯定没有 Cu_3P_2 和 Cu_2P[214]。

制法　Cu_3P的制取，按化学计算量取铜和红磷封入石英管中，在640℃保持20小时即可[214]。但是，因为产物不均匀，在封闭管中熔融，再升温至1000℃，保持 5 小时。CuP_2的制法是把 Cu_3P和计算量的红磷在封闭管中，于600℃保持24小时即可[214]。但是，因为 Cu_3P 在150℃，CuP_2在250℃的低温下，也能生成[215]。所以，有时也可以不用如此高温。CuP_2的分解压 P （单位：毫米汞柱）如下式所示：（T 为绝对温度）[216]。

$$12/5CuP_2(固) \rightleftharpoons 4/5Cu_3P(固) + P_4(气)$$

$$\lg P = 13.827 - 11370/T \quad (600 \sim 800℃)$$

又Cu_3P也能由含氧化铜的偏磷酸钠熔融物，经电解制得[217]。

性质 Cu_3P具有银的光泽，比重7.15，六方晶系。CuP_2为灰黑色，比重4.20，单斜晶系。Cu_3P、CuP_2都不溶于稀无机酸，但可溶于强氧化性酸。

【452】 磷化锌 (zinc phosphide)

a. Zn_3P_2 =258.09

制法[218] 按化学计算量取锌和红磷封入石英管，温度升高到850℃即可制得Zn_3P_2。当反应完成时，把产物保持在850℃，使管的一端保持在760℃使之升华析出。如欲在短时间内得到大量的Zn_3P_2时，把228克锌粉和72克红磷的混合物投入约1升铁制圆筒形容器中，用惰性气体置换后，进行点火，经连续反应，即可制成约295克Zn_3P_2[219]。又将磷酸锌在600℃以上用氢还原[200]。或者，把ZnP_2在真空中加热到700℃[220]都能制得Zn_3P_2。

b. ZnP_2 =127.33

制法[220] 把锌和略超过化学计算量的红磷封入石英管中，加热到550℃即可制得ZnP_2。温度再上升到700℃左右使产物熔融，使之在磷蒸气气氛中在封闭管内温度稍低的区域内升华析出，即可得到纯ZnP_2。当ZnP_2中含有Zn_3P_2时，可用稀盐酸洗涤除去。

又，锌与红磷的混合粉末在5千巴的高压下，于150℃也能发生反应[221]。

性质 Zn_3P_2为铁灰色。正方晶系。比重4.54。ZnP_2为橙红色。有正方（比重3.51）、单斜及假立方三种晶系。这两种磷化锌对水都很稳定。Zn_3P_2与稀无机酸反应产生磷化氢，ZnP_3不溶于非氧化性酸。

【453】 磷化镉 (cadmium phosphide)

a. Cd_3P_2=399.18

制法[222] 取金属镉与比化学计算量过量一些的红磷封入石英管中，缓缓升温至600℃，在该温度下保持约9小时，再升温，使整个反应管达680℃，保持12小时，即可制得Cd_3P_2。然后将管的一端的温度从680℃略微降低，使Cd_3P_2在该处升华。其它制法有：用氢气输送磷蒸气到700℃的镉上的方法[222]，以及磷化氢作用于二价镉盐水溶液的方法[223]。

b. CdP_2 ＝174.36

制法 取金属镉与化学计算量过量一些的红磷，在封闭管中，加热到暗红色则生成CdP_2[222][223]。

c. CdP_4 ＝236.31

制法 取0.6克红磷和20克Pb—Cd合金（含Cd 5%）封入石英管中，将反应温度缓缓升至565～575℃，在该温度下保持2.5～5日，即可制得CdP_4[222]。将产物用冰醋酸和过氧化氢溶液的混合液煮沸，再以20%盐酸处理提纯。又，Pb—Cd合金是在瓷制坩埚中，用氰化钾使两种金属熔融而制成。

性质 Cd_3P_2为灰色。比重5.6，正方晶系。CdP_2为橙红色。有正方晶系（比重4.19）及假立方晶系两种。Cd_3P_2和CdP_2均不与水反应。但前者与稀盐酸反应产生磷化氢。CdP_4为黑色单斜晶系（比重8.90）。反射率高。与普通试剂难于反应。能溶于沸腾的王水中。在真空中加热，可分解出镉和磷。

5.5 砷化物和锑化物

【454】 **砷化镓** (gallium arsenide) GaAs＝144.64

砷化镓实际上是用作发光二极管及微波振荡元件的衬底，在市场上可以买到。普通以块状或薄片的形状出售，一般都涂有碲涂层或硅涂层，为得纯结晶，必须购买无涂层的。

制法[224][225] $4Ga + As_4 \longrightarrow 4GaAs$

先往一端封闭的透明石英安瓿中送入装有纯镓的石英盘，然后加入纯砷，在5×10^{-6}托下，真空封口。砷的加入量为其当量的1.1～1.2倍[226]❶。为防止砷化镓及盘受潮湿，必须将盘里面喷砂大约150～800次[227]。将上述安瓿按图5-12所示装好，装有砷的A炉加热到610℃，装有镓的B炉加热到1250℃❷。

加热到610℃的砷的蒸气压为1大气压[226]，与加热到1250℃的镓

---

❶ 因为砷是利用蒸气压控制的，所以加入量必须比充满整个安瓿还要多一些。

❷ 根据安瓿的大小，可按砷当量的1.1～1.2倍加入之。——原文无角码，分析可能如此。——译者

进行反应，产生砷化镓。经过4～5小时后，将安瓿每1小时往A炉拉出5～20毫米，则从盘的前端逐渐生长出单晶[228]。

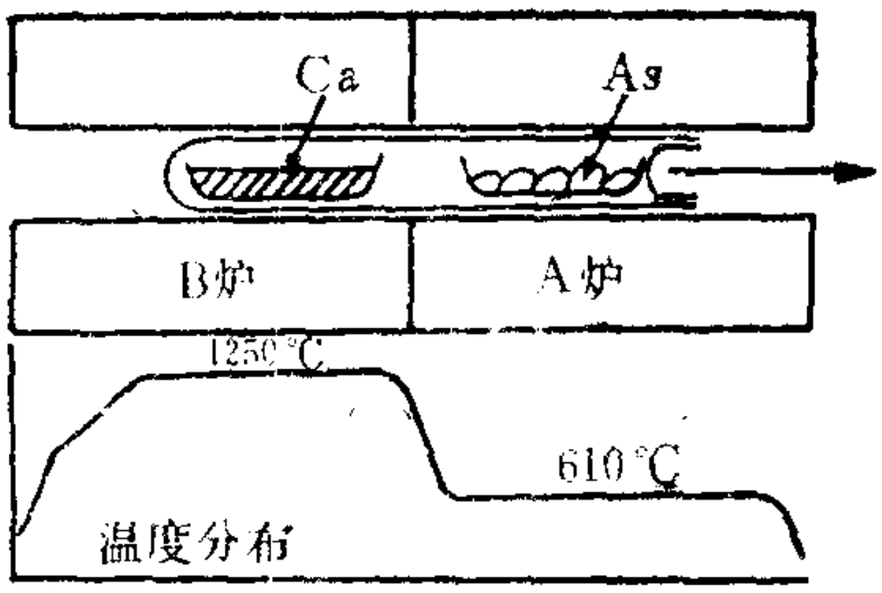


图 5-12　砷化镓的制备装置

性质　砷化镓为立方晶系闪锌矿型结晶。比重5.307(20℃)，熔点1238℃。为一种化合物型半导体，电流通过p-n结，直接发光，可制成激光或发光二极管。此外，本品还可用作功能元件，用于微波振荡、毫米波放大、光通讯等方面[224]。

【455】 砷化铟 (indium arsenide)　InAs=189.74

因为砷化铟还没有大量生产，在市场上没有产品出售，如向砷化镓生产厂订货，是应该可以供应的。

制法[224]　$4In + As_4 \longrightarrow 4InAs$

砷化铟的合成与砷化镓相同，也使用双管电炉。先往一端封闭的石英安瓿中送入装有铟的石英盘，然后加入砷，在5×10^{-6}托下，真空封口[229]。把这个安瓿装铟的部分加热到955℃，装砷的部分加热到560℃。这时砷的蒸气压约为0.33大气压[226][230]（参照图5-12）。

砷在蒸气状态下，与加热到955℃的铟反应，合成InAs。经5～6小时后将安瓿从A炉中取出。从盘的前端生成InAs单晶[231][232]。

性质　InAs是立方晶系闪锌矿型结晶。比重5.67(27℃)，熔点943℃（As0.33大气压)。是电子迁移性大的化合物半导体的一种。用于空穴元件和抗磁元件等方面。

【456】 砷化硅 (silicon arsenide)　SiAs=103.01

砷化硅也可以直接合成，然而，由于熔点高（1083℃)，通常是

用以碘为载体的蒸气输送法合成。

制法 $Si + As + 3\frac{1}{2}I_2 \longrightarrow SiI_4 + AsI_3 \longrightarrow SiAs + 3\frac{1}{2}I_2$

把10克高纯度硅❶，28克高纯度砷及0.2克碘放进透明石英管中，硅和砷分别放在各自的反应位置上。在10^{-3}托真空下封口。装药时可把碘❷（AsI_2也可以）放在砷的地方[233]，用液氮等冷却进行真空封口。合成时使安瓿中硅的部分升温至1000～1100℃的范围[234][235]，砷的部分温度控制在450～500℃。使硅和砷之间保持着温度梯度。经反应24小时之后，在900℃范围内生成长1厘米的带状SiAs单晶。

硅和砷的平衡状态图[236]如图5-13所示。

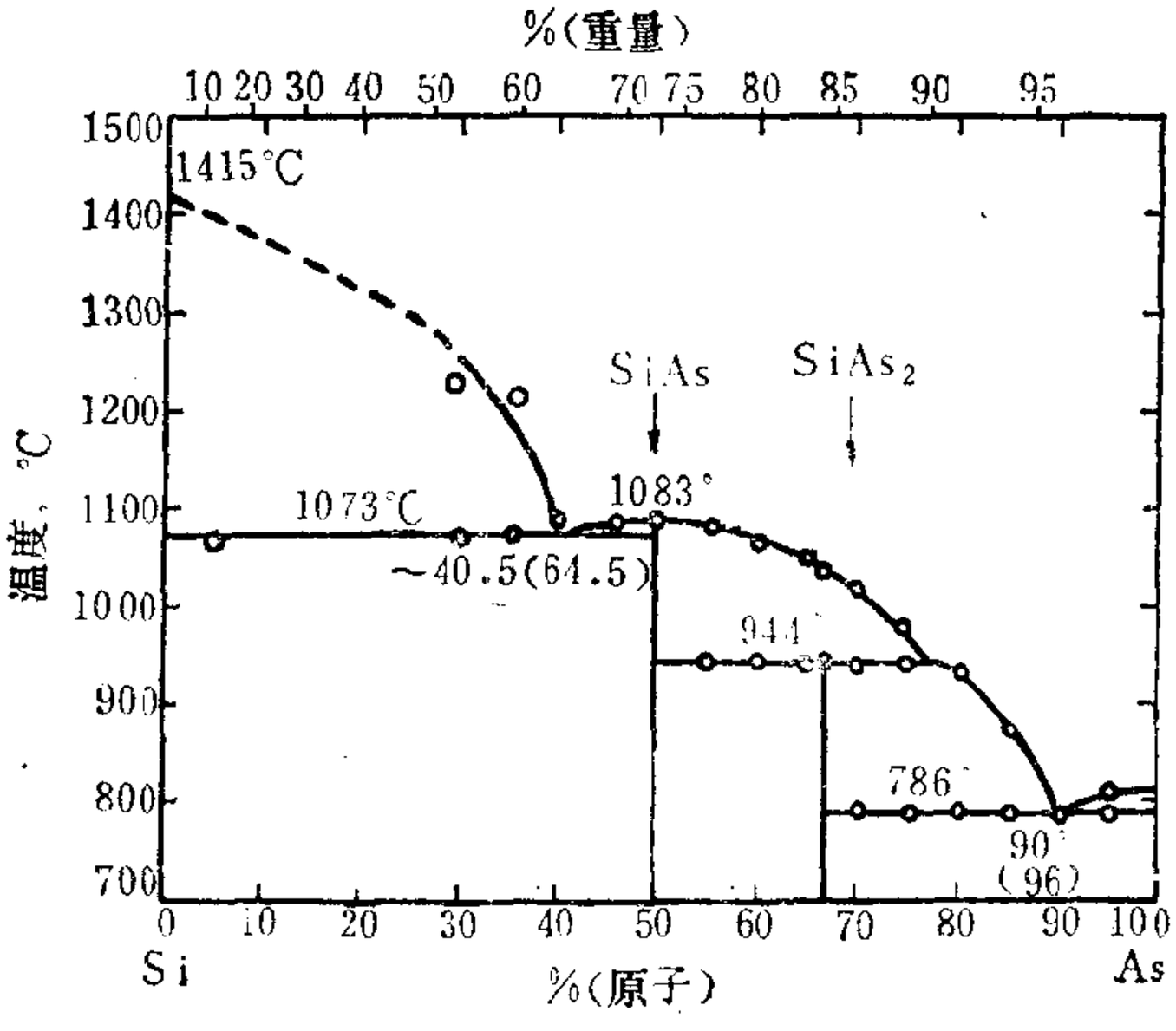


图 5-13 Si—As平衡状态图

性质 砷化硅为单斜晶系带状结晶，容易沿C轴平行生长。熔点1083℃。结晶中的Si:As（1:1）与化学计算量的误差在1%以内。用

---

❶ 如硅表面有氧化膜，则难以反应，使用前用硝酸、氢氟酸、水按1:1:6的混合溶液进行腐蚀处理。

❷ 因为碘在常温下蒸气压为0.2毫米汞柱，所以在常温下抽成真空排气后，将碘的部分进行冷却、真空封口。

碲代替碘尽管也能生成SiAs但混入约5%碲。

【457】 **砷化锌** (zinc arsenide)

a. 二砷化三锌 $Zn_3As_2=345.98$

制法 $6Zn + As_4 \longrightarrow 2Zn_3As_2$

把纯锌❶放进瓷盘，装入石英管（也可用高硼硅酸耐热玻璃管）中。把1.2当量的纯砷放进另一瓷盘，放在石英管中，与锌盘隔开一些。先通入氮气把空气置换出去，将盛纯锌的瓷盘加热到700℃后，再缓缓加热砷盘。用氮气或氢气送入砷的蒸气使之与锌反应。于是在盘的边缘或管壁上有Zn_3As_2结晶生长。在盘中也生成灰黑色砷化锌。

ZnAs的平衡状态图如图5-14所示[237]。

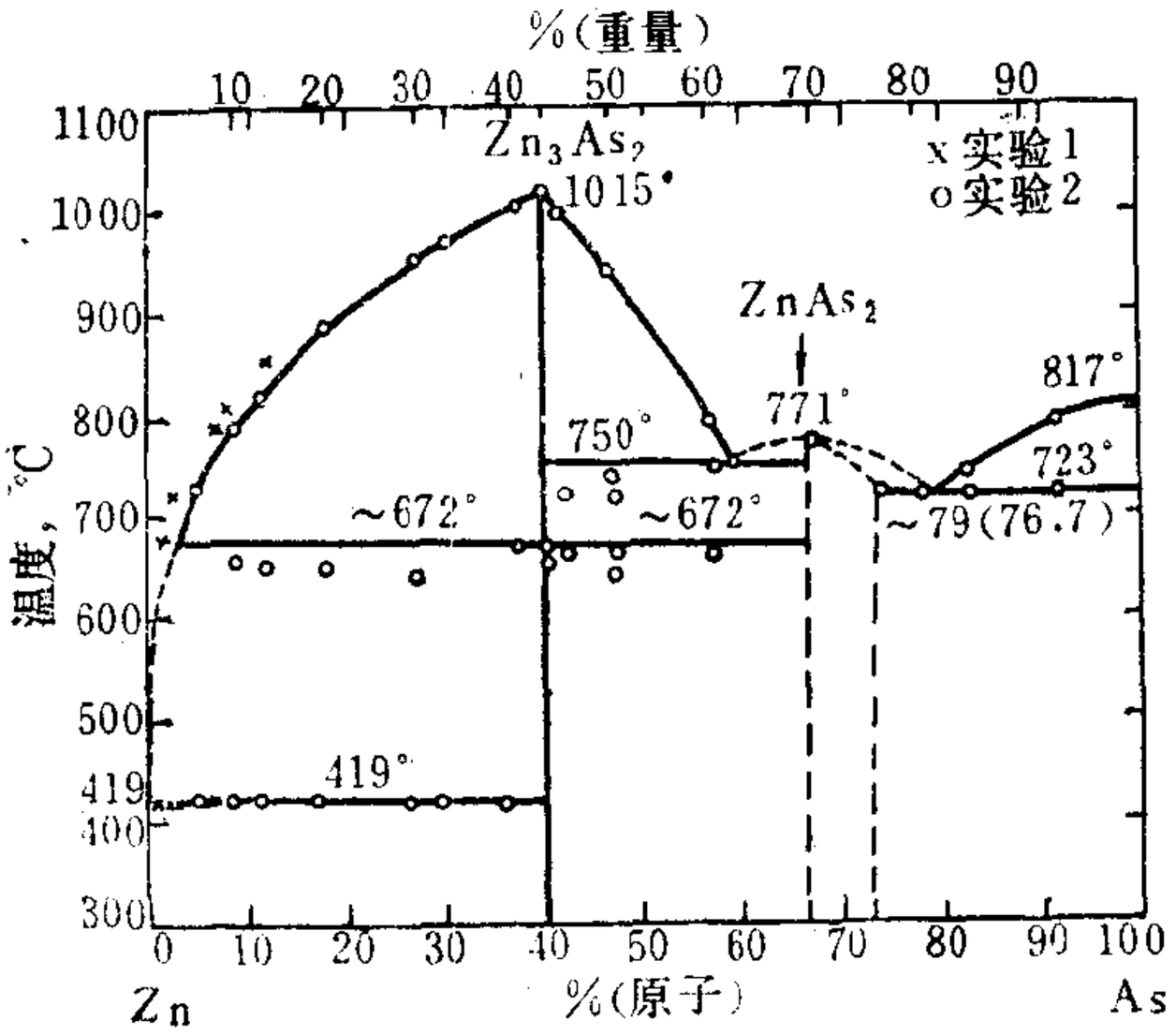


图 5-14 Zn—As平衡状态图

b. 二砷化锌 $ZnAs_2=215.22$

制法 $2Zn + As_4 \longrightarrow 2ZnAs_2$

按化合当量称取纯锌与纯砷❷，在10^{-5}托以下封入透明石英管

---

❶ 如纯锌中含有氧化物时，容易与SiO_2发生反应，故应注意勿使盘内物质溢出。或也可以在溶解前除去浮渣。

❷ 因为此时是直接进行合成，如果锌和砷的氧不能完全除去，则有腐蚀石英管的危险。所以锌在使用前，应在惰性气体或氢气中熔融，除去浮渣砷，即可在真空中于250～300℃加热1小时，以除去氧化物后使用。

中。将反应瓶放在回转炉（参照图 2-41）中在搅拌下，加热至780℃进行合成。这个方法，只要改变添加量就可合成出Zn_3As_2[238]和$ZnAs_2$[239][240]。

性质 Zn_3As_2为灰色金属状结晶，属于立方晶系，熔点1015 C，比重5.62。与水不反应，遇稀酸即分解产生砷化氢。

ZnAs是黑色，斜方晶系结晶，熔点771℃，比重5.08，与水及稀酸难以反应。可溶于氧化性酸。

【458】 锑化镓 (gallium artimonide)　GaSb=191.47

由于锑的金属间化合物比砷化合物的熔点及分解压都低，所以在真空下或氢气流中都能简单地合成出来。

制法[241]　把20克镓、34.94克锑放进石墨盘中，装入石英管内，并用氢气流充分换掉空气之后，然后在氢气流中加热石英管至720～730℃使其化合。

为了制得GaSb单晶，可以从石英管中慢慢取出，使熔融状态的GaSb从盘的一端开始固化形成结晶。如欲制成半导体用GaSb时，所用原料盘及石英管均应是高纯度的制品，必要时可进行区域熔融提纯。

性质[242][243]　GaSb为类似锗的化合物型半导体，灰白色，立方晶系闪锌矿型结晶。比重5.61，熔点706℃，禁带范围0.67电子伏特。

【459】 锑化铟 (indium antimonide)　InSb=236.57

制法[244]　将20克铟、21.22克锑置于石英盘中，装进石英管内一边在氢气流或惰性气流中将石英管加热至530～540℃，使之反应。

单晶制法与GaSb同样。能够采用横型布里奇曼制单晶法，但普通多采用拉晶法进行。为了得到高纯结晶都是使用高纯原料。

性质[245][246]　锑化铟为具有金属光泽的化合物型半导体，其晶体结构与GaSb相同。比重5.78，熔点525℃，具有界于离子键与共价键中间的性质，禁带范围比较小（0.17电子伏特）。电子迁移度大。可用于空穴元件及计算机。

5.6 碳 化 物

【460】 碳化硅 (silicon carbide)　SiC=40.10

制法1[247][218]　升华重结晶法

在内部具备间壁的石墨坩埚里，放置原料碳化硅。碳化硅是广泛用做研磨材料，细磨料耐火物等。用以石墨为发热体的 Lely 电炉(图5-15)，将坩埚加热至2200～2600℃使原料SiC在坩埚低温部分升华，即制得高纯碳化硅。

用此法可得到较大型的 α 型碳化硅 SiC（6H 或 15R），但是容易包含微细碳粒，是该法的缺点。

制法2[249]　从高温溶液中析出的方法

利用上述以石墨作电阻的Lely电炉加热。在石墨坩埚中使碳溶解在熔融的硅里（在2830℃最大约19%原子）利用温度差可使 SiC 单晶析出。和前法相比，可以较低的温度（约1500℃）制出结晶，这主要适合于 β 型SiC（3C）的合成。

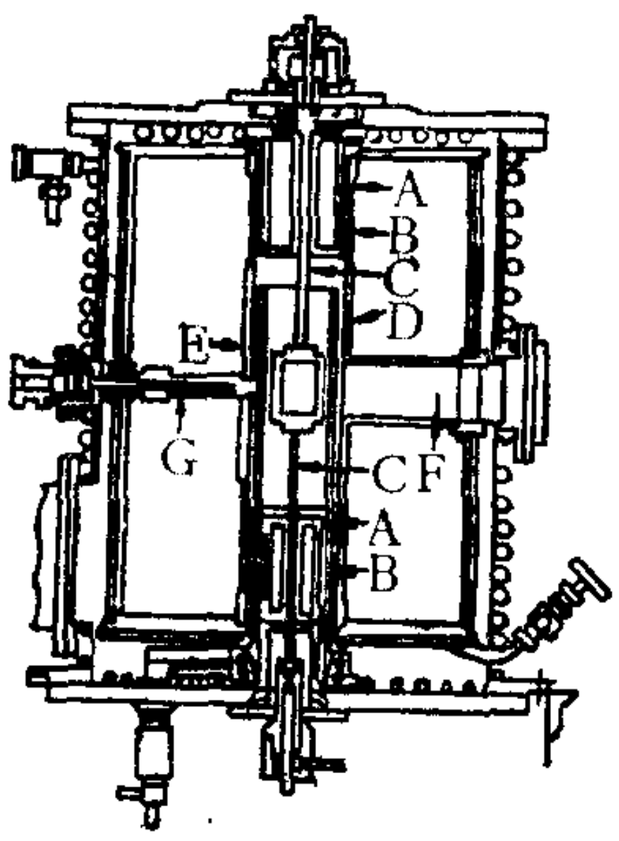


图 5-15　Lely电炉

A—石墨圆筒；B—绝热区；C—石墨棒；D—石墨发热体；E—单晶成长坩埚；F—测温用观察缝；G—测温窗（用于调节炉温）

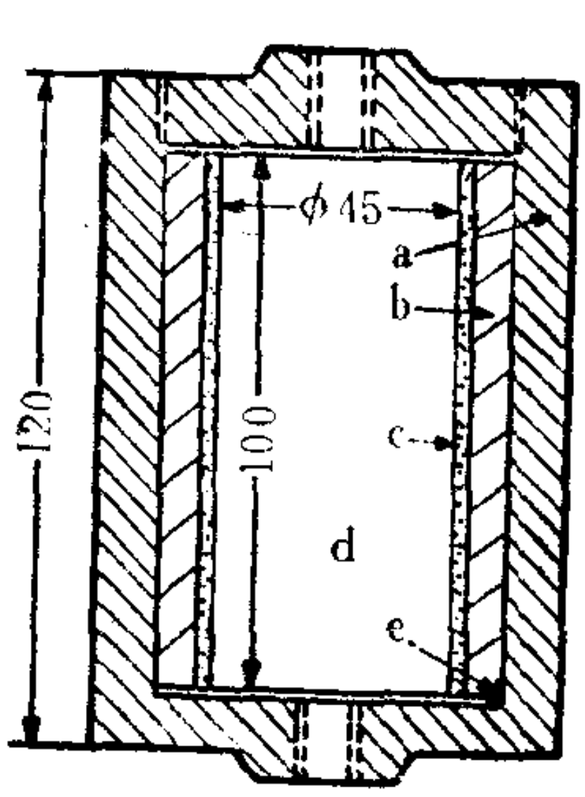


图 5-16　单晶成长坩埚

a—石墨坩埚；b—原料碳化硅粉；c—隔壁；d—结晶成长空间；e—石墨薄板

（图中单位：毫米）

此法虽不包裹前法那样的碳粒，但是由于在硅过量的情况下合成的，所以在结晶成长过程中硅溶液容易渗进内部，此为该法的缺点。

制法3[250]　气相反应法

以四氯化硅$SiCl_4$、四氯化碳CCl_4及氢气为原料，把这个混合气体

送到感应加热的供结晶生长用基材上，使之反应（图 5-17）。与此同时使碳化硅 SiC 结晶在基材上析出。根据反应气的浓度比，结晶生长温度，输送气体的流速，结晶生长用基材的种类等条件的不同，其析出的结晶形状有所改变。当 $SiCl_4/CCl_4=1.4\sim1.8$（摩尔比）结晶生长温度1400～1500℃。氢气流速120厘米/分以下的场合，得到须状结晶。超过这个范围则生成粒状结晶或在基材表面形成薄层。

和前两种方法比较本法的特点是可在较低的温度下得到碳化硅 SiC结晶。

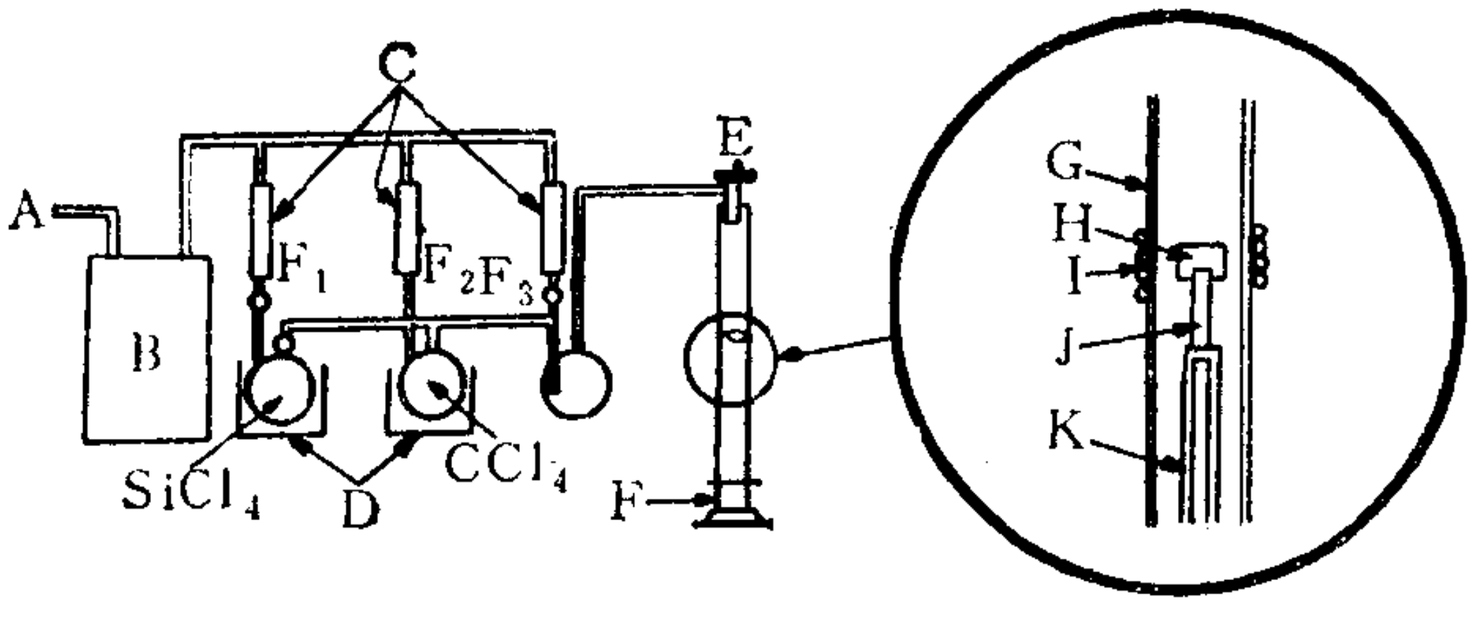


图 5-17　气相反应合成装置

A—氢气入口；B—氢提纯装置；C—流量计；D—恒温浴；E—测温用棱镜；F—气体出口；G—石英玻璃管；H—基材；I—高周波感应线圈；J—基材架；K—石英玻璃管

性质　碳化硅极硬，按新莫氏硬度：金钢石为15，碳化硼为14碳化硅为13，均在氧化铝的12之上。另外，熔点也高，为2830℃，因为它是边分解边熔融，实际的熔点大概在2200℃左右。高纯单晶是透明的结晶。其结晶结构是以立方晶系的 β 型和六方晶系或斜方晶系的 α 型为代表。实际上多达130种，具有多种形状。

【461】 碳化钛 (titanium carbide)　TiC＝59.91

制法1[251]　金属钛的碳化

将由钠还原得到的海绵状钛粉碎或由氢化钛分解得到的钛粉末（至少在 325 目以下）和炭黑的混合物（混合物的含碳量比理论量多5～10%并经球磨机干式混合过）在 1 吨/厘米^2 左右的压力下成型。与制备碳化钨〔468〕的情况相同，将物料放进石墨容器，在高纯度氢（露点在－35℃以下）的气流中加热至1500～1700℃使之渗碳。反应温度

和保持的时间由原料种类、粒度及反应性能等所决定。特别是使用由氢化钛分解所得的钛粉时，由于粉末微细（数微米以下），反应性强。在 1500℃ 加热 1 小时容易得到接近于理论结合碳量（20.05%）的碳化钛。在C—Ti系含4.39%原子的碳具有1645℃的共晶点[252][253]，当加热到1650℃以上时，根据不同条件在反应初期会出现液相，有促进渗碳的作用，但同时又由于粉末的相互熔融引起固化，所以必须注意，要根据用途确定加热温度，大体要接近于共晶点。

制法2[254][255][256]　气相反应法

把四氯化钛 $TiCl_4$ 的蒸气和含有烃（甲烷、苯等）的氢气充分混合，用制备碳化硅〔460〕同样的装置，把上述混合气送到已由感应加热或其它方法加热的析出 TiC 用的基材上，使其反应，以析出 TiC。根据反应条件（反应气的浓度比，反应温度，送气流速，析出用基材的种类等）析出的 TiC形态也有所变化。这一点与碳化硅的情况也相同。以含有石墨的铸铁用作基材为例，即使在约1000℃这样低温，在表面也可看到有一层耐磨耗的TiC层。

制法3[257]　辅助金属浴法

以钴为辅助金属，用钛和钴的重量比为1:5的钴浴，于 1800℃ 加热 3 小时，可得到含结合碳为19.5%（重量）粒度为 50～120 微米的TiC结晶（详细参照〔462〕）。

性质　碳化钛含结合碳20.05%（重量）为灰白色金属样粉末，具有氯化钠型立方晶系晶体结构。晶格常数 4.3316 Å。密度 4.93 克/厘米^3，莫氏硬度9～10。微维氏硬度（负荷50克）3200 公斤/毫米^2，熔点3160 ± 100℃。

【462】 碳化锆 (zirconium carbide)　$ZrC=103.23$

制法[257]　辅助金属浴法

用纯钴为辅助金属，金属浴组成为Zr和 Co，按1:6的比例装填到纯石墨坩埚中，其上面盖以石墨粉，以氢气的保护气体在塔曼炉中加热。为使在升温中产生的立方晶系Zr—C—N—O固溶体最小限度地混入ZrC中，在加热时应特别注意。可在 5 分钟内迅速升温到1500℃，其后在15分钟内迅速升温到2000℃，再在2000℃保持30分钟，随后经

2 小时冷却至室温。将反应生成物粉碎后，用热盐酸处理使钴溶解除掉。最后将残留的过量石墨用氢氟酸处理加以分离[258]。

用这样提纯处理得到的 ZrC结晶，大小为 50～120 微米，纯度含结合碳为11.3%(重量) 的ZrC。

制法2[133] 气相反应法

把四氯化锆的蒸气和烃（甲烷、苯等）的气体用氢气混合均匀，按图 5-18 所示装置。将上述混合气体通到直接通电加热至 1700～2400℃的钨丝上，使之反应。则可使 ZrC在钨丝的表面析出。析出的 ZrC 结晶形态因反应条件的不同而异。这与其它高熔点金属碳化物大致相同。

性质 碳化锆为含碳11.64%(重量) 的灰色金属状粉末。氯化钠型立方晶系的结晶。晶格常数4.6976 Å[259]。密度 6.46 克/厘米^3。微维氏硬度（负荷 50 克）2560 公斤/毫米^2[260]，很硬；熔点也高，为3535℃。

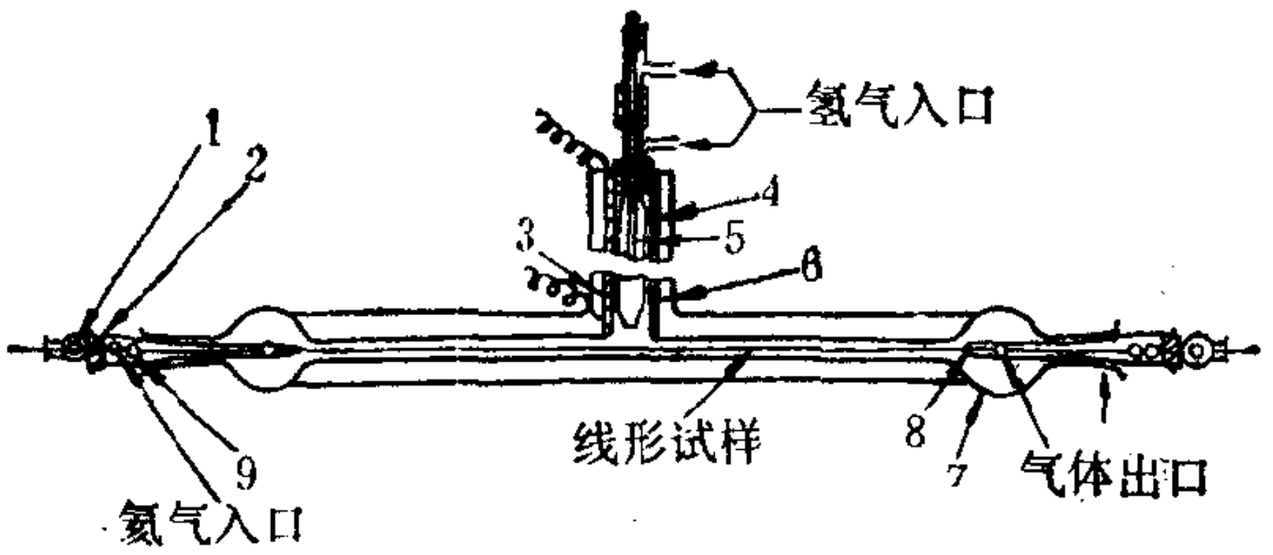


图 5-18 ZrC的气相析出装置

1—水银封；2—填料箱；3—加热线圈；4—放金属卤化物的盘；5—热电偶保护管；6—绝缘物；7—凝缩球；8—小孔；9—线形电极

【463】 碳化钒 (vanadium carbide) VC=62.95

制法1[257] 辅助金属浴法

可按制备碳化锆完全相同的方法，用钴浴虽可制得。但是与理论结合碳量的 19.08%（重量）相比，其含结合碳约不超过 17.7%(VC 0.93)。因为形成氮化钒VN和氧化钒 VO 的固溶体，所以要加比这更多的碳量是困难的[261]。制造条件：V/Co=1:2～1:3，最高温度在1800℃，需在 1 小时之内升到这个温度。保持2～8小时后，经两小时

冷却至室温。像制取ZrC那样，进行迅速加热（5分钟升温到1500℃，然后用15分钟升温到2000℃）。对于避免形成前述的VN和VO固溶体几乎无效的。

制法2[262] 气相反应法

把含有四氯化钒VCl_4蒸气和烃类气体（甲烷、苯等）的氢气，通到直接通电加热的钨丝上，使之反应（反应装置参照[460]或[462]）。为了防止在反应初期生成的金属钒与钨丝形成合金，钨丝的温度要保持在1400℃以下。待形成很结实的VC层后，再升温到2000℃完成碳化反应。钨丝上析出的是灰白色结晶，可以得到定向的集合体。

制法3[263] 由金属钒经碳化制取

把金属钒粉末或者氢化钒粉末（粒度均应小于325目，最好是在数微米以下）和炭黑的混合物（经球磨机干式混合过，炭黑含量要比理论含碳量多5～10%）加压成型。加压金属钒时用高压（3吨/厘米^{2}左右），加压氢化钒时用低压（1吨/厘米^{2}左右）。把这种加压成型的粉末保存在石墨坩埚里，在真空中约10^{-2}毫米汞柱）加热到1800～2000℃，保持1小时，使其渗碳（反应温度和保持时间决定于原料的粒度、反应性能、填充量等）。

性质 碳化钒为含碳19.08%（重量）的灰色金属状粉末，属氯化钠型立方晶系，晶格常数4.182Å。密度5.36克/厘米^3，微维氏硬度（负荷50克）是2944公斤/毫米^2[264]，有较高的熔点（2830℃）。

【464】 碳化铌 (nioblum carbide) NbC=104.92

制法1[257] 辅助金属浴法

使用钴作辅助金属，选用Nb与Co按1:2的比例组成金属浴，用纯石墨坩埚，在氢气流中于塔曼炉中加热至1800℃，冷却后（升温要在1小时内，在最高温度保持2～3小时，用2小时冷却至室温）用浓盐酸将钴溶解除去，则得到粒度为100～200微米的粉末状NbC纯度为含结合碳11.8%（重量），游离碳0.3%（重量）。用这个方法得到的NbC与TaC的情况相同，杂质特别是氧和氮的含量少为其特征（氧100ppm，氮10ppm以下）。

制法2[139][262] 气相反应法

把五氯化铌 $NbCl_5$ 蒸气和氢气的混合气体，通至经直接通电加热至 1000℃ 左右的钨丝上，在钨丝表面形成金属铌层（反应装置参照〔460〕或〔463〕），其次是增加钨丝的电流，提高铌层温度达1300℃。另外，向钨丝表面通的气体，由上述的混合气，改换成甲烷和氢的混合气，通到铌层上部，使铌碳化变成碳化铌。

制法3 由金属铌经碳化制取

把氧化铌 Nb_2O_5 或 Nb_2O_3 用氢还原制得的铌粉或者将氢化铌的粉末与炭黑按等摩尔比混合（用球磨机干式混合 10 小时，然后加压成型，用铌时为高压（3吨/厘米^{2}左右）；用氢化铌时为低压（1吨/厘米^{2}左右）。把这种加压成型的粉末保存在纯石墨坩埚或盘内，在氢气流中（使用露点约 −35℃的纯氢）用塔曼炉或感应加热炉加热至1300～1400℃，使之渗碳形成碳化铌。加热时间决定于原料用量和加热炉电容，一般，必须在最高温度下保持 1 小时。

性质 碳化铌为灰棕色金属状粉末，结合碳量为11.45%(重量)有紫色光泽。属于氯化钠型立方晶系，晶格常数 4.471 Å，密度7.7克/厘米^3，比刚玉还硬，微维氏硬度（负荷50克）是2400公斤/毫米^2。熔点也高为3490℃〔265〕〔266〕。

【465】 碳化钽 (tantalum carbide) $TaC=192.96$

制法1〔257〕 辅助金属浴法

以钴作辅助金属，选用钽与钴比为 1:2 组成金属浴。用纯石墨坩埚，在氢气流中，在塔曼炉中加热熔化（1 小时以内升温至1800℃），于 1800℃ 保持 3 小时，冷至室温（冷却需要 2 小时）。用温的盐酸将钴溶解并除去，则得到100～200微米的 TaC粉末〔含结合碳6.13%(重量)，游离碳0.12%(重量)〕。用这个方法得到的 TaC，与 NbC 的情况一样，杂质，特别是氧、氮含量少。(氧 40ppm，氮 10ppm以下)。

制法2〔267〕 气相反应法

以五氯化钽 $TaCl_5$ 和甲烷气为反应气，用氩（杂质含量最多的为 0.8% (N_2+CO_2)〕作载气，把该混合气通入氧化铝制反应管，用碳化硅电阻从外部进行辐射加热和碳化反应。反应条件：1400℃，$CH_4/TaCl_5$ =1.5～2.0，$TaCl_5$浓度0.35克/升，氩的流速1.410厘米^3/分。转化

率为20%左右TaC超微粉末（0.02～0.07微米）。趁干燥状态捕集产物，用异丙醇洗涤后，用乙醇和盐酸的混合液处理，以除去氯化物，用氢氟酸除去金属钽及钽的氧化物，再用乙醇洗涤数次除去吸附的酸，得到含有0.6～1.2%游离碳的TaC黑色粉末。

制法3[268] 氧化钽的碳化

把1克分子氧化钽Ta_2O_5和7克分子炭黑用球磨机干式混合后，将粉末在1吨/厘米^{2}左右的压力下成型。把这种加压成型粉末在氢气中或真空中（只限于旋转泵排气使真空度达10^{-1}～10^{-2}毫米汞柱）在最高温度1800℃下加热约1小时，即可制得TaC。

性质 碳化钽为暗棕色或浅棕色金属状粉末。含结合碳量为理论的6.23%（重量）。属于氯化钠型立方晶系，晶格常数4.454Å。密度14.84克/厘米^3[269]。莫氏硬度9～10，微维氏硬度（负荷50克）1787公斤/毫米^2[263]。熔点378℃。

【466】 碳化铬 (chromium carbide) $Cr_3C_2=180.01$

制法1[270] 金属铬的碳化

将炭黑按13.5～64%（重量）的比例（比理论结合碳量11.33%还多）与用电解铬粉碎而成的金属铬粉末(最好是325目以下的粉末)用球磨机进行干式混合之后作为原料。添加1～3%硬脂酸作为成型用润滑剂。用1吨/厘米^{2}以上压力加压成型。将该加压成型粉末放进石墨盘里或坩埚里，用塔曼炉或用如图5-19所示的感应加热炉，在氢气流(氢气露点在－35℃左右)中，加热至1500～1700℃，并保持1小时，使铬碳化则得到Cr_3C_2。

制法2 由氧化铬的还原碳化制取

用三水合三草酸根络铬酸二铵$(NH_4)_2[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$或甲酸铬$Cr(HCO_2)_3$经400℃加热分解制备三氧化二铬$Cr_2O_3$细粉[271]。将74%(重量)$Cr_2O_3$微粉与26%(重量)炭黑用球磨机混合，用硬脂酸为润滑剂，在1吨/厘米^{2}左右压力下加压成型。将加压成型粉末按制法1投入石墨容器，在氢气流中用塔曼炉或感应加热炉加热，保持在1500～1700℃，使氧化物还原，然后继续进行渗碳以制取Cr_3C_2。反

应完毕后仍在氢气流中冷却至室温，将产物粉碎过筛则得Cr_3C_2粉末。制得的碳化铬的纯度为：含结合碳12.7～13.0%（重量），游离碳0.2～0.3%（重量）。

性质 碳化铬为含理论结合碳11.33%（重量）的灰色金属状粉末。斜方晶系 a =2.821　b =5.52　c =11.46Å，密度6.68克/厘米^3，微维氏硬度（负荷50克）2280公斤/毫米^2。在1895℃分解。

【467】 碳化钼 (molybedenum carbide)　Mo_2C=203.89

制法1[257]　辅助金属浴法

以钴为辅助金属，选用Mo:Co按1:1～1.5的比例组成金属浴，在纯石墨坩埚中用塔曼炉在氢气流中加热至1800℃，冷却后（1小时内升温到1800℃，在1800℃保持2～3小时，冷至室温需要2小时），将凝固在坩埚内的产物粉碎，用温盐酸处理，将钴溶解除去，即得到粒度为150～350微米的粉末状Mo_2C，其纯度为：含结合碳5.82～5.85%（重量）游离碳0.26～0.32%（重量），总碳量6.08～6.17%(重量)。

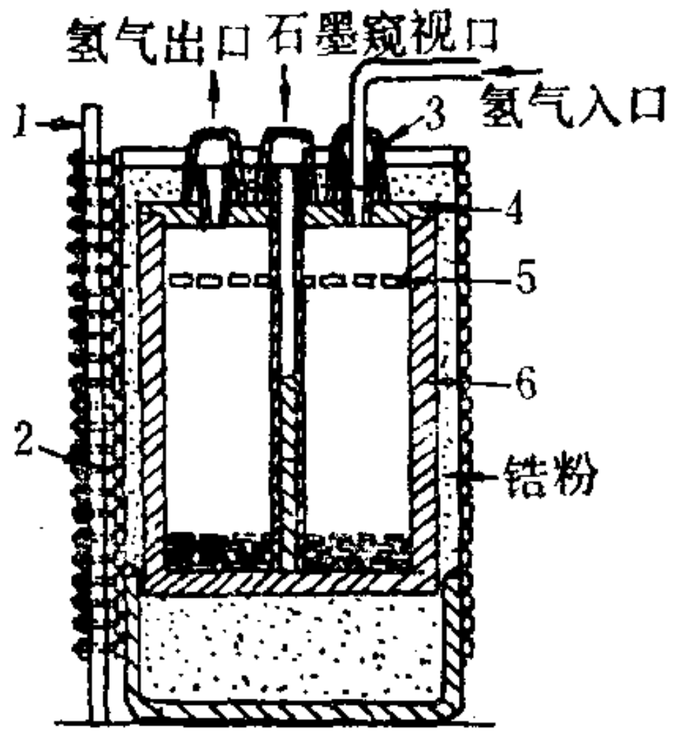


图 5-19　碳化用感应加热炉

1—石棉保护板；2—感应线圈；3—硅线石；4—石墨盖；5—有孔石墨盖；6—石墨坩埚

制法2[272]　由金属钼的碳化制取

将三氧化钼MoO_3加氢还原即得到钼粉。再把钼粉和炭黑的混合物（Mo93.4%(重量) C6.6%（重量），用球磨机进行约10小时干混，在1吨/厘米^{2}左右的压力下加压成型。将该加压成型粉末放进石墨盘或坩埚里，在氢气流（使用露点为－35℃左右的纯氢）中，用塔曼炉或感应加热炉加热至1400～1500℃，在此温度下保持约1小时。使钼碳化则制得Mo_2C。

性质 碳化钼为含理论结合碳5.89%（重量）的银灰色金属状粉末。具有六方晶系结构，a =3.0029，c =4.72895Å。密度9.18克/厘米^3。微维氏硬度（负荷50克）1950公斤/毫米^2（比WC的2080公

斤/毫米²软一些)。熔点高。在2400℃分解。

【468】 碳化钨 (tangsten carbide) $WC=195.86$

制法1[273] 由金属钨的碳化制取

将三氧化钨WO_3加氢还原则制得钨粉(平均粒度3～5微米)。再把钨粉和炭黑按等摩尔比的混合物（用球磨机干混约10小时)，在1吨/厘米²左右的压力下加压成型。将该加压成型粉末放进石墨盘或坩埚内，用石墨电阻炉或感应电炉（参照〔466〕）在氢气流中（使用露点为－35℃的纯氢）加热至1400～1700℃（最好是1550～1650℃)，使之渗碳则生成WC。反应从钨粒周围开始进行，因为在反应初期生成W_2C，由于反应不完全（主要是反应温度低）除WC之外尚残存未反应的W及中间产物W_2C。所以必须加热到上述高温。应该根据原料钨的粒度大小来确定最高温度。如平均粒度为15.0微米左右的粗粒，则在1550～1650℃的高温下进行反应。

制法2[274] 气相分解法

这是将六羰基钨$W(CO)_6$经热分解制得钨粉，然后用一氧化碳气进行渗碳而制备WC的方法。本法的特点在于：不需要制法1那样的高温，而是用比较简单的反应装置并在低温（1150℃）下容易制得WC。如图5-20所示。将填充石英等颗粒的不锈钢罐装到立式瓷制反应管中，在CO气流中，将$W(CO)_6$迅速加热到分解温度，首先得到钨粉。此时，即使把分解温度从650℃升到1000℃，所产生的钨粉大小几乎不变。用约1毫米的$W(CO)^6$结晶，可制得6～10微米的钨粉。从W变成WC，可接着使用如图所示的装置，在CO气流中，于1150℃下保持1小时就可以了。如果温度再升高，由于生成含碳少的W_2C，所

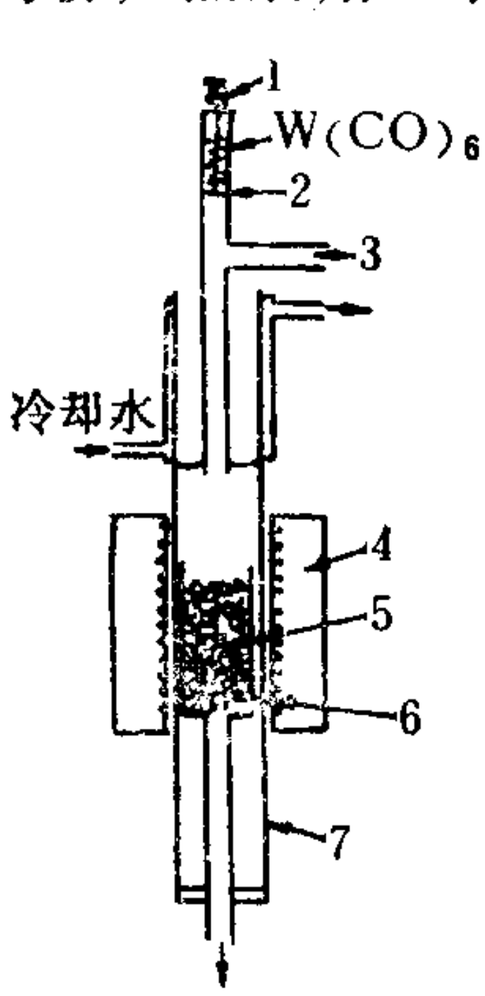


图 5-20 气相分解法制备WC的反应装置

1—柱塞；2—阀门；3—CO气；4—电炉；5—石英粒；6—不锈钢罐；7—瓷反应管

以加热时需要加以注意。

性质 碳化钨为灰色带有金属光泽的粉末，含理论结合碳为6.13%（重量）。耐酸性强[275]。属于六方晶系，a＝2.900，c＝2.831Å。密度15.7克/厘米^3、微维氏硬度（负荷50克）为2080公斤/毫米^2，很硬、弹性率也大（72700公斤/毫米^2）。熔点虽高（据记载有2600℃也有2800℃，因为熔融时发生分解所以不准确），但因形成蒸气压高的多孔质氧化物，故耐酸性下降。

【469】 碳化铁 (iron carbide) $Fe_3C=179.55$

碳化铁也叫渗碳体（cementite）。

制法1[276] 用苯六甲酸$C_6(COOH)_6$的三价铁盐制备

往三氯化铁溶液和氢氧化铵新配制的2摩尔氢氧化铁$Fe(OH)_3$中，加入1摩尔苯六甲酸和少量水，在90℃下保持30分钟后，用倾析法洗涤，在防止水解的条件下过滤，制成苯六甲酸铁盐。然后，把这个盐放在真空中加热至460～500℃（低温6小时，高温1小时左右），使之完全分解则制得碳化铁。由于产物易着火，所以在接触空气之前先冷却到－195℃，贮存于苯中。这个方法的优点是，可以使用玻璃容器在低温下比较迅速地得到Fe_3C，但是，它的缺点是含有过量的碳（Fe/C＝1/2.6），产物有着火性，给处理带来了困难。

制法2[277] 由铁粉渗碳制取

当制得Fe_3C烧结体，测其物性时，发现含有杂质较多，为便于处理，推荐下述方法：为防止氧化，在苯中用球磨机将铸铁粉碎成粉末（约60微米），将粉末装填在瓷盘内，厚度可在7毫米以下。用管状电炉，在甲烷气流中加热至750～820℃，使其渗碳（从渗碳速度讲最好是在900～1050℃高温渗碳，但粉末在盘中易凝固，难以成型，故只能在低温下渗碳）。经渗碳处理过的粉末在5～7吨/厘米^{2}下加压成型（加压成型粉末密度约4.5克/厘米^3）。在1050～1120℃真空下烧结1～2小时，可得到供测定各种物性用的渗碳烧结物〔密度7.5克/厘米^3，含有百分之几纯铁（α-Fe）杂质并含有从原料中带来的铬、锰〕。还有用相同原料制成的热压品（在1100℃10公斤/毫米^{2}下热压）其密度可以高达7.64克/厘米^3。

制法3 其他方法

Fe_3C的制法除上述方法外，尚有高温加热铁和碳的混合物使碳在熔融铁里饱和的熔融法[278]~[280]，或从钢中析出Fe_3C的电解分离法[281][282][283]。可根据用途与装置使用的难易从中选择。

性质 碳化铁为灰白色金属状粉末，斜方晶系。由X射线测得的密度为7.72克/厘米^3。在金属碳化物中，碳化铁是比较软的，莫氏硬度为6、烧结Fe_3C的维氏硬度是950公斤/毫米^2。

【470】 乙炔亚铜〔copper(1)acetylide〕 $Cu_2C_2=151.11$

乙炔亚铜也叫碳化亚铜。

制法[284] $2CuCl + C_2H_2 \longrightarrow Cu_2C_2 + 2HCl$

取30克氯化铵溶解于100毫升水中，加入50毫升浓氨水。在减压下往上述溶液中加入10克纯二氯化铜并使其溶解，再往这个溶液中加入由20克盐酸羟胺溶于100毫升水所制的溶液。再把全部溶液用150毫升水稀释。经数分钟后，溶液完全变为无色。往该溶液中通入乙炔气，就可得到深红色薄片状的体积增大的沉淀。用玻璃过滤器吸滤，用水和丙酮洗涤。在100℃真空干燥。则可得95%$Cu_2C_2 \cdot H_2O$。

性质 乙炔亚铜为深红色粉末，着火点为260～270℃，不溶于水，可溶于盐酸和氰化钾水溶液。因在干燥时极易爆炸，故应特别注意。

【471】 乙炔银〔silver(1) acetylide〕 $Ag_2C_2=239.76$

乙炔银也叫碳化银。

制法[285] $2AgNO_3 + C_2H_2 \longrightarrow Ag_2C_2 + 2HNO_3$

向加有大量过量氨水的硝酸银水溶液中通入纯乙炔，将生成的白色乙炔银进行过滤，水洗，再用乙醇、乙醚洗涤，在五氧化二磷上干燥。

性质 乙炔银为对光敏感的白色粉末，极易爆炸，尤其是在干燥状态危险，操作时必须慎重。难溶于水和碱水溶液，易水解。可溶于氰化钾水溶液并产生乙炔。在盐酸中分解为乙炔和氯化银。

【472】 乙炔亚金〔gold(Ⅰ)acetylide〕 $Au_2C_2=417.96$

乙炔亚金也叫作碳化亚金。

制法[286] 在双〔二硫代硫酸根〕络亚金酸钠$Na_3[Au(S_2O_3)_2]$的水溶液中加入过量浓氨水，缓缓通入乙炔气，使之饱和，溶液变成黄色，并逐渐析出黄色沉淀。把沉淀用倾析法水洗，用乙醇洗涤，吸滤后用硫酸干燥。

性质 乙炔亚金为黄色粉末，迅速加热时，在83℃就发生爆炸。虽不溶于水，在沸水中分解但不生成乙炔。在盐酸中容易产生乙炔。在干燥状态特别容易爆炸，要注意。

参 考 文 献

〔1〕 I. Campbell, Trans. Electrochem. Soc., 96, 318 (1949).
〔2〕 C. E. Messer, E. B. Damon, P. C. Maybury, J. Mellor. R. A. Seales, J. Phys. Chem., 62. 220 (1958).
〔3〕 "实化", 9卷, P. 41.
〔4〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅴ, p. 6, 10; Vol. Ⅹ. P. 112.
〔5〕 D. Hurd, "An Introduction to the chemistry of the Hydride", P. 40. John Wiley & Sons Inc., New York (1952).
〔6〕 "实化", 9卷, P. 159.
〔7〕 "Inorg. Synth.", Vol. ⅩⅣ. P. 47.
〔8〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅺ. P. 170.
〔9〕 W. L. Jolly, J. Am. Chem. Soc., 83, 335 (1961).
〔10〕 "Inorg. Synth.", Vol. Ⅶ, P. 43.
〔11〕 E. Amberger, Ber., 94, 1447 (1961).
〔12〕 G. D. Barbaras, C. Dillard, A. E. Finholt, T. Watrik, K. E. Wilzbach, H. I. Schlesin ger, J. Am. Chem. Soc., 73, 4585 (1951).
〔13〕 井上敏, "无化制造", P. 80。
〔14〕 "实化", 9卷, P. 56。
〔15〕 井上敏, "无化制造", P. 81。
〔16〕 井上敏, "无化制造", P. 82。
〔17〕 Brauer, "Präp. Anorg. chem.", 1. Aufl., S. 278.
〔18〕 Brauer, "Präp. Anorg. chem.", 1. Aufl., S. 280.
〔19〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 363.
〔20〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 364.
〔21〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 366.
〔22〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 367.
〔23〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 368.
〔24〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P. 357.
〔25〕 H. Millis, P. L. Robinson, J. chem. Soc., 1928, 2327.
〔26〕 K. Nielsen, Ann. chim., 2, 354 (1947).
〔27〕 H. von Wartenberg, Z. Anorg. Allg. Chem., 252, 136 (1934).
〔28〕 E. Banks, V. J. Russo, R. Ward, J. Am. chem. Soc., 72, 3173 (1950).

〔29〕 Brauer, "Präp. Anorg. chem. ", 1. Aufl. , s. 709.
〔30〕 W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaeler, H. Mindt, Z. Anorg. Allg. , Chem. , 255, 288 (1948).
〔31〕 J. Flahaut, Compt. Rend. 232, 334 (1951).
〔32〕 "Inorg. Synth. ", Vol. XI, P. 6.
〔33〕 W. Klemm, H. U. von Vogel, Z. Anorg. Allg. Chem. , 219, 45 (1934); W. Klemm. K. Meisel, H. U. von Vogel, ibid. , 190, 136 (1930).
〔34〕 H. Hahn, W. Klinger, Z. Anorg. Allg. chem. , 260, 97 (1949).
〔35〕 B. Reuter, A. Goebel, Z. Anorg. Allg. Chem. , 268, 101 (1952).
〔36〕 A. A. Ketelaar, E. W. Gorter, Z. Kristallogr. , 101, 367 (1939).
〔37〕 I. I. Iskoldskii, Chem. Zentralbl. , Ⅱ, 1396 (1931); C. A. 26, 4004 (1932).
〔38〕 A. A. Blanchard, "Synthetic Inorganic Chemistry", P. 271, John Wiley & Sons Inc. , New York (1936).
〔39〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl. , S. 556.
〔40〕 G. V. Samsonov, S. V. Drozdova, "硫化物便览", P. 264, 日ソ通信社 (1972).
〔41〕 "Inorg. Synth. ", Vol. XII, P. 158.
〔42〕 G. V. Samsonov, S. V. Drozdova, "硫化物便览", P. 259, 日ソ通信社 (1972).
〔43〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem. ", 1. Aufl. , S. 574.
〔44〕 G. V. Samsonov, S. V. Drozdova, "硫化物便览", P. 270, 日ソ通信社 (1972).
〔45〕 G. V. Samsonov, S. V. Drozdova, "硫化物便览", P. 280, 日ソ通信社 (1972).
〔46〕 J. P. Owens, et al. , Acta Crystallogr. , 23. 77 (1967).
〔47〕 Y. Jacquin, Y. Jeannin, Compt. Rend. , 256, 5362 (1963).
〔48〕 R. J. D. Tilley, J. Solid State Chem. , 7, 213 (1973).
〔49〕 Y. Jeannin, Ann. Chem. , 7, 57 (1962).
〔50〕 L-J. Norrby, H. F. Franzen. J. Solid State Chem. , 2, 36 (1970).
〔51〕 G. N. Dubrouskaya, V. kh, Oganesyan, Izv. Akad. Nauk Arm. SSR, khim. Nauki, 17, 387 (1964).
〔52〕 G. N. Dubrouskaya, Zh. Neorg. Khim. , 16. 12 (1971).
〔53〕 D. L. Greennaway, R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1445 (1965).
〔54〕 L. E. Conroy, K. C. Park, Inorg. Chem. 7, 459 (1968).
〔55〕 B. Pedersen, F. Grønvold, Acta Crystallogr. , 12, 1022 (1959).
〔56〕 F. Grønvold, et al. , Rev. chim. Miner. , 6, 215 (1969).
〔57〕 E. Tronc, M. Huber, Compt. Rend. , 268C, 1771 (1969).
〔58〕 H. F. Frangen, T. J. Burger, J. Chem. Phys. , 49, 2268 (1968).
〔59〕 G. M. Loginov, Zh. Neorg. Khim. , 5, 221 (1960).
〔60〕 内田隆, 胁原将孝, 谷口雅男, 日化第31回秋季讲演予稿集Ⅰ, p. 235. (1974).
〔61〕 A. B. Devies, C. Haas, J. Phys. Chem. Solids. , 34, 651 (1973).
〔62〕 B. Pederse. Acta Chem. Scand. , 13, 1050(1959).

〔63〕 F. R. Camble, F, J. Disalvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, Science, 168 568 (1970).

〔64〕 D. J. Young, et al., J. Electrochem. Soc., 120, 1221 (1973).

〔65〕 F. Jellinek, Acta Crystallogr., 10, 620 (1957).

〔66〕 J. S. Kirkaldy, et al., Met. Trans., 4. 1519 (1973).

〔67〕 R. DeJonge, J. Solid State Chem., 2, 188 (1970).

〔68〕 R. E. Bell, R. E. Herfert, J. Am. Chem. Soc., 79, 335 (1957).

〔69〕 M. S. Silverman, Inorg. Chem., 6, 1063 (1967).

〔70〕 L. A. Arutyunjan, E. K. Khurshudyan, Geochimiya, 6, 650 (1966).

〔71〕 H. Wiedemeir, A. Khan, Trans. AIME, 242, 1969 (1968).

〔72〕 Brauer, "Präp. Anorg. chem", 1, Aufl., S. 1093.

〔73〕 S. Furuseth, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand., 19, 1405 (1965).

〔74〕 M. Avinor, G. DePsquali, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3403 (1970).

〔75〕 G. Odent, Rev. Chim. Miner., 8, 145 (1971).

〔76〕 G. Odent, Rev. Chim. Miner., 6, 933 (1969).

〔77〕 "实化", 9卷, p. 331.

〔78〕 I. K. Taimni, G. B. S. Salaria, Anal. Chim. Acta, 12, 519 (1955).

〔79〕 "Inorg. Synth.", Vol. I. P. 177.

〔80〕 H. Nakazawa, N. Morimoto, Mat. Res. Bull., 6, 345 (1971).

〔81〕 中沢弘基，大坂敏明，矿物学杂志，11，25 (1974).

〔82〕 M. Uda, Z. Anorg. Allg. Chem., 350, 105 (1967).

〔83〕 J. M. D. Coey, et al., Solid State Commun., 8, 1605 (1970).

〔84〕 毛利尚彦，矿物学杂志，11, 123 (1973).

〔85〕 S. Yamaguchi, H. Wada, J. Appl. Phys., 44, 1929 (1973); Naturwissenschaften, 60, 255 (1973).

〔86〕 G. Brostingen, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand., 23, 2186 (1969).

〔87〕 R. A. Berner, Econ. Geol., 64, 383 (1969).

〔88〕 E. M. Levin, et al., "Phase diagram for Ceramists", P. 514, Compiledat NBS, Am. Ceram. Soc. (1969).

〔89〕 R. F. Heidelberg, et al., Inorg. Chem., 5, 194 (1966).

〔90〕 J. C. Colson, Compt. Rend., 251, 2964 (1960).

〔91〕 S. Geller, Acta Crystallogr., 15, , 1195 (1962).

〔92〕 B. Morris, et al., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1565 (1967).

〔93〕 O. Knop, K. I. G. Reid, Can. J. Chem., 46, 3463 (1968).

〔94〕 R. J. Bouchard, Mat. Res. Bull., 3, 563 (1968).

〔95〕 E. M. Levin, et al., "Phase diagram for Ceramists", p. 516, Compiledat NBS, Am. Ceram. Soc. (1969).

〔96〕 J. C. Colson, Compt. Rend., 259, 3261 (1964).

〔97〕 D. Dingledy, et al., J.Chem. Educ., 44, 693 (1969).

〔98〕 M. E. Fleet, Acta Crystallogr., B 28, 1237 (1972).

〔99〕 J. Trahan, R. G. Goodrich, Phys. Rev., B2, 2859 (1970).

〔100〕 T. A. Bither, et al., Solid State Commun., 4, 533 (1966).

〔101〕 J. A. Wilson, et al., Philos Mag., 23, 1297 (1971).

〔102〕 M. Charbonnier, M. Murat, Mat. Res. Bull., 8, 1035 (1973).

〔103〕 大隅一政，武田弘，矿物学杂志，11，1 (1964)。
〔104〕 D. T. Rechard, Acta Chem. Scand., 24, 2236 (1970).
〔105〕 H. Rau, et al., Mat. Res. Bull., 2, 609 (1967).
〔106〕 J. E. Dutrizac, et al., Mat. Res. Bull., 8, 961 (1973).
〔107〕 R. A. Munson, Inorg. Chem., 5, 1296 (1966).
〔108〕 H. S. Jarrett, et al., Phys. Rev. Lett., 21, 617 (1968).
〔109〕 M. O. Faltens, D. A. Shirley, J. Chem. Phys., 53, 4249 (1970).
〔110〕 K. P. Dubey, Z. Anorg. Allg. Chem., 337, 309 (1965).
〔111〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem.", 1.Aufl., S. 798.
〔112〕 R. O. Miller, et al., J. Appl. Phys., 37, 4913(1966).
〔113〕 I. K. Taimni, et al., Anal. Chim. Acta, 12, 519 (1955).
〔114〕 T. Ohmiya, Y. Suge, Jpn. J. Appl. Phys., 9, 840 (1970).
〔115〕 Y. Toudic, et al., Compt. Rend., 269B, 74 (1969).
〔116〕 "Inorg. synth", Vol. Ⅵ. P. 1.
〔117〕 E. Zintel, G. Brauer, Z. Electrochem, 41, 102 (1935).
〔118〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem",2.Aufl. S. 794.
〔119〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem"2.Aufl. S. 809.
〔120〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem"2.Aufl. S. 831.
〔121〕 村里茂隆；固体物理，6.740 (1971)。
〔122〕 Brauer, "Präp, Anorg. Chem" 2.Aufl. S. 701.
〔123〕 Brauer, "Präp, Anorg, Chem" 2. Aufl. S. 734.
〔124〕 加藤昭夫，友田胜彦，日化，1972，2344。
〔125〕 R. A. Young, W. T. Zieglér, J. Am. Chem. Soc. 74, 5251 (1952).
〔126〕 D. P. Schumacher, W. E. Wallace, J. Inorg. Chem, 5, 1563 (1966).
〔127〕 Brauer. "Präp. Anorg, Chem" 2.Aufl.S. 1079.
〔128〕 F. H. Pollard, P. Woodward, J. Chem. Soc, 1948, 1709；加藤昭夫，玉利信幸，电化，43，410，(1975)。
〔129〕 高桥武彦，铃木喜博，日化1974，1043；A. Kato, N. Tamari, J. Crystal. Growth, 29. 55 (1975).
〔130〕 加藤昭夫，岩田正岁，北条纯一，永野正光，窯业协会志，83.453 (1975)。
〔131〕 P. Chiotti, J. Am. Ceram. Soc. 35.123 (1952).
〔132〕 R. Juza, A. Rabenau, I. Nitschke, Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 1(1964).
〔133〕 I. E. Campbell, C. F. Powell, D. H. Nowichi, B. W. Gonser, J. Electrochem, Soc, 96, 318 (1949).
〔134〕 T. Mills, J. Less-Common Met. 22.373 (1970).
〔135〕 J. P. Deluca. J. M. Leitnaker, J. Am. Ceram. Soc. 56.126(1973).
〔136〕 Brauar, "Präp, Anorg. Chem." 2.Aufl. S. 1180.
〔137〕 S. P. Ghosh. J. Ind. Chem. Soc. 29.494 (1952).
〔138〕 K. Aika. et al. J. Catal, 14. 311 (1969).
〔139〕 Brauer, "Präp. Anorg. Chem." 2. Aufl. S. 1309.
〔140〕 M. Gebhardt, A. Neuhaus, J. Cryst. Growth. 17, 333. (1972).
〔141〕 H. Funk, H. Bõhland. Z. Anorg. Allg. Chem,, 334.155 (1964).
〔142〕 Brauer. "Präp. Anorg. Chem" 2.Aufl. S. 1310.
〔143〕 J. W. Mellor. "A,Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoreti-

cal Chemistry", Suppl, Vol, Ⅷ, N(Part 1), P. 214. Longmans, Green &Co. Ltd, London (1967)
〔144〕 R. Juza. W. Sachoze. Z. Anorg. Chem. 253.95 (1945)
〔145〕 O. Schmith-Dumont. H. Broja. H. F. Piepenbrink. Z. Anorg. Chem.53. 118 (1947);O. Schmith-Dumont. Angew. Chem. 67.231 (1955).
〔146〕 T. B. Joyner. J. Phys. Chem. 74.1552 (1970).
〔147〕 K. H. Mader. F. Thieme. A. Knappwost. Z. Anorg. Allg. Chem. 366. 274 (1969).
〔148〕 R. Juza. W. Sachoze. Z. Anorg. Allg. Chem. 251.201 (1943).
〔149〕 M. Mathis. Bull. Soc. Chim. Fr. 1951. 443.
〔150〕 "Gmelins Handbuch. Ni〔B〕", 57. S. 497.
〔151〕 Brauer. "Präp. Anorg. Chem". 2.Anfl. S. 1352.
〔152〕 G. W. Watt. D. D.Davies. J. Am. Chem. Soc. 70.3753. (1948).
〔153〕 Brauer. "Präp. Anorg. Chem" 2.Aufl. S. 899.
〔154〕 H. Hahn. E. Gilbert. Z. Anorg. Chem. 258.77 (1949).
〔155〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem". p. 917.
〔156〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds". Vol. 1. P. 144. Interscience Publ. Inc, New York (1958).
〔157〕 S. Ueda, Y. Sasaki, A. Kato, J. Electrochem. Soc, 118, 101 (1971), Y. Sasaki, S. Ueda, Bull, Chem. Soc. Jpn., 45, 2977 (1972).
〔158〕 J. R. Van. Wazer, "Phosphorus and its Compounds". Vol. 1, P. 97, 116, Interscience Publ. Inc., New York (1958).
〔159〕 日本化学会编, "化学便览 基础编", P. 557, 丸善 (1966)。
〔160〕 L. L. Pytlewski, E. R. Nixon, Inorg. Chem., 2, 763 (1963).
〔161〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem." P. 943.
〔162〕 W. E. White, A. H. Bushey, J. Am. Chem Soc., 66.1666 (1944).
〔163〕 J.C.Bailar, Jr, et al,ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, P. 1043, Pergamon Press Ltd, Oxford (1973).
〔164〕 A. Addamiano, J. Am. Chem. Soc., 82, 1537 (1960).
〔165〕 金子邦雄, 绫部正昭, 道仙政志, 森实健二, 碓井节夫, 渡道尚三, 电气化学および工业物理化学, 41, 560 (1973)。
〔166〕 T. S. Plaskett, J. Electrochem. Soc., 116 1723 (1969).
〔167〕 饭岛茂, 菊地诚, 工化.65 1722 (1962)。
〔168〕 C. M. Ringel, J, Electrochem, Soc., 118 609 (1971).
〔169〕 P. J. Dean, C. J. Frosch, C. H. Henry, J. Appl, Phys.,39, 5631 (1968).
〔170〕 L. J. Bodi, J. Electrochem. Soc., 109, 497 (1962).
〔171〕 S. Sugaike, A. Imai, R. Watanabe, Ger. Pat., 1767711 (1971); C. A., 76, p146748r (1972).
〔172〕 Brauer, "Prep. Lnorg. Chem.", p. 867.
〔173〕 R. A. Ruehrwein, Ger. Pat., 1132098 (1962); C. A., 58, P12208b(1963).
〔174〕 J. T. Anderson, W. Fletcher, Brit. Pat., 951657 (1964); C. A., 61, p 2761 g (1954).
〔175〕 V. Ya. Chernykh, V. M. Petrov, N. D. Talanov. Zh. Prikl, Khim., 41, 19 (1968).

〔176〕 M. Kuisl, Angew, Chem, Inst. Ed. Engl., 6, 177 (1967).

〔177〕 G. V. Samsonov, L. L. Vereikina, Ukr. Khim. Zh., 30, 18 (1964).

〔178〕 R. Didchenko, U. S. Pat., 3010792 (1961); C. A., 56 P 6903 i (1962).

〔179〕 H. M. Manasevit. W. I. Simpson, J. Electrochem. Soc., 120, 135(1973).

〔180〕 I. F. Nicolau, Z. Anorg. Allg. Chem., 407 83(1974).

〔181〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", P1241.

〔182〕 M. Knausenberger, G. Brauer. K. A. Gingerich. J. Less-Common Met, 8, 136 (1965).

〔183〕 N. Schönberg. Acta Chem. Scand., 8, 226 (1954).

〔184〕 D. H. Baker, Trans. Met. Soc AIME. 239, 755 (1967).

〔185〕 R. L. Ripley, J. Less-Common Met., 4, 496 (1962).

〔186〕 Brauer, "Prep, Inorg. Chem."P. 1243.

〔187〕 J. R. Van. Wazer. "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, P. 160, Interscience Publ. Inc.. New York (1958).

〔188〕 J. C. Bailar, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 2, P. 408, Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).

〔189〕 M. Zumbusch, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 249 I (1942).

〔190〕 H. Hartmann, W. Mässing, Z. Anorg. Allg. Chem 266, 98 (1951).

〔191〕 J. C. Bailar, Jr. et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry"Vol. 3, P. 605, Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).

〔192〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem", p, 1330.

〔193〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p. 161, Interscience Publ. Inc., New York (1958).

〔194〕 F.E. Faller, W. Biltz, K. Meisel, M. Zumbusch, Z. Anorg. Allg.Chem., 248, 209 (1941).

〔195〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p, 163, Interscience Publ. Inc., New York (1958).

〔196〕 P. Royen, H. Dittmar, Z. Anorg. Allg. Chem., 374, 72 (1970).

〔197〕 R. D. Blaugher, J. K. Hulm, P. N. Yocom, J. Phys. Chem. Solids., 26, 2037 (1965).

〔198〕 B. G. Whitmore, Philos. Mag., 7, 125 (1929).

〔199〕 W. Biltz, F. Wiechmann, K. Meisel, Z. Anorg. Allg. Chem., 234, 117 (1937).

〔200〕 J. C. Hutter, Ann. Chim.(Paris), 8, 450 (1953).

〔201〕 W. Franke, K, Meisel, R. Juza, W. Biltz, Z. Anorg. Allg. Chem., 218 346 (1934).

〔202〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p. 165, Interscience Publ. Inc., New York (1958).

〔203〕 P. Royen, J. Korinth, Z. Anorg. Allg. Chem., 291, 227 (1957).

〔204〕 "Inorg. Synth.", Vol. XIV, p. 176.

〔205〕 F. Weibke, G. Schrag, Z. Electrochem., 47, 222 (1941).

〔206〕 W. Biltz, M. Heimbrecht, Z. Anorg. Allg. Chem., 241, 349 (1939).

〔207〕 G. S. Saini, L. D. Calvert, J. B. Taylor, Can. J. Chem., 42, 1511 (1964).

〔208〕 M. Elfström, Acta. Chem. Scand., 19, 1694 (1965).

〔209〕 S. Rundqvist, E. Larsson, Acta. Chem. Scand 13 551 (1959).
〔210〕 S. Ueda, Y. Sasaki, A. Kato, J. Electrochem. Soc., 118, 101 (1971).
〔211〕 S. Ueda, Y. Sasaki, Z. Anorg. Allg. Chem., 396, 319 (1973).
〔212〕 佐田进，白崎高保，森川清，工化，71, 626 (1968).
〔213〕 E. Larsson, Arktiv Kemi., 23, 335 (1964).
〔214〕 H. Haraldsen, Z. Anorg. Allg. Chem., 240, 337 (1939).
〔215〕 Y. Sasaki, S. Ueda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2977 (1972).
〔216〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds", Vol. 1, p. 154, Interscience Publ. Inc., New York (1958).
〔217〕 M. Chéne, Compt. Rend., 214, 977 (1942); 215, 81 (1942).
〔218〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem." p. 1081.
〔219〕 植田四郎，山本稔，中川达郎，日特公，昭37-10753 (1962)。
〔220〕 J. C. Bailer, Jr., et al., ed., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 3, p. 231, Pergamon Press Ltd., Oxford (1973).
〔221〕 大杉治郎，田中嘉之，日化，90, 538 (1969)。
〔222〕 Brauer, "Prep. Inorg. Chem.", p. 1101。
〔223〕 J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds" Vol. 1. p. 157, Interscience Publ. Inc. New York (1958).
〔224〕 新材料技术委员会编，"化合物半导体デバイズ p15，日本产业技术振兴协会 (1973)。
〔225〕 F. A. Cunnel (R. K. Willardson, H. L. Goering. ed). "Compound Semiconductors", Vol. 1, p. 207, Reinhold Publ. Co, New York (1963)。
〔226〕 J. van den Boomgaard, K. Schol. *Philips* Res. Rep., 12, 127 (1957).
〔227〕 L. R. Weisberg. J. Blanc. E. J. stofko. *J*. Electrochem. Soc., 109, 642 (1962).
〔228〕 T. S. Plaskett, J. M. Moodall, A. Segmüller, *J*. Electrochem. Soc., 118, 115 (1971).
〔229〕 D. Effer. *J*. Electrochem. Soc., 108 357 (1961).
〔230〕 J. L. Richard. *J*. Appl. Phys.. 11, 600 (1960).
〔231〕 T. C. Harman. H. Goering, A. Beer, *Phys*. Rev, 104, 1562 (1956).
〔232〕 J. B. Mullin. B. W. Straugh, W. S. Brickell. *J*, Phys. Chem. Solids, 26, 782 (1964).
〔233〕 S. W. lng. Jr, Y. S. Chiang. W. Haas, *J*. Electrochem. Soc., 114, 761 (1967).
〔234〕 C. G. Beck, R. Stickler, *J*. Appl. Phys., 37, 4683 (1966).
〔235〕 T. L. Chu, R. W. Kelm, Jr, S. S. C. Chu. *J*. Appl. Phys. 42, 1169 (1971).
〔236〕 M. Hansen. "Constitution of Binary Alloys", p. 179, McGraw-Hill Book Co., New York (1958).
〔237〕 M. Hansen. "Constitution of Binary Alloys", P. 186. McGraw-Hill Book Co., New York (1958).
〔238〕 M. Nakamura, M. Iwami, K, Kawabe, *Jpn*. J. Appl. Phys., 12, 1649 (1973).
〔239〕 M. E. Fleet, Acta Crystallogr., 30B. 122 (1974); C. A., 80, 88250s

(1974).
〔240〕 T. A. Zyubina, Ya. A. ugai. Prib. Ikh. Primen., 1968. 37; C. A., 72 72279 g (1970).
〔241〕 W. P. Allred (R. K. Willardson. H. L. Goering.ed)."Compound Semiconductors",Vol.1.P. 187. Reinhold Publ. Co., New York (1963).
〔242〕 W. P. Allred. R. T. Bate. *J*. Electrochem. Soc., 108, 258 (1961).
〔243〕 D. F. Edward. G. S. Hayne, *J*. Opt. Soc. Am., 49.414 (1959).
〔244〕 S. C. Liang (R. K. Willardson. H. L. Goering ed), "Compound Semiconductors". Vol. 1.p.227.Reinhold Publ, Co., New York (1963).
〔245〕 K.F. Hulme, *J*. Electronics, 6.397 (1959).
〔246〕 近藤正之，电化志，35，240 (1967)。
〔247〕 猪股吉三，三上护，井上善三郎，铃木弘茂，窯业协会志，76，135 (1968)。
〔248〕 猪股吉三，井上善三郎，三上护，铃木弘茂，窯业协会志 76，313 (1968)。
〔249〕 猪股吉三，井上善三郎，三上护，田中広吉，窯业协会志，79，83 (1971)。
〔250〕 濑高信雄，河鸠千寻，窯业协会志，76，154 (1968)。
〔251〕 小川和彦，坂东尚周，粉体，粉末冶金，6，160 (1959)。
〔252〕 R. Kieffer, F, Benesovsky, "Hartstoffe", S. 94, Springer Verlag KG., Wien (1963).
〔253〕 R. L. Bickerdike, G. Hughes, *J*. Less-Common Met., 1. 42 (1959).
〔254〕 A. Muenster. W. Ruppert. *Z*. Elektrochem., 57.564 (1953).
〔255〕 A. Muenster, K. Sagel. *Z*. Elektrochem., 57, 571 (1953).
〔256〕 A. Muenster. *Z*. Angew. Chem., 69.281 (1957).
〔257〕 R. Kieffer, H. Rassaerts, O. Schob, Monatsch. Chem., 96, 685 (1965).
〔258〕 B. Fetkenheuer, D. R. Pat., 571292 (1933).
〔259〕 C. P. Kempter, R. J. Fries, Analyt. Chem., 32, 570 (1960).
〔260〕 G. V. Samsonov, V. S. Neschpor, L. M. Chrenova, Hutnické Listy, 14, 484 (1959).
〔261〕 G. Brauer, W. D. Schnell, *J*. Less-Common Met., 3, 1 (1964).
〔262〕 K. Moers, *Z*. Anorg. Allg. Chem., 198, 243 (1931).
〔263〕 N. Schönberg, Acta Chem. Scand., 8.624 (1954).
〔264〕 G. V. Samsonov, V. S. Neschpor, L. M. Chrenova, Hutnické Listy. 14, 484 (1959).
〔265〕 R. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartstoffe", S. 132, Springer Verlag KG., Wien (1963).
〔266〕 R. Kieffer, F. Kölbl, Powder Met. Bull, 4,4 (1949).
〔267〕 H. H. Grayton, M. C. Gridly, Powder Met. Bull., 14, 78 (1971).
〔268〕 的场敏夫，中赖荣一，坂场昭男，粉体，粉末冶金，12 69 (1965)。
〔269〕 R. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartstoffe", S. 144, Springer Verlag KG., Wien (1963).
〔270〕 R. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartstoffe", S. 148, Springer Verlag KG., Wien (1963).
〔271〕 R. A. Paris, M. E. Clar, Chim. Ind., 99, 255 (1968).
〔272〕 R. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartsoffe", S. 162, Springer Verlag KG., Wien (1963).

〔273〕 原昭夫、三宅雅也，日本金属学会志，33，1323 (1969)。
〔274〕 D. T. Hurd, H. R. McEntee, P. H Brisbin, Ind Eng. Chem., 44, 2432 (1952).
〔275〕 R. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartstoffe", S. 191, Springer Verlag KG., Wien (1963).
〔276〕 J. Freel, K. Galwey, Nature. 208, 184 (1965).
〔277〕 W. Jellinghaus, Arch. Eisenhüttenw., 37, 181 (1966).
〔278〕 F. Wever. K. W. Mitt, Inst. Eisenforsch., 4, 72 (1922).
〔279〕 R. Ruer. Z. Anorg. Allg. Chem., 117, 251 (1921).
〔280〕 A. Lissner, Z. Anorg. Allg. Chem., 143, 1076 (1930).
〔281〕 W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, A. T. Little, J. Iron Steel Inst., 145, 143 (1942).
〔282〕 W. C. Leslie, R. M. Fisher. N. Sen, Acta Metal., 7, 632 (1959).
〔283〕 T. Shinjo, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura, N. Shikazono, J. Phys. Soc. Jpn., 19, 1252 (1964).
〔284〕 R. Klement, E. Köddermann-Gros, Z. Anorg. Chem., 254, 201 (1947); L. Ilosvay, N. Ilosva, Ber., 32, 2697 (1899); Brauer, "Präp. Anorg. Chem". 1.Aufl., S. 761.
〔285〕 J.. Eggert, Z. Elektrochem. 24, 150 (1918); Brauer, "Präp. Anorg, Chem". I.Aufl., S. 778.
〔286〕 A. Mathews, L. L. Watters. J. Am. Chem. Soc., 22, 108(1900); Brauer, "präp. Anorg Chem.", 1.Aufl., S. 789.

第一卷　化合物一览表

1. 单　　质

1.1 非 金 属

〔1〕 稀有气体 …… 1
〔2〕 氮 …… 4
〔3〕 氯 …… 7
〔4〕 溴 …… 8
〔5〕 碘 ……10
〔6〕 氧 ……13
〔7〕 臭氧 ……15
〔8〕 硫黄 ……17
〔9〕 硒 ……19
〔10〕 碲 ……21
〔11〕 氮 ……23
〔12〕 磷 ……25
〔13〕 砷 ……28
〔14〕 碳 ……32
〔15〕 硅 ……32
〔16〕 锗 ……34
〔17〕 硼 ……34
〔18〕 氢 ……38

1.2 金 属 I

〔19〕 锂 ……41
〔20〕 钠 ……43
〔21〕 钾 ……45
〔22〕 铷 ……45
〔23〕 铯 ……46
〔24〕 铍 ……47
〔25〕 镁 ……47
〔26〕 钙 ……50
〔27〕 锶 ……52
〔28〕 钡 ……53
〔29〕 铝 ……54
〔30〕 镓 ……55
〔31〕 铟 ……56
〔32〕 铊 ……57
〔33〕 锡 ……57
〔34〕 铅 ……59
〔35〕 锑 ……60
〔36〕 铋 ……61

1.3 金属 II

〔37〕 稀土元素 ……63
〔38〕 钛 ……73
〔39〕 锆 ……74
〔40〕 铪 ……76
〔41〕 钒 ……79
〔42〕 铌 ……80
〔43〕 钽 ……81
〔44〕 铬 ……82
〔45〕 钼 ……84
〔46〕 钨 ……85
〔47〕 锰 ……87

〔48〕 铼 ……88
〔49〕 铁 ……89
〔50〕 钴 ……90
〔51〕 镍 ……91
〔52〕 铂族金属 ……92
〔53〕 铜 ……94
〔54〕 银 ……96
〔55〕 金 ……97
〔56〕 锌 ……98
〔57〕 镉 ……99
〔58〕 汞 …… 101
〔59〕 钍 …… 103
〔60〕 铀 …… 106
〔61〕 钚及超铀元素 …… 109

2. 非金属化合物

2.1 氢的化合物

〔62〕 氟化氢 …… 118
〔63〕 氯化氢 …… 120
〔64〕 溴化氢 …… 121
〔65〕 碘化氢 …… 122
〔66〕 氰化氢 …… 124
〔67〕 硫氰化氢 …… 125
〔68〕 水 …… 127
〔69〕 过氧化氢 …… 127
〔70〕 硫化氢 …… 128
〔71〕 多硫化氢 …… 130
〔72〕 硒化氢 …… 133
〔73〕 氨 …… 135
〔74〕 肼 …… 135
〔75〕 氯胺 …… 136
〔76〕 硝胺 …… 136
〔77〕 羟胺 …… 137
〔78〕 膦 …… 138
〔79〕 胂 …… 142
〔80〕 甲硅烷 …… 143
〔81〕 甲锗烷 …… 145
〔82〕 乙硼烷 …… 147

2.2 卤族化合物

〔83〕 一氟化氯 …… 149
〔84〕 三氟化氯 …… 149
〔85〕 三氟化溴 …… 150
〔86〕 二氟化氧 …… 151
〔87〕 二氟化二氧 …… 152
〔88〕 六氟化硫 …… 153
〔89〕 二氯化二硫 …… 154
〔90〕 二氯化硫 …… 155
〔91〕 三氟化氮 …… 156
〔92〕 三氯化氮 …… 157
〔93〕 三碘化氮 …… 158
〔94〕 三氟化磷 …… 158
〔95〕 五氟化磷 …… 159
〔96〕 一氟二氯化磷 …… 160
〔97〕 三氟二氯化磷 …… 160
〔98〕 六氟磷酸四氯（化）鏻 … 161
〔99〕 三氯化磷 …… 161
〔100〕 五氯化磷 …… 162
〔101〕 三溴化磷 …… 163
〔102〕 五溴化磷 …… 164
〔103〕 三碘化磷 …… 165
〔104〕 四碘化二磷 …… 165
〔105〕 三氟化砷 …… 167
〔106〕 五氟化砷 …… 168
〔107〕 三氯化砷 …… 168

〔108〕 三溴化砷 …… 170
〔109〕 四碘化二砷 …… 171
〔110〕 三碘化砷 …… 171
〔111〕 四氟化碳 …… 172
〔112〕 聚（氟化碳） …… 172
〔113〕 一氟三氯甲烷 …… 174
〔114〕 四氯化碳 …… 174
〔115〕 四氟化硅 …… 175
〔116〕 四氯化硅 …… 177
〔117〕 硅的高级氯化物 …… 177
〔118〕 三氯甲硅烷 …… 179
〔119〕 四溴化硅 …… 180
〔120〕 三溴甲硅烷 …… 180
〔121〕 四碘化硅 …… 181
〔122〕 二氯化锗 …… 182
〔123〕 四氯化锗 …… 182
〔124〕 二碘化锗 …… 183
〔125〕 四碘化锗 …… 184
〔126〕 三氟化硼 …… 185
〔127〕 三氯化硼 …… 185
〔128〕 三溴化硼 …… 187
〔129〕 高氯酰氟 …… 189
〔130〕 亚硫酰二氯 …… 189
〔131〕 硫酰二氯 …… 190
〔132〕 亚硒酰二氯 …… 190
〔133〕 亚硝酰氯 …… 191
〔134〕 硝酰氯 …… 192
〔135〕 亚硝酰溴 …… 192
〔136〕 磷酰三氟 …… 193
〔137〕 磷酰三氯 …… 193
〔138〕 四氯三氧化二磷 …… 194
〔139〕 磷酰三溴 …… 195
〔140〕 碳酰二氯 …… 195
〔141〕 硫代磷酰三氯 …… 196
〔142〕 硫代磷酰三溴 …… 197
〔143〕 二氟氮化磷三聚物及四聚物 …… 198
〔144〕 二氯氮化磷三聚物及四聚物 …… 199
〔145〕 二溴氮化磷三聚物、四聚物 …… 201
〔146〕 氰 …… 202
〔147〕 氯化氰 …… 203
〔148〕 溴化氰 …… 205
〔149〕 叠氮化氯 …… 206

2.3 硫化物

〔150〕 二硫化碲 …… 206
〔151〕 四硫化四氮 …… 207
〔152〕 三硫化四磷 …… 208
〔153〕 五硫化四磷 …… 209
〔154〕 七硫化四磷 …… 209
〔155〕 五硫化二磷 …… 210
〔156〕 三硫化二砷 …… 211
〔157〕 四硫化四砷 …… 212
〔158〕 五硫化二砷 …… 213
〔159〕 二硫化碳 …… 213
〔160〕 二硫化硅 …… 214
〔161〕 一硫化锗 …… 215
〔162〕 二硫化锗 …… 216
〔163〕 氧硫化碳 …… 217

2.4 硼的化合物

〔164〕 三聚硼吖嗪 …… 218
〔165〕 2,4,6-三氯三聚硼吖嗪 …… 219
〔166〕 磷酸硼 …… 220

2.5 稀有气体化合物

〔167〕二氟化氪 …… 221
〔168〕二氟化氙 …… 221
〔169〕四氟化氙 …… 222
〔170〕四氟氧化氙 …… 223
〔171〕四氧化氙 …… 224
〔172〕八氟氙（Ⅵ）酸铯 …… 225

3. 氧 化 物

3.1 非金属氧化物

〔173〕一氧化二氯 …… 234
〔174〕二氧化氯 …… 235
〔175〕六氧化二氯 …… 236
〔176〕七氧化二氯 …… 237
〔177〕二氧化硫 …… 238
〔178〕三氧化硫 …… 239
〔179〕二氧化硒 …… 240
〔180〕二氧化碲 …… 241
〔181〕三氧化碲 …… 242
〔182〕一氧化二氮 …… 243
〔183〕一氧化氮 …… 243
〔184〕三氧化二氮 …… 244
〔185〕二氧化氮，四氧化二氮 … 244
〔186〕五氧化二氮 …… 246
〔187〕五氧化二磷 …… 247
〔188〕三氧化二砷 …… 247
〔189〕五氧化二砷 …… 249
〔190〕一氧化碳 …… 250
〔191〕二氧化碳 …… 251
〔192〕二氧化三碳 …… 253
〔193〕一氧化硅 …… 254
〔194〕二氧化硅 …… 255
〔195〕一氧化锗 …… 256
〔196〕二氧化锗 …… 256
〔197〕三氧化二硼 …… 257

3.2 金属的氧化物 I

〔198〕氧化锂 …… 258
〔199〕过氧化锂 …… 259
〔200〕氧化钠 …… 260
〔201〕过氧化钠 …… 261
〔202〕超氧化钠 …… 262
〔203〕氧化钾 …… 262
〔204〕超氧化钾 …… 263
〔205〕氧化铍 …… 264
〔206〕氧化镁 …… 264
〔207〕氧化钙 …… 265
〔208〕过氧化钙 …… 265
〔209〕氧化锶 …… 266
〔210〕过氧化锶 …… 266
〔211〕氧化钡 …… 266
〔212〕过氧化钡 …… 267
〔213〕三氧化二铝 …… 267
〔214〕氢氧化铝 …… 269
〔215〕三氧化二镓 …… 270
〔216〕氢氧化镓 …… 270
〔217〕三氧化二铟 …… 271
〔218〕氢氧化铟 …… 272
〔219〕氧化亚铊 …… 272
〔220〕氢氧化亚铊 …… 273
〔221〕三氧化二铊 …… 273
〔222〕氢氧化铊 …… 274
〔223〕氧化亚锡 …… 274
〔224〕二氧化锡 …… 275
〔225〕氧化铅 …… 276
〔226〕氢氧化铅 …… 277

〔227〕 二氧铅化 …… 277
〔228〕 四氧化三铅 …… 278
〔229〕 三氧化二锑 …… 279
〔230〕 四氧化二锑 …… 280
〔231〕 五氧化二锑 …… 280
〔232〕 三氧化二铋 …… 281

3.3 金属的氧化物Ⅱ

〔233〕 稀土元素氧化物
（氧化值为Ⅲ的氧化物）…282
〔234〕 稀土元素氧化物
（氧化值为Ⅳ的氧化物）…283
〔235〕 稀土元素氧化物
（氧化值为Ⅱ的氧化物）…284
〔236〕 一氧化钛 …… 286
〔237〕 三氧化二钛 …… 286
〔238〕 氧化钛 …… 287
〔239〕 二氧化钛 …… 287
〔240〕 过氧化钛 …… 288
〔241〕 二氧化锆 …… 288
〔242〕 一氧化钒 …… 289
〔243〕 三氧化二钒 …… 289
〔244〕 氢氧化钒 …… 289
〔245〕 二氧化钒 …… 290
〔246〕 氧化钒 …… 290
〔247〕 十三氧化六钒 …… 291
〔248〕 七氧化三钒 …… 291
〔249〕 五氧化二钒 …… 292
〔250〕 九氧化四钒 …… 293
〔251〕 一氧化铌 …… 293
〔252〕 二氧化铌 …… 294
〔253〕 五氧化二铌 …… 294
〔254〕 五氧化二钽 …… 294
〔255〕 三氧化二铬 …… 294
〔256〕 二氧化铬 …… 295
〔257〕 五氧化二铬 …… 295
〔258〕 三氧化铬 …… 295
〔259〕 二氧化钼 …… 296
〔260〕 三氧化钼 …… 296
〔261〕 二氧化钨 …… 297
〔262〕 三氧化钨 …… 298
〔263〕 一氧化锰 …… 298
〔264〕 氢氧化锰 …… 299
〔265〕 三氧化二锰 …… 299
〔266〕 氧化氢氧化锰 …… 300
〔267〕 四氧化三锰 …… 301
〔268〕 二氧化锰 …… 301
〔269〕 七氧化二锰 …… 302
〔270〕 七氧化二铼 …… 303
〔271〕 氧化亚铁 …… 304
〔272〕 氢氧化亚铁 …… 306
〔273〕 三氧化二铁 …… 307
〔274〕 氧化氢氧化铁 …… 309
〔275〕 四氧化三铁 …… 313
〔276〕 氧化钴 …… 314
〔277〕 四氧化三钴 …… 315
〔278〕 氧化氢氧化钴 …… 316
〔279〕 氧化镍 …… 316
〔280〕 氢氧化镍 …… 317
〔281〕 二氧化钌 …… 318
〔282〕 四氧化钌 …… 318
〔283〕 三氧化二铑 …… 319
〔284〕 二氧化铑 …… 319
〔285〕 四氧化锇 …… 319
〔286〕 二氧化铂 …… 320
〔287〕 氧化亚铜 …… 321
〔288〕 氧化铜 …… 321

〔289〕氢氧化铜 …… 322
〔290〕氧化银 …… 323
〔291〕氧化高银 …… 323
〔292〕三氧化二金 …… 324
〔293〕氢氧化金 …… 324
〔294〕氧化锌 …… 324
〔295〕氢氧化锌 …… 325
〔296〕氧化镉 …… 326
〔297〕氢氧化镉 …… 327
〔298〕氧化汞 …… 327
3.4 金属的氧化物Ⅲ
〔299〕氧化钛钡 …… 328
〔300〕氧化钴铝 …… 328
〔301〕氧化镁铁 …… 329
〔302〕氧化钇铁 …… 330
〔303〕铁氧体 …… 330
〔304〕钠钨青铜 …… 332
〔305〕钾钨青铜 …… 335
〔306〕钾钠钨青铜 …… 336
〔307〕铜钨青铜，银钨青铜 …… 336
〔308〕稀土元素的钨青铜 …… 337
〔309〕钠钼青铜 …… 337
〔310〕钠钒青铜 …… 338
〔311〕钠铂青铜 …… 338

4. 酸 和 碱

4.1 含 氢 酸
〔312〕氢氟酸 …… 348
〔313〕盐酸 …… 349
〔314〕氢溴酸 …… 349
〔315〕氢碘酸 …… 350
〔316〕氢氰酸 …… 352
〔317〕叠氮酸 …… 352
〔318〕硫氰酸 …… 352
4.2 含 氯 酸
〔319〕次氯酸 …… 353
〔320〕亚氯酸 …… 353
〔321〕氯酸 …… 354
〔322〕高氯酸 …… 354
〔323〕次溴酸 …… 355
〔324〕溴酸 …… 356
〔325〕高溴酸 …… 356
〔326〕碘酸 …… 358
〔327〕原高碘酸 …… 359
〔328〕亚硫酸 …… 359
〔329〕硫烷一磺酸 …… 360
〔330〕硫酸 …… 361
〔331〕过一硫酸 …… 361
〔332〕过二硫酸 …… 362
〔333〕连二硫酸 …… 362
〔334〕连三硫酸 …… 363
〔335〕连四硫酸 …… 363
〔336〕连五硫酸 …… 364
〔337〕连六硫酸 …… 364
〔338〕连七硫酸 …… 364
〔339〕氟代硫酸 …… 365
〔340〕氯代硫酸 …… 365
〔341〕氨基磺酸 …… 366
〔342〕硫酰二胺 …… 367
〔343〕亚硒酸 …… 367
〔344〕硒酸 …… 368
〔345〕原碲酸 …… 369
〔346〕硝酸 …… 370
〔347〕次膦酸 …… 370

〔348〕 膦酸 …… 371
〔349〕 聚偏磷酸 …… 372
〔350〕 连二磷酸 …… 373
〔351〕 磷酸 …… 374
〔352〕 二磷酸 …… 375
〔353〕 一硫代磷酸 …… 376
〔354〕 氨基磷酸 …… 377
〔355〕 二氨基磷酸 …… 378
〔356〕 三氨基磷酸 …… 380
〔357〕 四氨基焦磷酸 …… 381
〔358〕 三氨基硫代磷酸 …… 381
〔359〕 亚砷酸 …… 382
〔360〕 砷酸 …… 382
〔361〕 甲酸 …… 383
〔362〕 乙酸 …… 384
〔363〕 草酸 …… 384
〔364〕 氰酸、异氰酸 …… 384
〔365〕 氨基氰 …… 385
〔366〕 硼酸 …… 386

4.3 碱

〔367〕 氢氧化锂 …… 387
〔368〕 氢氧化钠 …… 388
〔369〕 氢氧化钾 …… 389
〔370〕 氨水 …… 389
〔371〕 氢氧化镁 …… 390
〔372〕 氢氧化钙 …… 391
〔373〕 氢氧化锶 …… 392
〔374〕 氢氧化钡 …… 392
〔375〕 氨基锂 …… 393
〔376〕 氨基钠 …… 393

5. 金属化合物 I

5.1 氢 化 物

〔377〕 氢化锂 …… 398
〔378〕 氢化钠 …… 398
〔379〕 氢化钙 …… 401
〔380〕 氢化铝 …… 403
〔381〕 甲锡烷 …… 404
〔382〕 胂 …… 406
〔383〕 膦 …… 406
〔384〕 氢化锌 …… 407

5.2 硫 化 物

〔385〕 硫化钠 …… 407
〔386〕 硫氢化钠 …… 408
〔387〕 硫化钾 …… 409
〔388〕 多硫化钾 …… 410
〔389〕 硫化铵 …… 412
〔390〕 硫氢化铵 …… 412
〔391〕 五硫化铵 …… 413
〔392〕 硫化镁 …… 413
〔393〕 硫化钙 …… 414
〔394〕 硫化钡 …… 414
〔395〕 硫化铝 …… 415
〔396〕 三硫化二镓 …… 415
〔397〕 三硫化二铟 …… 416
〔398〕 硫化亚铊 …… 416
〔399〕 三硫化二铊 …… 417
〔400〕 硫化亚锡 …… 417
〔401〕 二硫化锡 …… 418
〔402〕 硫化铅 …… 419
〔403〕 三硫化二锑 …… 419
〔404〕 五硫化二锑 …… 420
〔405〕 硫化钛 …… 420
〔406〕 硫化钒 …… 422

〔407〕 二硫化钽 …… 424
〔408〕 硫化铬 …… 424
〔409〕 硫化铪 …… 426
〔410〕 硫化锰 …… 427
〔411〕 硫化铼 …… 428
〔412〕 硫化亚铁 …… 429
〔413〕 硫化钴 …… 430
〔414〕 硫化镍 …… 432
〔415〕 硫化铜 …… 433
〔416〕 硫化金 …… 434
〔417〕 硫化锌 …… 435
〔418〕 硫化镉 …… 435
〔419〕 硫化汞 …… 436

5.3 氮 化 物

〔420〕 氮化锂 …… 437
〔421〕 氮化铍 …… 438
〔422〕 氮化镁 …… 438
〔423〕 氮化钙 …… 439
〔424〕 氮化硼 …… 439
〔425〕 氮化铝 …… 440
〔426〕 氮化镧 …… 441
〔427〕 氮化钛 …… 441
〔428〕 氮化锆 …… 442
〔429〕 氮化铬 …… 442
〔430〕 氮化铪 …… 443
〔431〕 氮化铁 …… 444
〔432〕 氮化钴 …… 445
〔433〕 氮化镍 …… 446
〔434〕 氮化亚铜 …… 447
〔435〕 氮化银 …… 447

5.4 磷 化 物

〔436〕 磷化镁 …… 448
〔437〕 磷化钙 …… 450
〔438〕 磷化铝 …… 450
〔439〕 磷化镓 …… 451
〔440〕 磷化铟 …… 452
〔441〕 磷化钛 …… 453
〔442〕 磷化锆 …… 453
〔443〕 磷化钒 …… 454
〔444〕 磷化铌 …… 455
〔445〕 磷化钽 …… 455
〔446〕 磷化铬 …… 456
〔447〕 磷化锰 …… 457
〔448〕 磷化铁 …… 458
〔449〕 磷化钴 …… 460
〔450〕 磷化镍 …… 460
〔451〕 磷化铜 …… 461
〔452〕 磷化锌 …… 463
〔453〕 磷化镉 …… 463

5.5 砷化物和锑化物

〔454〕 砷化镓 …… 464
〔455〕 砷化铟 …… 465
〔456〕 砷化硅 …… 465
〔457〕 砷化锌 …… 467
〔458〕 锑化镓 …… 468
〔459〕 锑化铟 …… 468

5.6 碳化物

〔460〕 碳化硅 …… 468
〔461〕 碳化钛 …… 470
〔462〕 碳化锆 …… 471
〔463〕 碳化钒 …… 472
〔464〕 碳化铌 …… 473
〔465〕 碳化钽 …… 474
〔466〕 碳化铬 …… 775
〔467〕 碳化钼 …… 476
〔468〕 碳化钨 …… 477
〔469〕 碳化铁 …… 478
〔470〕 乙炔亚铜 …… 479
〔471〕 乙炔银 …… 479
〔472〕 乙炔亚金 …… 479

索 引 说 明

一、中文索引

1. 中文索引以中文名称的第一个字的笔画分类。笔画按从少到多的顺序排列。
2. 笔画数目相同时，按笔顺：横“—”、竖“丨”、撇“丿”、点“，”、折“㇆”的顺序排列。
3. 第一个字相同时，第二个字仍按照笔画和笔顺的顺序排列。其余类推。
4. 在每个中文名称之后，列出化合物的分子式。一个化合物有两个以上分子式时，并列在一起。

例　四氧化二锑　Sb_2O_4

$Sb^{\text{Ⅲ}}Sb^{\text{Ⅴ}}O_4$

二、分子式索引

1. 分子式索引以分子式中第一个元素的符号分类。元素符号按英文字母顺序排列。
2. 分子式中元素相同、而数目不同时，按第一个元素数目从少到多的顺序排列。数字在前，文字在后。

例1　AgO

Ag_2O

例2　Si_6Cl_{14}

Si_nCl_{2n+2}

3. 第一个元素数目相同时，按第二个元素数目顺序排列。其余类推。

例　AsF_3

AsF_5

4. 在每个分子式后，列出化合物的中文名称。一个化合物有两

个以上中文名称时，并列在一起。

例　HBr　溴化氢　氢溴酸

三、索引中数字并非页码，而是一览表中化合物序号

中　文　索　引

一　画

〔一〕

一氟二氯化磷　PCl_2F　(96)
一氟三氯甲烷　CCl_3F　(113)
一氟化氯　ClF　(83)
一氧化二氯　Cl_2O　(173)
一氧化二氮　N_2O　(182)
一氧化钒　VO　(242)
一氧化钛　TiO　(236)
一氧化铌　NbO　(251)
一氧化硅　SiO　(193)
一氧化氮　NO　(183)
一氧化锗　GeO　(195)
一氧化锰　MnO　(263)
一氧化碳　CO　(190)
一硫化二钛　Ti_2S　(405-a)
一硫化三钒　V_3S　(406-a)
一硫化锗　GeS　(161)
一硫化镍　NiS　(414-c)
一硫代磷酸　H_3PO_3S　(353)
一氮化二钴　Co_2N　(432-a)
一氮化二铁　Fe_2N　(431-a)
一氮化二钼　Mo_2N　(430)
一氮化二铬　Cr_2N　(429-b)
一氮化三钴　Co_3N　(432-c)
一氮化三镍　Ni_3N　(433)
一氮化四铁　Fe_4N　(431-b)
一磷化二钴　Co_2P　(449)
一磷化二铁　Fe_2P　(448)
一磷化二锰　Mn_2P　(447)
一磷化二镍　Ni_2P　(450)
一磷化三铁　Fe_3P　(448)
一磷化三铜　Cu_3P　(451)
一磷化三铬　Cr_3P　(446)
一磷化三镍　Ni_3P　(450)

〔一〕

乙炔亚金　Au_2C_2　(472)
乙炔亚铜　Cu_2C_2　(470)
乙炔银　Ag_2C_2　(471)
乙硼烷　B_2H_6　(82)
乙锗烷　Ge_2H_6　(81)
乙酸　CH_3COOH　(362)

二　画

〔一〕

二氟化二氧　O_2F_2　(87)
二氟化氙　XeF_2　(168)
二氟化氧　OF_2　(86)
二氟化氪　KrF_2　(167)
二氟氮化磷三聚物　$(PNF_2)_3$　(143)
二氟氮化磷四聚物　$(PNF_2)_4$　(143)
二砷化三锌　Zn_3As_2　(457)
二砷化锌　$ZnAs_2$　(457)
二氧化三碳　C_3O_2　(192)
二氧化钌　RuO_2　(281)
二氧化钒　VO_2　(245)
二氧化钛　TiO_2　(239)

二氧化钨	WO_2	(281)	二硫化锰	MnS_2	(410-b)
二氧化钼	MoO_2	(259)	二硫化锗	GeS_2	(162)
二氧化铂	PtO_2	(286)	二硫化锡	SnS_2	(401)
二氧化铅	PbO_2	(227)	二硫化碳	CS_2	(159)
二氧化铌	NbO_2	(252)	二硫化碲	TeS_2	(150)
二氧化铈	CeO_2	(234)	二硫化镉	CdS_2	(418-b)
二氧化硅	SiO_2	(194)	二硫化镍	NiS_2	(414)
二氧化硒	SeO_2	(179)	二氮化三镍	Ni_3N_2	(433)
二氧化铑	RhO_2	(284)	二氯化二硫	S_2Cl_2	(89)
二氧化铬	CrO_2	(256)	二氯化硫	SCl_2	(90)
二氧化硫	SO_2	(177)	二氯化锗	$GeCl_2$	(122)
二氧化铽	TbO_2	(234)	二氯氮化磷三聚物	$(PNCl_2)_3$	(144)
二氧化锆	ZrO_2	(241)	二氯氮化磷四聚物	$(PNCl_2)_4$	(144)
二氧化锑	SbO_2	(230)	二碘化锗	GeI_2	(124)
二氧化氮	NO_2	(185)	二溴氮化磷三聚物	$(PNBr_2)_3$	(145)
二氧化氯	ClO_2	(174)	二溴氮化磷四聚物	$(PNBr_2)_4$	(145)
二氧化锡	SnO_2	(224)	二磷化一铁	FeP_2	(448)
二氧化锗	GeO_2	(196)	二磷化一铜	CuP_2	(451)
二氧化锰	MnO_2	(268)	二磷化一镍	NiP_2	(450)
二氧化碳	CO_2	(191)	二磷化三钙	Ca_3P_2	(437)
二氧化碲	TeO_2	(180)	二磷化三锌	Zn_3P_2	(452-a)
二氧化镨	PrO_2	(234)	二磷化三镉	Cd_3P_2	(453-a)
二氨基磷酸	$HPO_2(NH_2)_2$	(355)	二磷化五镍	Ni_5P_2	(450)
二硫化一铜	CuS_2	(415-c)	二磷化四氢	P_2H_4	(78)
二硫化三镍	Ni_3S_2	(414)	二磷化钒	VP_2	(443)
二硫化钛	TiS_2	405-6--(iii)	二磷化钽	TaP_2	(445)
二硫化氢	H_2S_2	(71-b)	二磷化铌	NbP_2	(444)
二硫化钴	CoS_2	(413-d)	二磷化锆	ZrP_2	(442)
二硫化钽	TaS_2	(407)	二磷化锌	ZnP_2	(452-b)
二硫化钼	MoS_2	(409-b)	二磷化镉	CdP_2	(453-b)
二硫化钾	K_2S_2	(388-a)	二磷酸	$H_4P_2O_7$	(352)
二硫化铁	FeS_2	(412-d)	十一氧化六镨	Pr_6O_{11}	(233)
二硫化硅	SiS_2	(160)	十二氯戊硅烷	Si_5Cl_{12}	(117)
二硫化铼	ReS_2	(411-b)	十三氧化六钒	V_6O_{13}	(247)
二硫化锌	ZnS_2	(417-b)	十四氯己硅烷	Si_6Cl_{14}	(117)

七氧化二氯 Cl_2O_7 (176)
七氧化二铼 Re_2O_7 (270)
七氧化二锰 Mn_2O_7 (269)
七氧化三钒 V_3O_7 (248)
七氧化四铽 Tb_4O_7 (233)
七硫化二铼 Re_2S_7 (411-c)
七硫化四磷 P_4S_7 (154)
七硫化氢 H_2S_7 (71)

〔ノ〕

八氟氙(Vl)酸铯 Cs_2XeF_8 (172)
八硫化七铬 Cr_7S_8 (408-b)
八硫化九钴 Co_9S_8 (413-a)
八硫化五钒 V_5S_8 (606-e)
八硫化氢 H_2S_8 (71)
九氧化四钒 V_4O_9 (250)

三　画

〔一〕

三氟二氯化磷 PCl_2F_3 (97)
三氟化砷 AsF_3 (105)
三氟化氮 NF_3 (91)
三氟化氯 ClF_3 (84)
三氟化溴 BrF_3 (85)
三氟化硼 BF_3 (126)
三氟化磷 PF_3 (94)
三氧化二金 Au_2O_3 (292)
三氧化二钒 V_2O_3 (243)
三氧化二钛 Ti_2O_3 (247)
三氧化二砷 As_2O_3 (188)
三氧化二铁 Fe_2O_3 (273)
三氧化二铈 Ce_2O_3 (233)
三氧化二铊 Tl_2O_3 (221)
三氧化二铋 Bi_2O_3 (232)
三氧化二铑 Rh_2O_3 (283)
三氧化二铝 Al_2O_3 (213)
三氧化二铟 In_2O_3 (217)
三氧化二铬 Cr_2O_3 (255)
三氧化二锑 Sb_2O_3 (229)
三氧化二氮 N_2O_3 (184)
三氧化二硼 B_2O_3 (197)
三氧化二锰 Mn_2O_3 (265)
三氧化二镓 Ga_2O_3 (215)
三氧化二镨 Pr_2O_3 (233)
三氧化二镧 La_2O_3 (233)
三氧化钨 WO_3 (262)
三氧化钼 MoO_3 (260)
三氧化铬 CrO_3 (258)
三氧化硫 SO_3 (178)
三氧化碲 TeO_3 (181)
三氨基硫代磷酸 $PS(NH_2)_3$ (358)
三氨基磷酸 $PO(NH_2)_3$ (356)
三硫化二金 Au_2S_3 (416-C)
三硫化二钛 Ti_2S_3 405-6-(ii)
三硫化二砷 As_2S_3 (156)
三硫化二钼 Mo_2S_3 (409-a)
三硫化二铁 Fe_2S_3 (412-c)
三硫化二铊 Tl_2S_3 (399)
三硫化二铟 In_2S_3 (397)
三硫化二锑 Sb_2S_3 (403)
三硫化二镓 Ga_2S_3 (396)
三硫化四磷 P_4S_3 (152)
三硫化钛 TiS_3 (405-c)
三硫化氢 H_2S_3 (71-b)
三硫化钼 MoS_3 (409-c)
三硫化钾 K_2S_3 (388-b)
三氯三聚硼吖嗪 $B_3Cl_3N_3H_3$ (165)
三氯化砷 $AsCl_3$ (107)
三氯化氮 NCl_3 (92)
三氯化硼 BCl_3 (127)
三氯化磷 PCl_3 (99)

三氯甲硅烷 $SiHCl_3$ (118)
三溴化砷 $AsBr_3$ (108)
三溴化硼 BBr_3 (128)
三溴化磷 PBr_3 (101)
三溴甲硅烷 $SiHBr_3$ (120)
三碘化砷 AsI_3 (110)
三碘化氮 NI_3 (93)
三碘化磷 PI_3 (103)
三聚硼叶嗪 $B_3N_3H_6$ (164)
三磷化一钴 CoP_3 (449)
三磷化一镍 NiP_3 (450)
三磷化三氢 P_3H_3 (78)
三磷化五氢 P_3H_5 (78)

四 画

〔一〕

五氟化砷 AsF_5 (106)
五氟化磷 PF_5 (95)
五氧化二钒 V_2O_5 (249)
五氧化二砷 As_2O_5 (189)
五氧化二钽 Ta_2O_5 (254)
五氧化二铌 Nb_2O_5 (253)
五氧化二铬 Cr_2O_5 (257)
五氧化二锑 Sb_2O_5 (231)
五氧化二氮 N_2O_5 (186)
五氧化二磷 P_2O_5 (187)
五硫化二砷 As_2S_5 (158)
五硫化二锑 Sb_2S_5 (404)
五硫化二磷 P_2S_5 (155)
五硫化四钒 V_4S_5 (406-b)
五硫化四磷 P_4S_5 (153)
五硫化氢 H_2S_5 (71)
五硫化钾 K_2S_5 (388-d)
五硫化铵 $(NH_4)_2S_5$ (391)
五氯化磷 PCl_5 (100)
五溴化磷 PBr_5 (102)
五磷化二镍 Ni_2P_5 (450)
五磷化六镍 Ni_6P_5 (450)

〔丨〕

水 H_2O (68)

〔丶〕

六氟化硫 SF_6 (88)
六氟磷酸四氯化鏻 $[PCl_4][PF_6]$ (98)
六氧化二氯 Cl_2O_6 (175)
六硫化七镍 Ni_7S_6 (414)
六硫化五铬 Cr_5S_6 (408-c)
六硫化氢 H_2S_6 (71)
六硫化钾 K_2S_6 (388-e)
六氯乙硅烷 Si_2Cl_6 (117)
六氯络钌酸铵 $(NH_4)_2[RuCl_6]$ (281)

五 画

〔一〕

丙锗烷 Ge_3H_8 (81)

〔丨〕

甲硅烷 SiH_4 (80)
甲锗烷 GeH_4 (81)
甲锡烷 SnH_4 (381)
甲酸 HCOOH (361)
四氟化氙 XeF_4 (169)
四氟化硅 SiF_4 (115)
四氟化碳 CF_4 (111)
四氟氧化氙 XeF_4O (170)
四氧化二锑 Sb_2O_4 (230)
$Sb^{III}Sb^{V}O_4$ (230)
四氧化二氮 N_2O_4 (185)
四氧化三钴 Co_3O_4 (277)
四氧化三铁 Fe_3O_4 (275)
四氧化三铅 Pb_3O_4 (228)

四氧化三锰 Mn_3O_4 (267)
四氧化氙 XeO_4 (171)
四氧化钌 RuO_4 (282)
四氧化锇 OsO_4 (285)
四氨基焦磷酸 $P_2O_3(NH_2)_4$ (357)
四硫化三钒 V_3S_4 (406-d)
四硫化三钴 Co_3S_4 (413-c)
四硫化三铁 Fe_3S_4 (412-b)
四硫化三铬 Cr_3S_4 (408-d)
四硫化四砷 As_4S_4 (157)
四硫化四氮 N_4S_4 (151)
四硫化钒 VS_4 (406-f)
四硫化氢 H_2S_4 (71-c)
四硫化钾 K_2S_4 (388-c)
四氯三氧化二磷 $P_2Cl_4O_3$ (138)
四氯化硅 $SiCl_4$ (116)
四氯化锗 $GeCl_4$ (123)
四氯化碳 CCl_4 (114)
四碘化二砷 As_2I_4 (109)
四碘化二磷 P_2I_4 (104)
四碘化硅 SiI_4 (121)
四碘化锗 GeI_4 (125)
四溴化硅 $SiBr_4$ (119)
四磷化五镍 Ni_5P_4 (450)
四磷化六氢 P_4H_6 (78)
四磷化镉 CdP_4 (453-c)

六 画

〔一〕

亚砷酸 H_3AsO_3 (359)
亚硒酰二氯 $SeOCl_2$ (132)
亚硒酸 H_2SeO_3 (343)
亚硝酰氯 $NOCl$ (133)
亚硝酰溴 $NOBr$ (135)
亚硫酰二氯 $SOCl_2$ (130)
亚硫酸 H_2SO_3 (328)
亚氯酸 H_2ClO_2 (320)
过一硫酸 H_2SO_5 (331)
过二硫酸 $H_2S_2O_8$ (332)
过氧化钙 CaO_2 (208)
过氧化钛 TiO_3 (240)
过氧化钠 Na_2O_2 (201)
过氧化钡 BaO_2 (212)
过氧化氢 H_2O_2 (69)
过氧化锂 Li_2O_2 (199)
过氧化锶 SrO_2 (210)

〔ノ〕

钆 Gd (37)
钇 Y (37)
氖 Ne (1)
多氟化碳 $(CF)_n$ (112)
多硫化氢 H_2S_x (71)
多硫化钾 K_2S_x (388)

〔、〕

次氯酸 HClO (319)
次溴酸 HBrO (323)
次膦酸 HPH_2O_2 (347)

〔一〕

异氰酸 HNCO (364)

七 画

〔一〕

汞 Hg (58)
连二硫酸 $H_2S_2O_6$ (333)
连二磷酸 $H_4P_2O_6$ (350)
连七硫酸 $H_2S_7O_6$ (338)
连三硫酸 $H_2S_3O_6$ (334)
连五硫酸 $H_2S_5O_6$ (336)
连六硫酸 $H_2S_6O_6$ (337)
连四硫酸 $H_2S_4O_6$ (335)

〔ノ〕

钌	Ru	(52)
氙	Xe	(1)

八　画

〔ノ〕

肼	N_2H_4	(34)
钍	Th	(59)
钐	Sm	(37)
钒	V	(41)
钕	Nd	(37)
金	Au	(55)

九　画

〔一〕

草酸	$H_2C_2O_4$	(363)

〔ノ〕

胂	AsH_3	(79)
铋	BiH_3	(383)
钙	Ca	(26)
钚	Pu	(61)
钛	Ti	(38)
钠	Na	(20)
钠钒青铜	$Na_xV_2O_5$	(310)
钠钨青铜	Na_xWO_3	(304)
钠钼青铜	Na_xMoO_3	(309)
钠铂青铜	$Na_xPt_3O_4$	(311)
钡	Ba	(28)
钨	W	(46)
钪	Sc	(37)
钬	Ho	(37)
钯	Pd	(52)
氟	F_2	(2)
氟化氢	HF	(62)
氟代硫酸	HsO_3F	(339)
氢	H_2	(18)
氢化钙	CaH_2	(379)
氢化钠	NaH	(378)
氢化铝	AlH_3	(380)
氢化锂	LiH	(377)
氢化锌	ZnH_2	(384)
氢氧化亚铊	TlOH	(220)
氢氧化亚铁	$Fe(OH)_2$	(272)
氢氧化金	$Au(OH)_3$	(293)
氢氧化钒	$V(OH)_3$	(244)
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	(372)
氢氧化钠	NaOH	(368)
氢氧化钡	$Ba(OH)_2$	(374)
氢氧化钾	KOH	(369)
氢氧化铅	$Pb(OH)_2$	(226)
氢氧化铊	$Tl(OH)_3$	(222)
氢氧化铝	$Al(OH)_3$	(214)
氢氧化铜	$Cu(OH)_2$	(289)
氢氧化铟	$In(OH)_3$	(218)
氢氧化锂	LiOH	(367)
氢氧化锌	$Zn(OH)_2$	(295)
氢氧化锰	$Mn(OH)_2$	(264)
氢氧化锶	$Sr(OH)_2$	(373)
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	(371)
氢氧化镉	$Cd(OH)_2$	(297)
氢氧化镓	$Ga(OH)_3$	(216)
氢氧化镍	$Ni(OH)_2$	(280)
氢氟酸	HF	(312)
氢氰酸	HCN	(316)
氢溴酸	HBr	(314)
氢碘酸	HI	(315)

十　画

〔一〕

盐酸	HCl	(313)
砷	As	(13)
砷化铟	InAs	(455)
砷化硅	SiAs	(456)
砷化镓	GaAs	(454)
砷酸	H_3AsO_4	(360)
原碲酸	H_6TeO_6	(345)
原高碘酸	H_5IO_6	(327)

〔丿〕

钴	Co	(50)
钷	Pm	(37)
钽	Ta	(43)
钼	Mo	(45)
钾	K	(21)
钾钠钨青铜	$K_xNa_yWO_3$	(306)
钾钨青铜	K_xWO_3	(305)
铀	U	(60)
铁	Fe	(49)
铂	Pt	(52)
铅	Pb	(34)
铌	Nb	(42)
铈	Ce	(37)
铊	Tl	(32)
铋	Bi	(36)
铍	Be	(24)
氩	Ar	(1)
氦	He	(1)
氧	O_2	(6)
氧化亚铁	FeO	(271)
氧化亚铊	Tl_2O	(219)
氧化亚铜	Cu_2O	(287)
氧化亚锡	SnO	(223)
氧化汞	HgO	(298)
氧化钇铁	$Fe_5Y_3O_{12}$	(302)
氧化钒	V_nO_{2n-1}	(246)
氧化钙	CaO	(207)
氧化钛	Ti_nO_{2n-1}	(238)
氧化钛钡	$BaTiO_3$	(299)
氧化钠	Na_2O	(200)
氧化钡	BaO	(211)
氧化氢氧化钴	CoO(OH)	(278)
氧化氢氧化铁	FeO(OH)	(274)
氧化氢氧化铝	AlO(OH)	(214)
氧化氢氧化锰	MnO(OH)	(266)
氧化钴	CoO	(276)
氧化钴(Ⅳ)钴(Ⅱ)	Co_3O_4	(277)
氧化钴铝	Al_2CoO_4	(300)
氧化钾	K_2O	(203)
氧化铁(Ⅲ)铁(Ⅱ)	Fe_3O_4	(275)
氧化铅	PbO	(225)
氧化铍	BeO	(205)
氧化高银	AgO	(291)
氧化铕	EuO	(235)
氧化铜	CuO	(288)
氧化银	Ag_2O	(290)
氧化锂	Li_2O	(198)
氧化锌	ZnO	(294)
氧化锑(Ⅲ)锑(Ⅴ)	$Sb^{III}Sb^{V}O_4$	(230)
氧化锰(Ⅳ)	MnO_2	(268)
氧化锰(Ⅲ)锰(Ⅱ)	Mn_3O_4	(267)
氧化锶	SrO	(209)
氧化镁	MgO	(206)
氧化镁铁	Fe_2MgO_4	(301)
氧化镉	CdO	(296)
氧化镍	NiO	(279)
氧硫化碳	COS	(163)
氨	NH_3	(73)

氨基钠	$NaNH_2$	(376)
氨基锂	$LiNH_2$	(375)
氨基氰	$NCNH_2$	(365)
氨基磺酸	H_2NSO_3H	(341)
氨基磷酸	$H_2PO_3NH_2$	(354)
臭氧	O_3	(7)
〔、〕		
高氯酰氟	ClO_3F	(129)
高氯酸	$HClO_4$	(322)
高溴酸	$HBrO_4$	(325)

十一画

〔一〕

硒	Se	(9)
硒化氢	H_2Se	(72)
硒酸	H_2SeO_4	(344)
硅	Si	(15)
〔丿〕		
铒	Er	(37)
铑	Rh	(52)
铕	Eu	(37)
铝	Al	(29)
铜	Cu	(53)
铜钨青铜	Cu_xWO_3	(307)
铟	In	(31)
铥	Tm	(37)
铪	Hf	(40)
铬	Cr	(44)
铯	Cs	(23)
银	Ag	(54)
银钨青铜	Ag_xWO_3	(307)
铷	Rb	(22)
铱	Ir	(52)
氪	Kr	(1)
锑	SbH_3	(382)
羟胺	NH_2OH	(77)

十二画

〔一〕

超氧化钠	NaO_2	(202)
超氧化钾	KO_2	(204)
硝胺	NH_2NO_2	(76)
硝酰氯	NO_2Cl	(134)
硝酸	HNO_3	(346)
硫黄	S	(8)
硫化亚汞	Hg_2S	(419-a)
硫化亚金	Au_2S	(416-a)
硫化亚铁	FeS	(412-a)
硫化亚铊	Tl_2S	(398)
硫化亚铜	Cu_2S	(415-a)
硫化亚锡	SnS	(400)
硫化汞	HgS	(419-b)
硫化钒	VS	(406-c)
硫化金	AuS	(416-b)
硫化钙	CaS	(393)
硫化钛	TiS	405-b-(i)
硫化钠	Na_2S	(385)
硫化钡	BaS	(394)
硫化氢	H_2S	(70)
硫化钴	CoS	(413-b)
硫化钾	K_2S	(387)
硫化铅	PbS	(402)
硫化铝	Al_2S_3	(395)
硫化铜	CuS	(415-b)
硫化铬	CrS	(408-a)
硫化铵	$(NH_4)_2S$	(389)
硫化铼	ReS	(411-a)
硫化锌	ZnS	(417-a)
硫化锰	MnS	(410-a)

硫化镁	MgS	(392)
硫化镉	CdS	(418-a)
硫代锑酸钠	Na_3SbS_4	(404)
硫代磷酰三氯	$PSCl_3$	(141)
硫代磷酰三溴	$PSBr_3$	(142)
硫氢化钠	NaHS	(386)
硫氢化铵	NH_4HS	(390)
硫烷一磺酸	$H_2S_xO_4$	(329)
硫氰化氢	HSCN	(67)
硫氰酸	HSCN	(318)
硫酰二胺	$SO_2(NH_2)_2$	(342)
硫酰二氯	SO_2Cl_2	(131)
硫酸	H_2SO_4	(330)
〔丿〕		
铼	Re	(48)
铽	Tb	(37)
锂	Li	(19)
锆	Zr	(39)
锇	Os	(52)
锑	Sb	(35)
锑化铟	InSb	(459)
锑化镓	GaSb	(458)
锌	Zn	(56)
氰	$(CN)_2$	(146)
氰化氢	HCN	(66)
氰酸	HOCN	(364)
氯	Cl_2	(3)
氯化氢	HCl	(43)
氯化氰	CNCl	(147)
氯代硫酸	HSO_3Cl	(340)
氯硅烷	Si_nCl_{2n+2}	(117)
氯胺	NH_2Cl	(75)
氯酸	$HClO_3$	(321)
氮	N_2	(11)
氮化亚铜	Cu_3N	(434)
氮化钙	Ca_3N_2	(423)
氮化钛	TiN	(427)
氮化钴	CoN	(432-b)
氮化钼	MoN	(430)
氮化铍	Be_3N_2	(421)
氮化铝	AlN	(425)
氮化铬	CrN	(429)
氮化银	Ag_3N	(435)
氮化锂	Li_3N	(420)
氮化锆	ZrN	(428)
氮化硼	BN	(424)
氮化镁	Mg_3N_2	(422)
氮化镧	LaN	(426)

十三画

〔一〕		
碘	I_2	(5)
碘化氢	HI	(65)
碘酸	HIO_3	(326)
硼	B	(17)
硼酸	H_3BO_3	(366)
〔丿〕		
锗	Ge	(16)
锡	Sn	(33)
锡酸	$SnO_2 \cdot nH_2O$	(224)
锰	Mn	(47)
〔丶〕		
溴	Br_2	(4)
溴化氢	HBr	(64)
溴化氰	CNBr	(148)
溴酸	$HBrO_3$	(324)
〔乛〕		
叠氮化氯	ClN_3	(149)
叠氮酸	HN_3	(317)

十四画

〔一〕

聚偏磷酸	$(HPO_3)_n$	(349)
碳	C	(14)
碳化钒	VC	(463)
碳化钛	TiC	(461)
碳化钨	WC	(468)
碳化钽	TaC	(465)
碳化钼	Mo_2C	(467)
碳化铁	Fe_3C	(469)
碳化铌	NbC	(464)
碳化硅	SiC	(460)
碳化铬	Cr_2C_3	(466)
碳化锆	ZrC	(462)
碳酰二氯	$COCl_2$	(140)
碲	Te	(10)

〔丿〕

锶	Sr	(27)
镁	Mg	(25)

十五画

〔丿〕

镉	Cd	(57)
镓	Ga	(30)
镍	Ni	(51)

十六画

〔丿〕

镝	Dy	(37)
膦	PH_3	(78)
膦酸	H_2PHO_3	(348)

十七画

〔一〕

磷	P	(12)
磷化钒	VP	(443)
磷化钙	CaP	(437)
磷化钛	TiP	(441)
磷化钴	CoP	(449)
磷化铁	FeP	(448)
磷化钽	TaP	(445)
磷化铌	NbP	(444)
磷化铝	AlP	(438)
磷化铟	InP	(440)
磷化铬	CrP	(446)
磷化锌	ZnP	(442)
磷化锰	MnP	(447)
磷化镁	Mg_3P_2	(436)
磷化镓	GaP	(439)
磷酰三氟	POF_3	(136)
磷酰三氯	$POCl_3$	(137)
磷酰三溴	$POBr_3$	(139)
磷酸	H_3PO_4	(351)
磷酸硼	BPO_4	(166)

〔丿〕

镥	Lu	(37)
镧	La	(37)
镨	Pr	(37)

十八画

〔丿〕

镱	Yb	(37)

分 子 式 索 引

Ag

Ag	银	(54)
Ag_2C_2	乙炔银	(471)
Ag_3N	氮化银	(435)
AgO	氧化高银	(291)
Ag_2O	氧化银	(290)
Ag_xWO_3	银钨青铜	(307)

Al

Al	铝	(29)
Al_2CoO_4	氧化钴铝	(300)
AlH_3	氢化铝	(380)
AlN	氮化铝	(425)
Al_2O_3	三氧化二铝	(213)
$Al(OH)_3$	氢氧化铝	(214)
AlO(OH)	氧化氢氧化铝	(214)
AlP	磷化铝	(438)
Al_2S_3	硫化铝	(495)

Ar

Ar	氩	(1)

As

As	砷	(13)
$AsBr_3$	三溴化砷	(108)
$AsCl_3$	三氯化砷	(107)
AsF_3	三氟化砷	(105)
AsF_5	五氟化砷	(106)
AsH_3	胂	(79)
AsI_3	三碘化砷	(110)
As_2I_4	四碘化二砷	(109)
As_2O_3	三氧化二砷	(188)
As_2O_5	五氧化二砷	(189)
As_2S_3	三硫化二砷	(156)
As_2S_5	五硫化二砷	(158)
As_4S_4	四硫化四砷	(157)

Au

Au	金	(55)
Au_2C_2	乙炔亚金	(472)
Au_2O_3	三氧化二金	(292)
$Au(OH)_3$	氢氧化金	(293)
AuS	硫化金	(416-b)
Au_2S	硫化亚金	(416-a)
Au_2S_3	三硫化二金	(416-c)

B

B	硼	(17)
BBr_3	三溴化硼	(128)
BCl_3	三氯化硼	(127)
$B_3Cl_3N_3H_3$	三氯三聚硼吖嗪	(165)
BF_3	三氟化硼	(126)
B_2H_6	乙硼烷	(82)
BN	氮化硼	(424)
$B_3N_3H_6$	三聚硼吖嗪	(164)
B_2O_3	三氧化二硼	(197)
BPO_4	磷酸硼	(166)

Ba

Ba	钡	(28)
BaO	氧化钡	(211)
BaO_2	过氧化钡	(212)
$Ba(OH)_2$	氢氧化钡	(374)
BaS	硫化钡	(394)
$BaTiO_3$	氧化钛钡	(299)

Be

Be	铍	(24)
Be_3N_2	氮化铍	(421)
BeO	氧化铍	(205)

Bi

Bi	铋	(36)
BiH_3	鉍	(383)
Bi_2O_3	三氧化二铋	(232)

Br

Br_2	溴	(4)
BrF_3	三氟化溴	(85)

C

C	碳	(14)
CCl_4	四氯化碳	(114)
CCl_3F	一氟三氯甲烷	(113)
CF_4	四氟化碳	(111)
$(CF)_n$	多氟化碳	(112)
CH_3COOH	乙酸	(362)
$(CN)_2$	氰	(146)
CNBr	溴化氰	(148)
CNCl	氯化氰	(147)
CO	一氧化碳	(190)
CO_2	二氧化碳	(191)
C_3O_2	二氧化三碳	(192)
$COCl_2$	碳酰二氯	(140)
COS	氧硫化碳	(163)
CS_2	二硫化碳	(159)

Ca

Ca	钙	(26)
CaH_2	氢化钙	(379)
Ca_3N_2	氮化钙	(423)
CaO	氧化钙	(207)
CaO_2	过氧化钙	(208)
$Ca(OH)_2$	氢氧化钙	(372)
CaP	磷化钙	(437)
Ca_3P_2	二磷化三钙	(437)
CaS	硫化钙	(393)

Cd

Cd	镉	(57)
CdO	氧化镉	(296)
$Cd(OH)_2$	氢氧化镉	(297)
CdP_2	二磷化镉	(453-b)
CdP_4	四磷化镉	(453-c)
Cd_3P_2	二磷化三镉	(453-a)
CdS	硫化镉	(418-a)
CdS_2	二硫化镉	(418-b)

Ce

Ce	铈	(37)
CeO_2	二氧化铈	(234)
Ce_2O_3	三氧化二铈	(233)

Cl

Cl_2	氯	(3)
ClF	一氟化氯	(83)
ClF_3	三氟化氯	(84)
ClN_3	叠氮化氯	(149)
ClO_2	二氧化氯	(174)
Cl_2O	一氧化二氯	(173)
Cl_2O_6	六氧化二氯	(175)
Cl_2O_7	七氧化二氯	(176)
ClO_3F	高氯酰氟	(129)

Co

Co	钴	(50)
CoN	氮化钴	(432-b)
Co_2N	一氮化二钴	(432-a)
Co_3N	一氮化三钴	(432-c)
CoO	氧化钴	(276)
Co_3O_4	氧化钴(Ⅳ)钴(Ⅱ)	(277)
	四氧化三钴	(277)
CoO(OH)	氧化氢氧化钴	(278)
CoP	磷化钴	(449)
CoP_3	三磷化一钴	(449)
Co_2P	一磷化二钴	(449)
CoS	硫化钴	(413-b)
CoS_2	二硫化钴	(413-d)

Co_3S_4	四硫化三钴	(413-c)
Co_9S_8	八硫化九钴	(413-a)

Cr

Cr	铬	(44)
Cr_2C_3	碳化铬	(466)
CrN	氮化铬	(429-a)
Cr_2N	一氮化二铬	(429-b)
CrO_2	二氧化铬	(256)
CrO_3	三氧化铬	(258)
Cr_2O_3	三氧化二铬	(255)
Cr_2O_5	五氧化二铬	(257)
CrP	磷化铬	(446)
Cr_3P	一磷化三铬	(446)
CrS	硫化铬	(408-a)
Cr_3S_4	四硫化三铬	(408-d)
Cr_5S_6	六硫化五铬	(408-c)
Cr_7S_8	八硫化七铬	(408-b)

Cs

Cs	铯	(23)
Cs_2XeF_8	八氟氙(Ⅵ)酸铯	(172)

Cu

Cu	铜	(53)
Cu_2C_2	乙炔亚铜	(470)
Cu_3N	氮化亚铜	(434)
CuO	氧化铜	(288)
Cu_2O	氧化亚铜	(287)
$Cu(OH)_2$	氢氧化铜	(289)
CuP_2	二磷化一铜	(451)
Cu_3P	一磷化三铜	(451)
CuS	硫化铜	(154-b)
CuS_2	二硫化一铜	(154-a)
Cu_2S	硫化亚铜	(154-a)
Cu_xWO_3	铜钨青铜	(307)

Dy

Dy	镝	(37)

Er

Er	铒	(37)

Eu

Eu	铕	(37)
EuO	氧化铕	(235)

F

F_2	氟	(2)

Fe

Fe	铁	(49)
Fe_3C	碳化铁	(469)
Fe_2MgO_4	氧化镁铁	(301)
Fe_2N	一氮化二铁	(431-a)
Fe_4N	一氮化四铁	(431-b)
FeO	氧化亚铁	(271)
Fe_2O_3	三氧化二铁	(273)
Fe_3O_4	氧化铁(Ⅲ)铁(Ⅱ)	(275)
	四氧化三铁	(275)
$Fe(OH)_2$	氢氧化亚铁	(272)
FeO(OH)	氧化氢氧化铁	(274)
FeP	磷化铁	(448)
FeP_2	二磷化一铁	(448)
Fe_2P	一磷化二铁	(448)
Fe_3P	一磷化三铁	(448)
FeS	硫化亚铁	(412-a)
FeS_2	二硫化铁	(412-d)
Fe_2S_3	三硫化二铁	(412-c)
Fe_3S_4	四硫化三铁	(412-b)
$Fe_5Y_3O_{12}$	氧化钇铁	(302)

Ga

Ga	镓	(30)
GaAs	砷化镓	(454)
Ga_2O_3	三氧化二镓	(215)
$Ga(OH)_3$	氢氧化镓	(216)
GaP	磷化镓	(439)
Ga_2S_3	三硫化二镓	(396)

GaSb	锑化镓	(458)
	Gd	
Gd	钆	(37)
	Ge	
Ge	锗	(16)
$GeCl_2$	二氯化锗	(122)
$GeCl_4$	四氯化锗	(123)
GeH_4	甲锗烷	(81)
Ge_2H_6	乙锗烷	(81)
Ge_3H_8	丙锗烷	(81)
GeI_2	二碘化锗	(124)
GeI_4	四碘化锗	(125)
GeO	一氧化锗	(195)
GeO_2	二氧化锗	(196)
GeS	一硫化锗	(161)
GeS_2	二硫化锗	(162)
	H	
H_2	氢	(18)
H_3AsO_3	亚砷酸	(359)
H_3AsO_4	砷酸	(360)
H_3BO_3	硼酸	(366)
HBr	溴化氢	(64)
	氢溴酸	(314)
HBrO	次溴酸	(323)
$HBrO_3$	溴酸	(324)
$HBrO_4$	高溴酸	(325)
HCN	氰化氢	(66)
	氢氰酸	(316)
$H_2C_2O_4$	草酸	(363)
HCOOH	甲酸	(361)
HCl	氯化氢	(63)
	盐酸	(313)
HClO	次氯酸	(319)
$HClO_2$	亚氯酸	(320)
$HClO_3$	氯酸	(321)
$HClO_4$	高氯酸	(322)
HF	氟化氢	(62)
	氢氟酸	(312)
HI	碘化氢	(65)
	氢碘酸	(315)
HIO_3	碘酸	(326)
H_5IO_6	原高碘酸	(327)
HN_3	叠氮酸	(317)
HNCO	异氰酸	(364)
HNO_3	硝酸	(346)
H_2NSO_3H	氨基磺酸	(341)
H_2O	水	(68)
H_2O_2	过氧化氢	(69)
HOCN	氰酸	(364)
HPH_2O_2	次膦酸	(347)
H_2PHO_3	膦酸	(348)
$H_2PO_3NH_2$	氨基磷酸	(354)
$HPO_2(NH_2)_2$	二氨基磷酸	(355)
$(HPO_3)_n$	聚偏磷酸	(349)
H_3PO_4	磷酸	(351)
$H_4P_2O_6$	连二磷酸	(350)
$H_4P_2O_7$	二磷酸	(352)
H_3PO_3S	一硫代磷酸	(353)
H_2S	硫化氢	(70)
H_2S_2	二硫化氢	(71-b)
H_2S_3	三硫化氢	(71-b)
H_2S_4	四硫化氢	(71-c)
H_2S_5	五硫化氢	(71)
H_2S_6	六硫化氢	(71)
H_2S_7	七硫化氢	(71)
H_2S_8	八硫化氢	(71)
H_2S_x	多硫化氢	(71-a)
HSCN	硫氰化氢	(67)
	硫氰酸	(318)
H_2SO_3	亚硫酸	(328)

H_2SO_4	硫酸	(330)
H_2SO_5	过一硫酸	(331)
$H_2S_2O_6$	连二硫酸	(333)
$H_2S_2O_8$	过二硫酸	(332)
$H_2S_3O_6$	连三硫酸	(334)
$H_2S_4O_6$	连四硫酸	(335)
$H_2S_5O_6$	连五硫酸	(336)
$H_2S_6O_6$	连六硫酸	(337)
$H_2S_7O_6$	连七硫酸	(338)
$H_2S_xO_4$	硫烷一磺酸	(329)
HSO_3Cl	氯代硫酸	(340)
HSO_3F	氟代硫酸	(339)
H_2Se	硒化氢	(72)
H_2SeO_3	亚硒酸	(343)
H_2SeO_4	硒酸	(344)
H_6TeO_6	原碲酸	(345)
	He	
He	氦	(1)
	Hf	
Hf	铪	(40)
	Hg	
Hg	汞	(58)
HgO	氧化汞	(298)
HgS	硫化汞	(419-b)
Hg_2S	硫化亚汞	(419-a)
	Ho	
Ho	钬	(37)
	I	
I_2	碘	(5)
	In	
In	铟	(31)
InAs	砷化铟	(455)
In_2O_3	三氧化二铟	(217)
$In(OH)_3$	氢氧化铟	(218)
InP	磷化铟	(440)
In_2S_3	三硫化二铟	(397)
InSb	锑化铟	(459)
	Ir	
Ir	铱	(52)
	K	
K	钾	(21)
$K_xNa_yWO_3$	钾钠钨青铜	(306)
KO_2	超氧化钾	(204)
K_2O	氧化钾	(203)
KOH	氢氧化钾	(369)
K_2S	硫化钾	(387)
K_2S_2	二硫化钾	(388-a)
K_2S_3	三硫化钾	(388-b)
K_2S_4	四硫化钾	(388-c)
K_2S_5	五硫化钾	(388-d)
K_2S_6	六硫化钾	(388-e)
K_2S_x	多硫化钾	(388)
K_xWO_3	钾钨青铜	(305)
	Kr	
Kr	氪	(1)
KrF_2	二氟化氪	(167)
	La	
La	镧	(37)
LaN	氮化镧	(426)
La_2O_3	三氧化二镧	(233)
	Li	
Li	锂	(19)
LiH	氢化锂	(377)
Li_3N	氮化锂	(420)
$LiNH_2$	氨基锂	(375)
Li_2O	氧化锂	(198)
Li_2O_2	过氧化锂	(199)
LiOH	氢氧化锂	(367)
	Lu	
Lu	镥	(37)

Mg

Mg	镁	(25)
Mg_3N_2	氮化镁	(422)
MgO	氧化镁	(206)
$Mg(OH)_2$	氢氧化镁	(371)
Mg_3P_2	磷化镁	(436)
MgS	硫化镁	(392)

Mn

Mn	锰	(47)
MnO	一氧化锰	(263)
MnO_2	氧化锰(Ⅳ)	(268)
	二氧化锰	(268)
Mn_2O_3	三氧化二锰	(265)
Mn_2O_7	七氧化二锰	(269)
Mn_3O_4	氧化锰(Ⅲ)锰(Ⅱ)	(267)
	四氧化三锰	(267)
$Mn(OH)_2$	氢氧化锰	(264)
MnO(OH)	氧化氢氧化锰	(266)
MnP	磷化锰	(447)
Mn_2P	一磷化二锰	(447)
MnS	硫化锰	(410-a)
MnS_2	二硫化锰	(410-b)

Mo

Mo	钼	(45)
Mo_2C	碳化钼	(467)
MoN	氮化钼	(430)
Mo_2N	一氮化二钼	(430)
MoO_2	二氧化钼	(259)
MoO_3	三氧化钼	(260)
MoS_2	二硫化钼	(409-b)
MoS_3	三硫化钼	(409-c)
Mo_2S_3	三硫化二钼	(409-a)

N

N_2	氮	(11)
$NCNH_2$	氨基氰	(365)
NCl_3	三氯化氮	(92)
NF_3	三氟化氮	(91)
NH_3	氨	(73)
N_2H_4	肼	(34)
NH_2Cl	氯胺	(75)
NH_2NO_2	硝胺	(76)
NH_2OH	羟胺	(77)
NH_4HS	硫氢化铵	(390)
$(NH_4)_2[RuCl_6]$	六氯络钌酸铵	(281)
$(NH_4)_2S$	硫化铵	(389)
$(NH_4)_2S_5$	五硫化铵	(391)
NI_3	三碘化氮	(93)
NO	一氧化氮	(183)
NO_2	二氧化氮	(185)
N_2O	一氧化二氮	(182)
N_2O_3	三氧化二氮	(184)
N_2O_4	四氧化二氮	(185)
N_2O_5	五氧化二氮	(186)
NOBr	亚硝酰溴	(135)
NOCl	亚硝酰氯	(133)
NO_2Cl	硝酰氯	(134)
N_4S_4	四硫化四氮	(151)

Na

Na	钠	(20)
NaH	氢化钠	(378)
NaHS	硫氢化钠	(368)
Na_xMoO_3	钠钼青铜	(309)
$NaNH_2$	氨基钠	(376)
NaO_2	超氧化钠	(202)
Na_2O	氧化钠	(200)
Na_2O_2	过氧化钠	(201)
NaOH	氢氧化钠	(368)
$Na_xPt_3O_4$	钠铂青铜	(311)
Na_2S	硫化钠	(385)
Na_3SbS_4	硫代锑酸钠	(404)
$Na_xV_2O_5$	钠钒青铜	(310)

Na_xWO_3	钠钨青铜	(304)	O_2F_2	二氟化二氧	(87)
	Nb			**Os**	
Nb	铌	(42)	Os	锇	(52)
NbC	碳化铌	(464)	OsO_4	四氧化锇	(285)
NbO	一氧化铌	(251)		**P**	
NbO_2	二氧化铌	(252)	P	磷	(12)
Nb_2O_5	五氧化二铌	(253)	PBr_3	三溴化磷	(101)
NbP	磷化铌	(444)	PBr_5	五溴化磷	(102)
NbP_2	二磷化铌	(444)	PCl_3	三氯化磷	(99)
	Nd		PCl_5	五氯化磷	(100)
Nd	钕	(37)	PCl_2F	一氟二氯化磷	(96)
	Ne		PCl_2F_3	三氟二氯化磷	(97)
Ne	氖	(1)	$P_2Cl_4O_3$	四氯三氧化磷	(138)
	Ni		$[PCl_4][PF_6]$	六氟磷酸四氯化𬭳	(98)
Ni	镍	(51)	PF_3	三氟化磷	(94)
Ni_3N	一氮化三镍	(133)	PF_5	五氟化磷	(95)
Ni_3N_2	二氮化三镍	(433)	PH_3	膦	(78)
NiO	氧化镍	(279)	P_2H_4	二磷化四氢	(78)
$Ni(OH)_2$	氢氧化镍	(280)	P_3H_3	三磷化三氢	(78)
NiP_2	二磷化一镍	(450)	P_3H_5	三磷化五氢	(78)
NiP_3	三磷化一镍	(450)	P_4H_6	四磷化六氢	(78)
Ni_2P	一磷化二镍	(450)	PI_3	三碘化磷	(103)
Ni_2P_5	五磷化二镍	(450)	P_2I_4	四碘化二磷	(104)
Ni_3P	一磷化三镍	(450)	$(PNBr_2)_3$	二溴氮化磷三聚物	(145)
Ni_5P_2	二磷化五镍	(450)	$(PNBr_2)_4$	二溴氮化磷四聚物	(145)
Ni_5P_4	四磷化五镍	(450)	$(PNCl_2)_3$	二氯氮化磷三聚物	(144)
Ni_6P_5	五磷化六镍	(450)	$(PNCl_2)_4$	二氯氮化磷四聚物	(144)
NiS	一硫化镍	(414)	$(PNF_2)_3$	二氟氮化磷三聚物	(143)
NiS_2	二硫化镍	(414)	$(PNF_2)_4$	二氟氮化磷四聚物	(143)
Ni_3S_2	二硫化三镍	(414)	P_2O_5	五氧化二磷	(187)
Ni_7S_6	六硫化七镍	(414)	$POBr_3$	磷酰三溴	(139)
	O		$POCl_3$	磷酰三氯	(137)
O_2	氧	(6)	POF_3	磷酰三氟	(136)
O_3	臭氧	(7)	$PO(NH_2)_3$	三氨基磷酸	(356)
OF_2	二氟化氧	(86)	$P_2O_3(NH_2)_4$	四氨基焦磷酸	(375)

P_2S_5	五硫化二磷	(515)
P_4S_3	三硫化四磷	(152)
P_4S_5	五硫化四磷	(153)
P_4S_7	七硫化四磷	(154)
$PSBr_3$	硫代磷酰三溴	(142)
$PSCl_3$	硫代磷酰三氯	(141)
$PS(NH_2)_3$	三氨基硫代磷酸	(358)
	Pb	
Pb	铅	(34)
PbO	氧化铅	(225)
PbO_2	二氧化铅	(227)
Pb_3O_4	四氧化三铅	(228)
$Pb(OH)_2$	氢氧化铅	(226)
PbS	硫化铅	(402)
	Pd	
Pd	钯	(52)
	Pm	
Pm	钷	(37)
	Pr	
Pr	镨	(37)
PrO_2	二氧化镨	(234)
Pr_2O_3	三氧化二镨	(233)
Pr_6O_{11}	十一氧化六镨	(233)
	Pt	
Pt	铂	(52)
PtO_2	二氧化铂	(286)
	Pu	
Pu	钚	(61)
	Rb	
Rb	铷	(22)
	Re	
Re	铼	(48)
Re_2O_7	七氧化二铼	(270)
ReS	硫化铼	(411-a)
ReS_2	二硫化铼	(411-b)
R_2S_7	七硫化二铼	(411-c)
	Rh	
Sh	铑	(52)
ShO_2	二氧化铑	(284)
Sh_2O_3	三氧化二铑	(283)
	Ru	
Ru	钌	(52)
RuO_2	二氧化钌	(281)
RuO_4	四氧化钌	(284)
	S	
S	硫黄	(8)
SCl_2	二氯化硫	(90)
S_2Cl_2	二氯化二硫	(89)
SF_6	六氟化硫	(88)
SO_2	二氧化硫	(177)
SO_3	三氧化硫	(178)
$SOCl_2$	亚硫酰二氯	(130)
SO_2Cl_2	硫酰二氯	(131)
$SO_2(NH_2)_2$	硫酰二胺	(342)
	Sb	
Sb	锑	(35)
SbH_3	脒	(382)
SbO_2	二氧化锑	(230)
Sb_2O_3	三氧化二锑	(229)
Sb_2O_4	四氧化二锑	(230)
Sb_2O_5	五氧化二锑	(231)
Sb_2S_3	三硫化二锑	(403)
Sb_2S_5	五硫化二锑	(404)
$Sb^{III}Sb^{V}O_4$	四氧化二锑	(230)
	氧化锑(Ⅲ)锑(Ⅴ)	(230)
	Sc	
Sc	钪	(37)
	Se	
Se	硒	(9)
SeO_2	二氧化硒	(179)

$SeOCl_2$	亚硒酰二氯	(132)

Si

Si	硅	(15)
SiAs	砷化硅	(456)
$SiBr_4$	四溴化硅	(119)
SiC	碳化硅	(460)
$SiCl_4$	四氯化硅	(116)
Si_2Cl_6	六氯乙硅烷	(117)
Si_5Cl_{12}	十二氯戊硅烷	(117)
Si_6Cl_{14}	十四氯己硅烷	(117)
Si_nCl_{2n+2}	氯硅烷	(117)
SiF_4	四氟化硅	(115)
SiH_4	甲硅烷	(80)
$SiHBr_3$	三溴甲硅烷	(120)
$SiHCl_3$	三氯甲硅烷	(118)
SiI_4	四碘化硅	(121)
SiO	一氧化硅	(193)
SiO_2	二氧化硅	(194)
SiS_2	二硫化硅	(160)

Sm

Sm	钐	(37)

Sn

Sn	锡	(33)
SnH_4	甲锡烷	(381)
SnO	氧化亚锡	(223)
SnO_2	二氧化锡	(224)
$SnO_2 \cdot nH_2O$	锡酸	(224)
SnS	硫化亚锡	(400)
SnS_2	二硫化锡	(401)

Sr

Sr	锶	(27)
SrO	氧化锶	(209)
SrO_2	过氧化锶	(210)
$Sr(OH)_2$	氢氧化锶	(373)

Ta

Ta	钽	(43)
TaC	碳化钽	(465)
Ta_2O_5	五氧化二钽	(254)
TaP	磷化钽	(445)
TaP_2	二磷化钽	(445)
TaS_2	二硫化钽	(407)

Tb

Tb	铽	(37)
TbO_2	二氧化铽	(234)
Tb_4O_7	七氧化四铽	(233)

Te

Te	碲	(10)
TeO_2	二氧化碲	(180)
TeO_3	三氧化碲	(181)
TeS_2	二硫化碲	(150)

Th

Th	钍	(59)

Ti

Ti	钛	(38)
TiC	碳化钛	(461)
TiN	氮化钛	(427)
TiO	一氧化钛	(236)
TiO_2	二氧化钛	(239)
TiO_3	过氧化钛	(240)
Ti_2O_3	三氧化二钛	(237)
Ti_nO_{2n-1}	氧化钛	(238)
TiP	磷化钛	(441)
TiS	硫化钛	(405-b-i)
TiS_2	二硫化钛	(405-b-iii)
TiS_3	三硫化钛	(405-c)
Ti_2S	一硫化二钛	(405-a)
Ti_2S_3	三硫化二钛	(405-b-ii)

Tl

Tl	铊	(32)

Tl_2O	氧化亚铊	(219)
Tl_2O_3	三氧化二铊	(221)
TlOH	氢氧化亚铊	(220)
$Tl(OH)_3$	氢氧化铊	(222)
Tl_2S	硫化亚铊	(398)
Tl_2S_3	三硫化二铊	(399)

Tm

Tm	铥	(37)

U

U	铀	(60)

V

V	钒	(41)
VC	碳化钒	(463)
VO	一氧化钒	(292)
VO_2	二氧化钒	(245)
V_2O_3	三氧化二钒	(243)
V_2O_5	五氧化二钒	(249)
V_3O_7	七氧化三钒	(248)
V_4O_9	九氧化四钒	(250)
V_6O_{13}	十三氧化六钒	(247)
V_nO_{2n-1}	氧化钒	(246)
$V(OH)_3$	氢氧化钒	(244)
VP	磷化钒	(443)
VP_2	二磷化钒	(443)
VS	硫化钒	(406-c)
VS_4	四硫化钒	(406-f)
V_3S	一硫化三钒	(406-a)
V_3S_4	四硫化三钒	(406-d)
V_4S_5	五硫化四钒	(406-b)
V_6S_8	八硫化五钒	(406-e)

W

W	钨	(46)
WC	碳化钨	(468)
WO_2	二氧化钨	(261)
WO_3	三氧化钨	(262)

Xe

Xe	氙	(1)
XeF_2	二氟化氙	(168)
XeF_4	四氟化氙	(169)
XeF_4O	四氟氧化氙	(170)
XeO_4	四氧化氙	(171)

Y

Y	钇	(37)

Yb

Yb	镱	(37)

Zn

Zn	锌	(56)
$ZnAs_2$	二砷化锌	(457)
Zn_3As_2	二砷化三锌	(457)
ZnH_2	氢化锌	(384)
ZnO	氧化锌	(294)
$Zn(OH)_2$	氢氧化锌	(295)
ZnP	磷化锌	(442)
ZnP_2	二磷化锌	(452-b)
Zn_3P_2	二磷化三锌	(452-a)
ZnS	硫化锌	(417-a)
ZnS_2	二硫化锌	(417-b)

Zr

Zr	锆	(39)
ZrC	碳化锆	(462)
ZrN	氮化锆	(428)
ZrO_2	二氧化锆	(241)
ZrP_2	二磷化锆	(442)

[General Information]
书名=无机化合物合成手册　第一卷
作者=BEXP
SS号=
加密地址=
下载位置=http://book5.5read.com/300-50/disk
jy1/jy1/96/14/!00001.pdg

书名
版权
目录
正文