

0717/12
重要无机化学反应

(第三版)

主编 陈寿椿

编写者

陈寿椿 唐春元 于肇德

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是在《重要无机化学反应》(第二版)一书的基础上作了大量增补而成。全书共汇编了69个元素和55种阴离子,共约20000条化学反应,并对它们的共同性,一般理化性质以及反应的操作方法,分别作了详述。本书是国内唯一较全面的一本无机化学反应的大型手册,为各部门、各行业的化学、化工工作者所必备的工具书。

重要无机化学反应

(第三版)

主编 陈寿椿

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所经销 江苏如东印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 56.625 插页 4 字数 1,516,000

1963年2月第1版 1982年12月第2版

1994年4月第3版 1994年4月第9次印刷

印数 56,501—60,000

ISBN 7-5323-3151-2/O·169

定价: 46.30元

(沪)新登字 108 号

5-4.47

2-3

第三版前言

无机化学物品种多,涉及面广,在一般条件下,它们不仅可以相互作用,而且又能和一些有机试剂反应,生成许多相应的化合物。真是名目繁多,举不胜举。本书初版于1963年,再版于1982年,前后共印刷8次,在化学反应方面已作了一定的介绍,但随着时间的推移,科学的不断进步与发展,人们对无机化学反应的了解和需求,亦相应扩大而深化。为此,上海科学技术出版社要求我在第二版的基础上,作再次增订,使内容更丰富,反应更齐全,以满足人们对它日益增长的需要。这是一个很好的建议,也是我个人的宿愿。但鉴于这个任务比较艰巨,自感限于个人精力,颇有心有余而力不足,在征得出版社的同意下,特邀请了于肇德、唐春元两位同志,共同协作,为本书的编写,提供了有力的支持。

关于这次增补部分,于肇德同志负责:镉、钨、锶、镍等30多个元素的有关反应。唐春元同志负责:铝、钴、铁、钐等30多个元素的有关反应。

本人在本版中除对原有内容作了进一步修订外,又在化学名词和有关计量单位方面,结合现行国家规定和要求,作了全面的订正;同时,审核了全部新增补的材料,并修饰了与此相关的文句语气,使与前后内容的写法,达到基本一致的目的。为了迎合客观需要,本人又新编了第三章,使本书更具参考性和实用性;另外,对若干章节亦进行了部分拾遗补缺。

本版共汇编了69个元素和55种阴离子的各种化学反应,估计为20,000条左右。

为了方便读者查阅起见,特在参加反应试剂的程序编排上,重新全面地进行了系统性的梳理和安排。

由于编者水平有限,虽经多方努力,恐仍有不少缺点和错误,

敬希广大读者批评指正。

本书作者署名系根据工作量多少为序。

陈寿椿 1992年6月

目 录

第三版前言

说明

第一章 阳 离 子

第一节.....2	第五节.....689
铅(Pb).....2	钾(K).....689
银(Ag).....33	钠(Na).....720
汞(Hg).....78	铵(NH ₄).....761
第二节.....91	(附 NH ₃ 和NH ₃ ·NI ₃ 的反应)
汞(Hg), 二价汞化合物.....91777
铜(Cu).....116	第六节.....789
砷(As).....145	钨(W).....789
镉(Cd).....197	钼(Mo).....806
铋(Bi).....217	钒(V).....827
铋(Bi).....254	钛(Ti).....850
锡(Sn).....276	铀(U).....866
第三节.....311	铊(Tl).....885
铝(Al).....311	钯(Pd).....907
铬(Cr).....371	硒(Se).....916
锌(Zn).....408	碲(Te).....946
锰(Mn).....438	铍(Be).....965
铁(Fe).....472	金(Au).....979
钴(Co).....518	铂(Pt).....997
镍(Ni).....553	锆(Zr).....1018
第四节.....576	钍(Th).....1038
镁(Mg).....576	铈(Ce).....1056
钡(Ba).....604	锂(Li).....1082
锶(Sr).....628	钪(Sc).....1102
钙(Ca).....639	铷(Rb).....1109
(附 碳化钙[CaC ₂]的反应)	铯(Cs).....1117
.....682	镧(La).....1135

钇(Y)	1154
钇(Ru)	1164
铈(Rh)	1173
铈(Os)	1177
铈(Ir)	1184
铈(In)	1197
铈(Ge)	1204
铈(Er)	1222
铈(Gd)	1232
铈(Eu)	1236
铈(Dy)	1237
铈(Ga)	1238
铈(Hf)	1245

铈(Nb)	1246
铈(Ta)	1256
铈(Nd)	1262
铈(Ra)	1280
铈(Tc)	1285
铈(Pr)	1288
铈(Sm)	1294
铈(Tb)	1304
铈(Tm)	1305
铈(Yb)	1307
铈(Ra)	1312
铈(D)	1313
铈(Ho)	1317

第二章 阴 离 子

第一节

碳酸根离子(CO_3^{2-})	1320
碳酸氢根离子(HCO_3^-)	1325
(附 碳、一氧化碳、二氧化碳 和羧等的反应)	1326
草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)	1344
酒石酸根离子($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$)	1348
氟离子(F^-)	1352
亚硫酸根离子(SO_3^{2-})	1363
(附 焦亚硫酸及磺酸根离子 的反应)	1372
亚砷酸根离子(AsO_3^{3-})	1374
(附 偏亚砷酸根离子 AsO_2^-)	1374
砷酸根离子(AsO_4^{3-})	1376
磷酸根离子(PO_4^{3-})	1401
(附 磷离子及其相关化合物 的反应)	1412

第二节

硫酸根离子(SO_4^{2-})	1439
铬酸根离子(CrO_4^{2-})	1447
(附 重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)	1447

第三节

硼酸根离子(BO_3^{3-})	1454
(附 四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$)	1454
硫离子(S^{2-})	1473
氰亚铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{4-}$	1500
氰铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1508

第四节

硫代硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)	1513
氯离子(Cl^-)	1522
硫氰酸根离子(SCN^-)	1539
氰离子(CN^-)	1547
(一、附 氰 $[\text{CN}]_2$ 的有关反 应)	1557
(二、附 卤化氰 $[\text{CNX}]$ 、氨基 氰 $[\text{CN}\cdot\text{NH}_2]$ 的有关反应)	1560
溴离子(Br^-)	1563
(附 溴 $[\text{Br}_2]$ 和溴化物的反应)	1564
碘离子(I^-)	1579
(附 碘 $[\text{I}_2]$ 和负一价碘的化合 物反应)	1579

第五节

亚硝酸根离子(NO_2^-)	1595
硝酸根离子(NO_3^-)	1604
(附 氮、一氧化氮和二氧化氮等的反应)	1616
氯酸根离子(ClO_3^-)	1627
乙酸根离子(CH_3COO^-)	1635
第六节	1638
亚磷酸根离子(HPO_3^{2-})	1639
次磷酸根离子(H_2PO_2^-)	1644
偏磷酸根离子(PO_3^-)	1647
焦磷酸根离子($\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$)	1650
(附 连二磷酸根离子的反应)	1652
高锰酸根离子(MnO_4^-)	1654
溴酸根离子(BrO_3^-)	1659
碘酸根离子(IO_3^-)	1664
(附 正三价以上的碘的化合物反应)	1664
次碘酸根离子(OI^-)	1674
(附 一氯化碘 $[\text{ICl}]$ 和正一	

价碘的化合物反应)	1674
次氯酸根离子(OCl^-)	1678
硅酸根离子(SiO_3^{2-} 或 SiO_4^{4-})	1684
(附 硅及其化合物的反应)	1685
氟硅酸根离子($[\text{SiF}_6]^{2-}$)	1706
高氯酸根离子(ClO_4^-)	1709
氰酸根离子(OCN^-)	1714
过(二)硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)	1716
连二亚硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)	1721
(附 连二硫酸、连三硫酸、连四硫酸及连五硫酸根离子的反应)	1723
柠檬酸根离子($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$)	1726
水杨酸根离子($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$)	1728
苯甲酸根离子($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$)	1730
甲酸根离子(HCO_2^-)	1732
丁二酸根离子($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$)	1735
过氧化氢(H_2O_2)	1737
(附 臭氧的反应)	1743

第三章 主要常见试剂

第一节 肼(联氨)(H_2NNH_2)	1747
第二节 羟胺(胘)(NH_2OH)	1757
第三节 甲醇(CH_3OH)	1760
第四节 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	1765

第五节 氯仿(CHCl_3)	1776
(附 碘仿 $[\text{CHI}_3]$ 的反应)	1779
第六节 四氯化碳(CCl_4)	1780
第七节 二硫化碳(CS_2)	1784

附录 (各种常用试剂的配制)	1795
----------------	------

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和稀酸中。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：

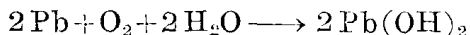
铅 Pb^{2+} 、银 Ag^+ 、亚汞 Hg_2^{2+}

铅 Pb

铅在自然界中以各种形态的化合物存在。最重要的铅矿石为方铅矿 (PbS)。

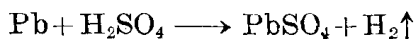
铅是淡青白色的重金属，密度 11.34 克/厘米³，质极软易于切开，在 327.3°C 时熔化，在空气中迅速氧化而在其表面形成一层氧化铅，使铅不致进一步氧化。在电动序中，铅恰位于氢的前面。

水本身与铅不起作用，但有空气存在时，铅逐渐被水分解而生成氢氧化铅：

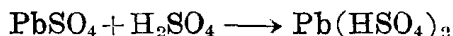


但与硬水接触时，铅被盖上一层不溶性盐（主要是硫酸铅及碱式碳酸铅）的保护薄膜，因而防止了水的继续作用和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的形成。

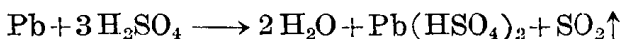
铅可以被所有的酸侵蚀而形成盐，但多数铅盐均难溶于水：铅一旦与酸接触后，在表面上即形成一层盐膜而妨碍其继续与酸作用。铅可根据下列的方程式与稀硫酸立刻发生作用：



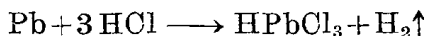
但硫酸铅不溶于稀硫酸，故反应立即停止。这一层保护性的硫酸铅能溶解于热的浓硫酸而形成可溶性的硫酸氢铅：



故热的浓硫酸能作用于新暴露的铅表面：

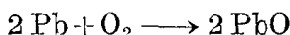


铅和盐酸作用的情况与硫酸所发生的情况十分相似。在铅表面形成的氯化铅保护薄层，可溶解于热的浓盐酸，而形成 HPbCl_3 。因此铅亦溶解于浓盐酸：



铅能溶解于稀硝酸，但并不溶解于浓硝酸，故在配制铅溶液时，应该用稀硝酸。

有机酸，特别是乙酸，在氧存在时亦可溶解铅：



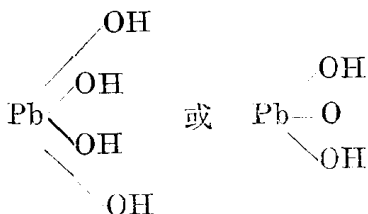
铅有下列几种氧化物： Pb_2O 、 PbO 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 PbO_2 。

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。

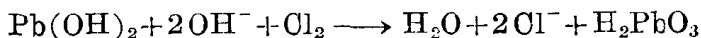
Pb_2O 在空气中加热甚易氧化为 PbO 。

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。



(原高铅酸) (偏高铅酸)

偏高铅酸是由氢氧化铅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：

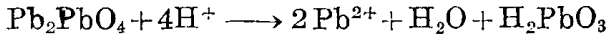


1107106

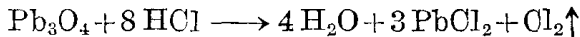
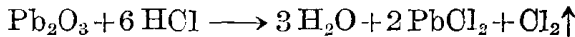
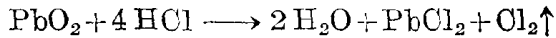
• 3 •

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

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。

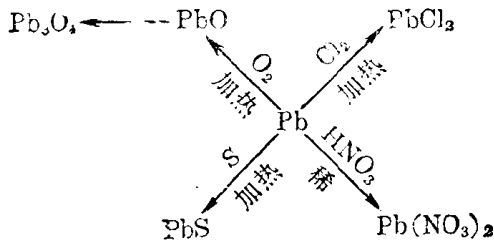


这些盐样的氧化物均完全与锰的氧化物相似；当它们用盐酸处理时，即有氯产生，同时在开始时所释出的高铅酸，具有类似过氧化物的性质：



大多数铅盐均难溶或不溶于水；但均溶解于稀硝酸（熔化的铬酸铅例外，它很难溶解于稀硝酸）。

铅的主要化学反应提要：



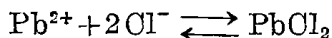
在浓碱溶液中，铅可形成二价的铅酸盐：



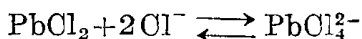
铅离子的反应

【1】 氯离子

在不太稀的铅盐溶液中，遇盐酸或氯离子，则产生一种白色氯化铅的沉淀。



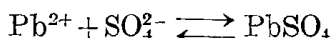
这个沉淀难溶于冷水,但尚溶解于热水(当冷却时则又析出呈针状形)。倘遇有氯化钠或盐酸中的低浓度的氯离子存在时,将减低氯化铅的溶解度;但在高浓度时则将增加其溶解度。这是该化合物形成络离子而变为更易溶解的缘故。



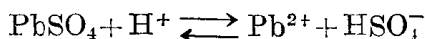
将上述溶液稀释后,反应即行逆向,而 PbCl_2 又复沉淀。

【2】 硫酸根离子

硫酸或可溶性硫酸盐的硫酸根离子遇铅盐溶液即生成白色细微的硫酸铅结晶沉淀。

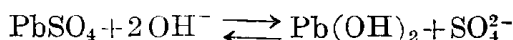


硫酸铅难溶于水,不溶于稀硫酸及含醇的溶液中,能溶解于热而稀的硝酸及盐酸中,且甚易溶解于热的浓硫酸(形成 HSO_4^{-} 离子)。

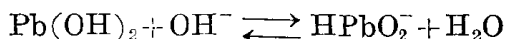


当溶液被稀释,则反应逆向,而又有 PbSO_4 重新沉淀析出。

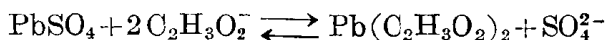
铅可认为是一种两性物质,它的大多数化合物均通过形成铅酸根离子而溶解于碱金属的氢氧化物溶液中。硫酸铅甚易被碱分解:



当另以碱加入溶液时,氢氧化铅即进至溶液中:

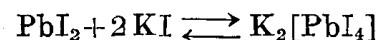


硫酸铅的沉淀亦溶解于乙酸铵溶液(形成极微离解的乙酸铅分子)。



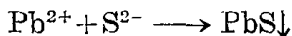
【3】 碘化钾

碘化钾溶液遇铅盐即有黄色碘化铅沉淀形成。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。

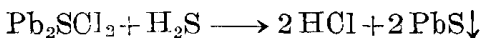
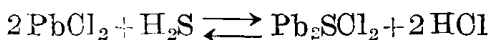


【4】 硫离子

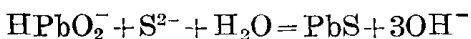
在中性及微酸性(pH=4)的铅盐溶液中加入 S²⁻ 离子后，即有黑色硫化铅沉淀析出。



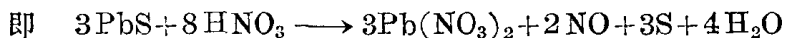
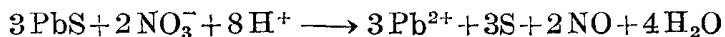
当有盐酸存在时，则沉淀在开始时常为红色，这是由于形成二氯硫化二铅(Pb₂SCl₂)之故。但如将溶液稀释并通入过量的硫化氢后，则红色物立即分解而形成黑色硫化铅。



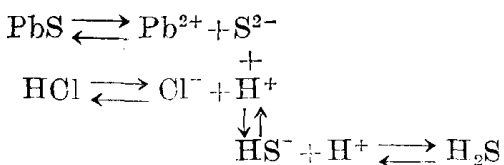
在碱性溶液中：



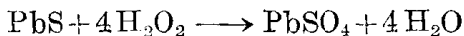
硫化铅不溶于水、稀盐酸、碱金属的氢氧化物及硫化物中，微溶于碱金属的多硫化物溶液中，易溶解于热稀硝酸(通过 S²⁻ 离子的氧化)其反应式为：



浓盐酸亦能溶解硫化铅，因氢离子的作用可使 S²⁻ 离子转变为弱离解的 H₂S。

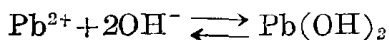


硫化铅与过氧化氢作用后即变为白色硫酸铅。

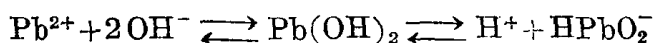


【5】 OH⁻ 离子

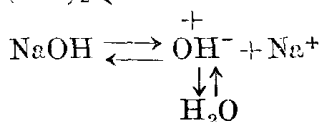
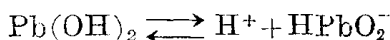
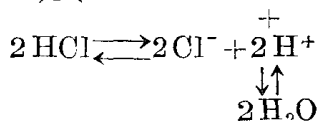
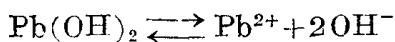
可溶性的铅盐溶液遇高浓度的 OH⁻ 离子即产生一种白色胶状氢氧化铅沉淀。



氢氧化铅系两性物质,故可像酸或碱一样能在溶液中电离:

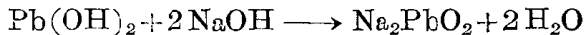


因为它具有两性,故可与酸和碱相互作用:



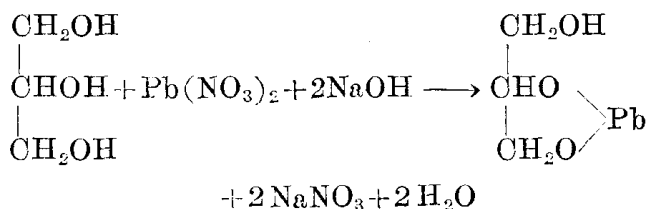
在第二个反应中,只有当反应被强制走向右边时才能达到平衡;因而有极低浓度的铅离子遗留在溶液中。这种情况说明,几乎所有不溶性的铅盐均能溶解于碱金属的氢氧化物,同时铅离子浓度则被降低至该化合物饱和溶液的“溶度积”常数之下。

氢氧化铅溶解于过量的氢氧化钠而形成铅酸钠。

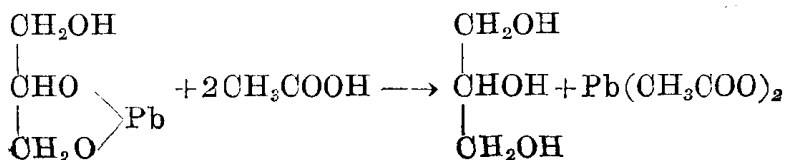


过氧化氢或过二硫酸盐的溶液能使铅酸盐溶液沉淀出棕色二氧化铅。

Pb^{2+} 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。

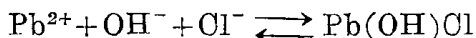


当溶液为酸性时,甘油铅则分解为甘油和相应酸的铅盐:



【6】 氢氧化铵

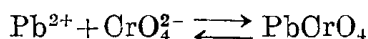
可溶性铅盐溶液遇氢氧化铵，即生成组成不一致的碱式盐沉淀。



这些沉淀均不溶于过量的试剂中。这是由于氢氧化铵中的 OH^- 离子浓度低，不足以使铅离子转变至铅酸根离子的缘故。

【7】 铬酸根离子

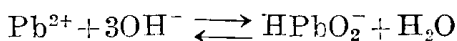
在中性或微酸性铅盐溶液中遇铬酸根离子，即生成黄色细微的铬酸铅沉淀。



遇重铬酸根离子亦能产生相同的沉淀，这是由于重铬酸根离子与铬酸根离子间存在有如下的平衡：

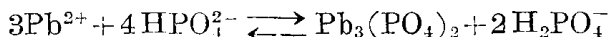


铬酸铅和重铬酸铅的“溶度积”常数，彼此有明显的区别（即使在重铬酸盐溶液中伴有相当小量的铬酸根离子）。通常铬酸根离子的“溶度积”首先超过常数，因而发生沉淀。沉淀溶解于强酸，这种情况从上述平衡反应中可以看出。在氢离子浓度高的情况下，促使反应向左，结果使溶液中的 CrO_4^{2-} 离子减少。这个变换是在沉淀的溶液中进行。在相似的情况下，可以得到一个结论，即沉淀不溶解于乙酸及其他弱酸。沉淀亦易溶解于碱金属的氢氧化合物中（但不溶于氢氧化铵），而使铅离子转变至铅酸根离子。



【8】 磷酸氢二钠

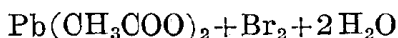
在铅盐溶液中遇磷酸氢二钠，即生成白色磷酸铅沉淀：

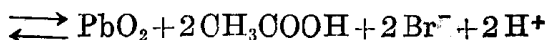


此沉淀溶解于硝酸和碱金属的氢氧化合物中。

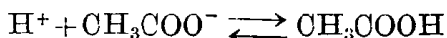
【9】 氯、溴、过氧化氢及次氯酸钠

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。

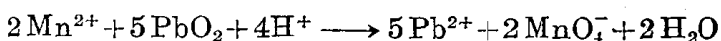




这个溶液有非常容易变酸的倾向。一般可用乙酸钠消除它的 H^+ 而使反应完成。

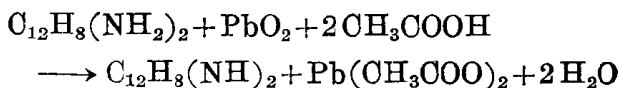


二氧化铅不溶解于氧化酸或碱中，但溶解于还原酸、酸和还原剂如亚硫酸钠中。二氧化铅系一很好的氧化剂，它能氧化锰离子至高锰酸根离子（在硝酸存在下）。

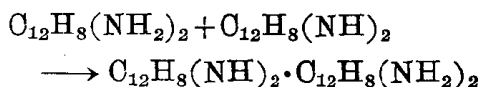


【10】 联苯胺

联苯胺 (Benzidine) $[\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2]$ 在乙酸溶液中，可被二氧化铅氧化至蓝色醌式 (meriquinoid) 化合物。



而所生成的联苯亚胺 $[\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH})_2]$ 即与第二个联苯胺的分子形成蓝色化合物：



这个化合物的染色强度是非常高的，故这个反应对于铅来讲乃是极灵敏的反应。不过锰、铋、钴、镍、铊、银等离子及其他氧化剂往往亦能发生类似作用，但在碱性溶液中，则只有铊发生干扰。

双二甲氨基代二苯基甲烷 [Tetramethyl-diamino-diphenyl methane, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$] 可以代替联苯胺，在碱性溶液中亦可得蓝色产物，结果同样灵敏，但铁及大量的铜有干扰作用。

灵敏度：1 微克 Pb。极限浓度：1:50,000。

试剂：0.05% 联苯胺在 10% 乙酸中。

【11】 双硫脲 (Dithizone)

双硫脲遇铅离子于中性、氨、碱性或碱金属的氰化物溶液，生成暗红色内络化合物：