

544
283

重要无机化学反应

陈寿椿 编

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书按定性分析化学的分类法,把无机化学中的重要反应分成阳离子(包括部分稀有元素反应)和阴离子两大部分,进行較詳細的介紹,便于讀者查閱。本书可供一般科学研究、生产及教学工作人員参考之用,大专学生也可參閱。

重要无机化学反应

陈寿椿 編

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印张 29 4/32 插頁 4 排版字数 728,000

1963 年 2 月第 1 版 1964 年 12 月第 3 次印刷

印数 4,501—10,500

統一書号 15119·1710 定价(科六) 4.35 元

zk610/12
前 言

近几年来，我国化学工业有了很大的发展。化学工作者的队伍日益扩大，业务范围日益广泛，对于各种类型的化学参考书，均有迫切之要求。编者鉴于国内在无机化学反应方面，目前尚缺少较完整的资料，为了便于广大化学工作者、教师、学生的查考起见，特将国内外比较重要的一些无机化学反应，综合汇编此书，以备实际工作的参考。

本书在编写方面，主要采取定性分析化学的分类法，分为阳离子和阴离子两大部分。为了便于叙述起见，将若干具有共同性质之阳、阴离子，分别集中分节讨论，故在某些程度上近似定性分析化学的分组，但毕竟有些不同。在叙述各个离子反应时，亦分为两个方面，一为比较典型的鉴别反应（以中文为标题），一为分析化学中或化学实验中可能遇到的一些反应（以化学式为标题）；且两种反应，均有文字说明。同时，为了便于读者查阅，将若干稀有元素，亦在阳离子部分另列一节，但其中个别元素在一般反应中，常以阴离子形式出现者，亦暂与其阳离子合并讨论。

由于编者水平有限，加以编写匆促，本书尚存在着不少缺点，例如在取材方面，有些部分可能介绍较多，而某些部分则较为简略，特别是稀有元素和若干阴离子的反应，还显得资料不够，其他谬误之处，谅亦甚多，敬希读者多多指正。

本书在编写期间，蒙汪殿华和嵇汝运两位先生的热情指导、帮助，在此一并志谢。

陈 寿 禧

07632

說 明

1. 本书根据普通分析化学的类似形式,分为阳离子(包括稀有金属)和阴离子两大部分,并依照它们的共通性质分别集中分节讨论(稀有金属及某些阴离子例外)。

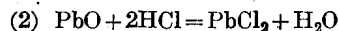
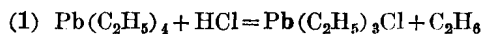
2. 在叙述某离子时,首先简略地介绍该离子的一般理化性质,接着详细叙述普通分析化学上常见的许多鉴别反应,并附加反应的原理说明;此外另再将该离子在各种情况下(包括分析化学上、化学制造上、化学实验上)可能发生之许多反应,予以列述。

3. 在叙述某离子的鉴别反应时所用到的试剂,以中文名词表示(例如碘化钾),并用黑体字单独列一行,然后在其下面叙述其各个反应;各试剂排列的先后,原则上是根据沉淀、氧化及还原等反应为序。其他一般反应所用之试剂,则以化学式表示(例如氯化钾用 KCl 代表),并亦以黑体字单独列为一行,随后分别叙述各化合物(某离子的各种化合物)与该试剂的反应,同时将同一试剂和某离子的各种化合物可能发生之反应都集中在一起。今以铅离子为例,将其编排形式介绍如下:

[1] 氯离子

[2] 硫酸根离子

[3] HCl



[4] HCl + NH₄OH

[5] HCl + NH₄Cl

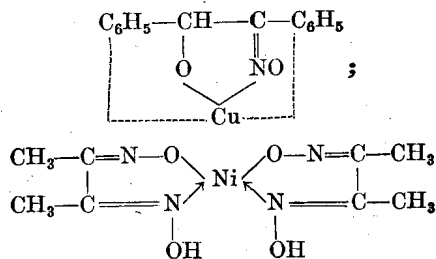
4. 个别比较特殊之名称,除将其译名写出外,常在其后面再附注原文(列于括弧中)。

5. 书中用到之几种符号:

- (1) Δ 表示加热。
- (2) \downarrow 表示反应生成之沉淀; 结晶性物质除发生沉淀外, 一般不用 \downarrow 符号。
- (3) \uparrow 表示反应中有气体逸出。
- (4) \longrightarrow 或 $=$ 表示反应方向。
- (5) \rightleftharpoons 表示可逆反应。
- (6) 在反应式中有“Me”字者, 系代表一价金属。
- (7) 在反应式中有“e”字者, 系代表电子。
- (8) N 系代表当量。 M 系代表克分子。二者均代表溶液之浓度。
- (9) pH系代表氢离子值。
- (10) α 、 β 系希腊字母, 表示位次, 但亦有用阿拉伯数字表示之。
- (11) o 、 m 、 p 系分别表示苯型的“邻位”、“间位”及“对位”。

6. 在离子反应式中, 习惯上常在化学符号之右上角划上“+”或“-”号, 前者代表阳离子, 后者代表阴离子。例如 Pb^{++} , Cl^{-} 等。此外, 亦有写作 Sb^{+5} , 这是 Sb^{+++++} 的简写, 余类推。

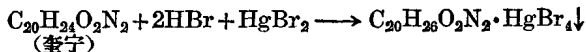
7. 在某些反应生成物的结构中, 金属元素与其他元素连接时, 有的用虚线连接, 有的用箭号连接, 这些都表示某金属元素的配位价键或坐标价键。例如:



8. 几种羧基酸如酒石酸、柠檬酸及苹果酸等, 在碱性溶液中与金属离子作用时生成许多络合物, 迄目前为止, 这种络合物的结构式还没有最后肯定; 此外, 在个别反应中, 由于生成物比较复杂, 而且它的结构式目前也还没有得到可能的证明, 因此只好用普通

的化学式表示之。

例如：

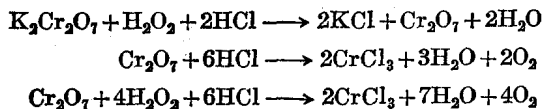


9. 碱金属系指 Alkali metals 而言，碱性溶液系一般含有 OH^- 基的溶液。

10. 书中所用之温度除特别注明外，一般均为摄氏 ($^{\circ}\text{C}$)。

11. 关于化学名词的命名方面，基本上根据中国科学院编译出版委员会编的“英汉无机化合物名词”命名的，但其中铁、钴、镍的几个络合物，如： $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SON})_4]$ 及 $\text{K}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 等，仍按过去通俗称法，即分别称为铁氰化钾、钴氰化钾、镍氰化钾、钴硫(代)氰酸钾及钴亚硝酸钾，余类推。

12. 在个别反应中，为了使读者系统地了解整个反应过程，所以把它们的中間产物亦列在反应式中。例如：



13. 本书中个别地方所称之“族”，除特别注明外，一般系指分析化学中的分组而言。

14. 书中所用之化学名词，大多参考下列各书：

- (1) 中国科学院编译局编：化学化工术语。
- (2) 中国科学院编译局编：有机、无机化合物名词。
- (3) 朱积焯编：应用化学辞典。
- (4) 高钰编：化学药品辞典。

目 录

前 言 說 明

第一章 阳离子

第一节	2	钡(Ba ⁺⁺)	355
铅(Pb ⁺⁺)	3	锶(Sr ⁺⁺)	366
银(Ag ⁺)	26	钙(Ca ⁺⁺)	370
汞(Hg ₂ ²⁺)	61	第五节	386
第二节	69	钾(K ⁺)	387
汞(Hg ⁺⁺)	70	钠(Na ⁺)	402
铜(Cu ⁺⁺)	90	铵(NH ₄ ⁺)	440
砷(As ⁺⁺⁺)	116	第六节	451
(As ⁺⁺⁺⁺)	131	钨(WO ₄ ⁻)	452
镉(Cd ⁺⁺)	139	钼(MoO ₄ ⁻)	455
锑(Sb ⁺⁺⁺)	148	钒(VO ₄ ⁻)	460
(Sb ⁺⁺⁺⁺)	159	钛(Ti ⁺⁺⁺⁺)	465
铋(Bi ⁺⁺⁺)	164	铀(UO ₂ ⁺⁺)	469
锡(Sn)	174	铟(In)	472
(Sn ⁺⁺)	179	钯(Pd)	475
(Sn ⁺⁺⁺)	185	硒(Se)	482
第三节	188	(SeO ₃ ⁻)	482
铝(Al ⁺⁺⁺)	189	(SeO ₄ ⁻)	504
铬(Cr ⁺⁺⁺)	205	碲(Te)	507
(CrO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ⁻)	213	铍(Be)	510
锌(Zn ⁺⁺)	229	金(Au)	521
锰(Mn ⁺⁺)	239	铂(Pt)	533
铁(Fe ⁺⁺)	259	锆(Zr)	547
(Fe ⁺⁺⁺)	275	钍(Th)	551
钴(Co ⁺⁺ 及 Co ⁺⁺⁺)	295	铯(Cs ⁺⁺⁺)	554
镍(Ni ⁺⁺)	330	(Cs ⁺⁺⁺⁺)	568
第四节	344	锂(Li)	573
镁(Mg ⁺⁺)	345	钪(Sc)	589

鉀 (Rb)	594
銻 (Cs)	597
鐳 (La)	605
釷 (Y)	617
釷 (Ru)	618

銻 (Rh)	623
銻 (Os)	626
銻 (Ir)	629
銻 (In)	636
銻 (Ge)	643

第二章 阴离子

第一节

碳酸根离子 (CO_3^{2-})	655
重碳酸根离子 (HCO_3^-)	661
草酸根离子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	663
酒石酸根离子 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$)	667
氟离子 (F^-)	671
亚硫酸根离子 (SO_3^{2-})	677
亚砷酸根离子 (AsO_3^{3-})	

(附偏亚砷酸根离子 AsO_2^-)

砷酸根离子 (AsO_4^{3-})	695
磷酸根离子 (PO_4^{3-})	708

第二节

硫酸根离子 (SO_4^{2-})	717
铬酸根离子 (CrO_4^{2-})	
(附重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	722

第三节

硼酸根离子 (BO_3^{3-})	
(附四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$)	729

硫离子 (S^{2-})	740
-------------------------------	-----

亚铁氰酸根离子	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	747

铁氰酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	755
--	-----

第四节

硫代硫酸根离子 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	761
---	-----

氯离子 (Cl^-)	767
-----------------------------	-----

硫(代)氰酸根离子 (SCN^-)	774
------------------------------------	-----

氰离子 (CN^-)	780
-----------------------------	-----

溴离子 (Br^-)	791
-----------------------------	-----

碘离子 (I^-)	798
----------------------------	-----

第五节

亚硝酸根离子 (NO_2^-)	811
----------------------------------	-----

硝酸根离子 (NO_3^-)	820
---------------------------------	-----

氯酸根离子 (ClO_3^-)	832
----------------------------------	-----

醋酸根离子 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$)	839
--	-----

第六节

亚磷酸根离子 (HPO_3^{2-})	843
--------------------------------------	-----

次磷酸根离子 (H_2PO_2^-)	847
--	-----

偏磷酸根离子 (PO_3^-)	850
----------------------------------	-----

焦磷酸根离子 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)	852
--	-----

高锰酸根离子 (MnO_4^-)	854
-----------------------------------	-----

溴酸根离子 (BrO_3^-)	860
----------------------------------	-----

碘酸根离子 (IO_3^-)	863
---------------------------------	-----

次氯酸根离子 (ClO^-)	868
---------------------------------	-----

硅酸根离子	
(SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{4-})	873

氟硅酸根离子 $[\text{SiF}_6]^{2-}$	891
------------------------------------	-----

高氯酸根离子 (ClO_4^-)	894
-----------------------------------	-----

氰酸根离子 (CNO^-)	898
--------------------------------	-----

过二硫酸根离子 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	901
---	-----

连二亚硫酸根离子 ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)	904
--	-----

柠檬酸根离子 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$)	906
--	-----

水杨酸根离子 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$)	909
---	-----

苯甲酸根离子 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$)	911
---	-----

甲酸根离子 (HCO_2^-)	913
----------------------------------	-----

丁二酸根离子 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$)	915
--	-----

过氧化氢 (H_2O_2)	917
---------------------------------------	-----

附录 (各种常用试剂的配制)

主要参考书

第 一 章

阳 离 子

第 一 节

在本节中的阳离子，它的氯化物均不溶或难溶于水及稀酸中。在含有这些阳离子的溶液中一旦加入氯离子（例如盐酸或可溶性氯化物等），则它们均由溶液中沉淀析出。通常当氯离子加入含有一切阳离子的溶液中时，则只有本节中所述的阳离子才被沉淀析出。

属于本节中的阳离子有：

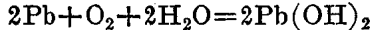
铅 Pb^{++} 、银 Ag^+ 、亚汞 Hg_2^{++}

鉛 Pb = 207.21

鉛在自然界中成各种形态的化合物存在。最重要的鉛矿石为方鉛矿 (PbS)。

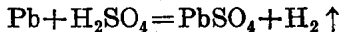
鉛是淡青白色的重金屬，比重为 11.34，質极軟易于切开，在 327.4°C 时熔化，在空气中迅速氧化而在其表面形成一层氧化鉛，使鉛不致进一步氧化。在电动序中，鉛恰位于氢的前面。

水本身与鉛不起作用，但有空气存在时，鉛逐渐被水分解而生成氫氧化鉛：

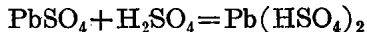


但与硬水接触时，鉛被盖上一层不溶性鹽(主要是硫酸鉛及碱式碳酸鉛)的保护薄膜，因而防止了水的繼續作用和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的形成。

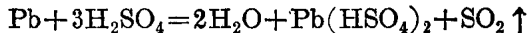
鉛可以被所有的酸侵蝕而形成鹽，但多数鉛鹽均难溶于水；鉛一旦与酸接触后，在表面上即形成一层鹽膜而妨碍其繼續与酸作用。鉛可根据下列的方程式与稀硫酸立刻发生作用：



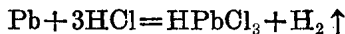
但硫酸鉛不溶于稀硫酸，故反应立即停止。这一层保护性的硫酸鉛能溶解于热的濃硫酸而形成可溶性的硫酸氫鉛：



故热的濃硫酸能作用于新暴露的鉛表面：



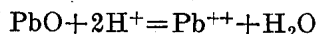
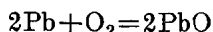
鉛和鹽酸作用的情况与硫酸所发生的情况十分相似。在鉛表面形成的氯化鉛保护薄层，可溶解于热的濃鹽酸，而形成 HPbCl_3 。因此鉛亦溶解于濃鹽酸：



鉛能溶解于稀硝酸，但并不溶解于濃硝酸，故在配制鉛溶液

时,应该用稀硝酸。

有机酸,特别是醋酸,在氧存在时亦可溶解铅:



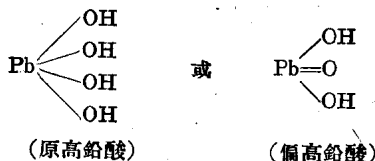
铅有下列几种氧化物: Pb_2O 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 PbO_2 。

在上述氧化物中,密陀僧(PbO)可算是碱酐,且由此可以衍生许多二价铅盐。

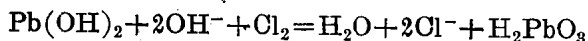
PbO 微溶于水,呈碱性反应,易溶于稀硝酸。

Pb_2O 在空气中加热甚易氧化为 PbO 。

PbO_2 是一种两性氧化物,主要呈酸的性质,或可认为是原高铅酸(H_4PbO_4)或偏高铅酸(H_2PbO_3)的酸酐。

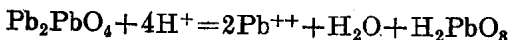
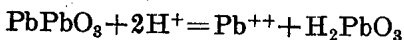


偏高铅酸是由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 在碱性溶液中用次氯酸盐、氯、溴、过氧化氢或过二硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)氧化而得:

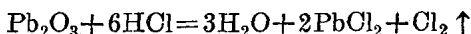


其他二个铅的氧化物 Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 ,或可认为是高铅酸的盐;例如 Pb_2O_3 可称为偏高铅酸铅,而 Pb_3O_4 则可称为原高铅酸铅。

Pb_2O_3 和 Pb_3O_4 具有盐类的化学性质;例如与硝酸处理时即有棕色偏高铅酸和硝酸铅形成,这种情况与硝酸作用于碳酸铅的情况相似。



这些盐样的氧化物均完全与锰的氧化物相似;当它们用盐酸处理时,即有氯产生,同时在开始时所释出的铅酸,则具有与过氧化物类似的性质:

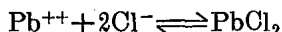


大多数鉛鹽均难溶或不溶于水；但均溶解于稀硝酸（熔化的鉻酸鉛例外，它很难溶解于稀硝酸）。

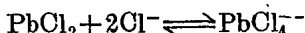
鉛离子的反应

【1】氯离子

在不太稀的鉛鹽溶液中，遇鹽酸或可溶性氯化物中的氯离子，則产生一种白色氯化鉛的沉淀。



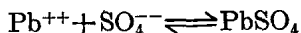
这个沉淀难溶于冷水，但尚溶解于热水（当冷却时則又析出呈針狀形）。倘遇有氯化鈉或 HCl 中小量濃度的氯离子存在时，將减低 PbCl_2 的溶解度；但在高濃度时則將增加其溶解度。这是該化合物形成絡离子而变为更易溶解的緣故。



將上述溶液稀釋后，反应即行逆向，而 PbCl_2 又复沉淀。

【2】硫酸根离子

硫酸或可溶性硫酸鹽的硫酸根离子遇鉛鹽溶液即生成白色細微的硫酸鉛結晶沉淀。



PbSO_4 难溶于水，不溶于稀硫酸及含醇的溶液中，能溶解于热而稀的硝酸及盐酸中，且甚易溶解于热的濃硫酸（形成 HSO_4^- 离子）。



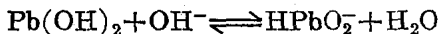
当溶液被稀釋，則反应逆向，而又有 PbSO_4 重行沉淀析出。

鉛可認為是一种两性物質，它的大多数化合物均通过形成鉛酸根离子而溶解于碱金屬的氫氧化物溶液中。硫酸鉛甚易被碱

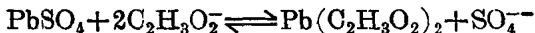
分解:



当另以碱加入溶液时,氢氧化铅即进至溶液中:

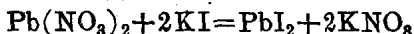


PbSO_4 的沉淀亦溶解于醋酸铵溶液(形成极微离解的醋酸铅分子)。



【3】碘化钾

碘化钾溶液遇铅盐即有黄色碘化铅(PbI_2)沉淀形成。其沉淀能中度溶解于沸水而形成无色溶液,当此溶液放冷时则有金黄色片状物析出。它亦溶解于过量的碘化钾溶液中而形成络盐;当溶液被稀释时,即分解而析出碘化铅。



【4】硫离子

在中性及微酸性($\text{pH}=4$)的铅盐溶液中加入 S^{2-} 离子后,即有黑色硫化铅沉淀析出。



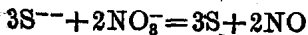
当有盐酸存在时,则沉淀常为红色;这是由于在开始时形成 Pb_2SCl_2 之故。后者当溶液稀释并通入过量的 H_2S 后,即行分解而形成黑色硫化铅。

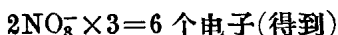
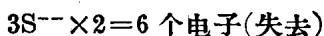


在碱性溶液中:

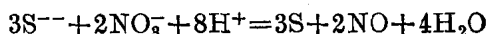


PbS 不溶于水、稀盐酸、碱金属的氢氧化物及硫化物中,极微溶于碱金属的多硫化物溶液中,易溶解于热稀硝酸(通过 S^{2-} 离子的氧化)其反应式可按下述步骤得出,首先是硫离子的氧化:





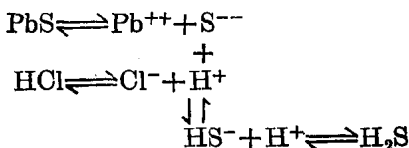
然后再以 H^+ 离子將上述方程式平衡:



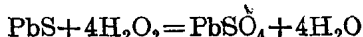
則其完全平衡的方程式为:



濃鹽酸亦能溶解硫化鉛,但因氫離子的作用可使 S^{--} 离子轉变为不離解的 H_2S 。

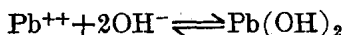


硫化鉛与过氧化氫作用后即变为白色硫酸鉛。

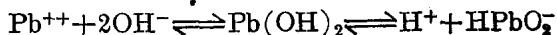


[5] OH^- 离子

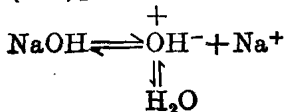
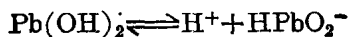
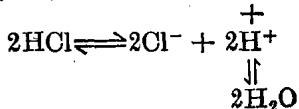
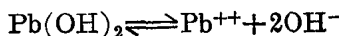
可溶性的鉛鹽溶液遇高濃度的 OH^- 离子即产生一种白色膠狀氫氧化鉛沉淀。



氫氧化鉛系两性物質,故可象酸或碱类同样的在溶液中电离:

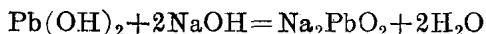


因为它具有两性,故可与酸和碱相互作用:



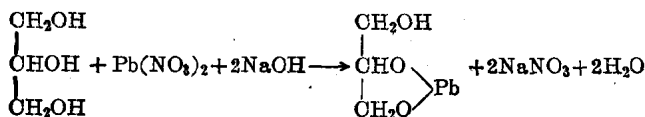
在第二个反应中,只有当反应被强制走向右边时才能达到平衡;因而有极低浓度的铅离子遗留在溶液中。这种情况说明,几乎所有不溶性的铅盐均能溶解于碱金属的氢氧化物,同时铅离子浓度则被降低至该化合物饱和溶液的“溶度积”常数之下。

氢氧化铅溶解于过量的氢氧化钠而形成铅酸钠。

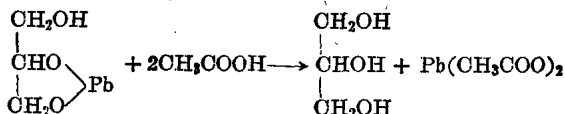


过氧化氢或过二硫酸盐的溶液能使铅酸盐溶液沉淀出棕色二氧化铅 PbO_2 。

Pb^{++} 离子在碱性环境中与甘油生成可溶于水的化合物,叫做甘油铅。

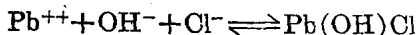


当溶液为酸性时,甘油铅则分解:



【6】 氢氧化铵

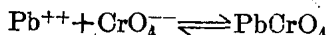
可溶性铅盐溶液遇氢氧化铵,即生成组成不一致的碱式盐沉淀。



这些沉淀均不溶于过量的试剂中。关于这个事实的解释,即由于氢氧化铵中的 OH^- 离子浓度低的缘故,因为氢氧化铵并不象碱金属的氢氧化物那样,足以使铅离子转变至铅酸根离子。

【7】 铬酸根离子

在中性或微酸性铅盐溶液中遇铬酸根离子,即生成黄色细微的铬酸铅沉淀。

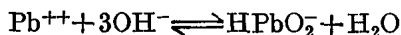


遇重铬酸根离子亦能产生相同的沉淀,这可能是由于重铬酸

根离子的水解作用所致：

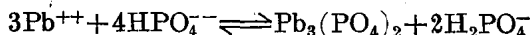


铬酸铅和重铬酸铅的“溶度积”常数，彼此有明显的区别（即使在重铬酸盐溶液中伴有相当小量的铬酸根离子）。通常铬酸根离子的“溶度积”首先超过常数，因而发生沉淀。沉淀溶解于强酸，这种情况从上述水解反应中可以看出。在氢离子浓度高的情况下，促使反应向左，结果使溶液中的 CrO_4^{2-} 离子减少。这个变换是在沉淀的溶液中进行。在相似的情况下，可以得到一个结论，即沉淀不溶解于醋酸及其他弱酸。沉淀亦易溶解于碱金属的氢氧化合物中（但不溶于氢氧化铵），而使铅离子转变至铅酸根离子。



【8】磷酸氢二钠

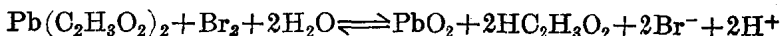
在铅盐溶液中遇磷酸氢二钠，即生成白色磷酸铅沉淀：



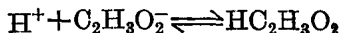
此沉淀溶解于硝酸和碱金属的氢氧化合物中。

【9】氯、溴、过氧化氢及次氯酸钠

氯、溴、过氧化氢及次氯酸钠遇可溶性的铅盐（被保持于近乎中性者），即生成棕色二氧化铅的沉淀。这个反应一般可用醋酸钠使溶液缓冲而达到。它的氧化作用系根据下列方程式进行：



这个溶液有非常容易变酸的倾向。这可依靠连接 H^+ 和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子而防止。



PbO_2 不溶解于氧化酸或碱中，但溶解于还原酸、酸和还原剂如亚硫酸钠中。 PbO_2 系一很好的氧化剂，它能氧化锰离子至高锰酸根离子（在硝酸存在下）。

