

陈鹤格 廖理先 于建德 编

中国  
无线电学  
史话

上海科学技术出版社

# 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

## 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

# 说 明

1. 本书为了叙述方便起见, 根据普通分析化学的分组方式, 分别列为阳离子和阴离子两章; 同时, 按照各离子的某些共通性质, 在每章中又组合为若干节, 分别加以叙述、讨论。稀有金属元素为数不少, 在阳离子部分另立一节, 予以各个专门介绍。至于某些单体元素, 则根据它的性质, 一并列入其相应的阳离子或阴离子中讨论。另外, 适应客观需要, 本书又另增了第三章, 主要是着重介绍常用的胼、羟胺、甲醇、乙醇、氯仿、二硫化碳和四氯化碳等的有关各种反应, 以供读者查考。

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, 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)可能发生之许多一般反应, 予以列述。

3. 鉴别反应所用的试剂, 以它的中文名称用黑体字单独列为一行, 然后在其下面叙述某离子的各个反应; 各试剂的排列先后, 原则上是按沉淀、氧化、还原等反应为序。一般反应所用的试剂, 则以它的化学式用黑体字单独列为一行, 随后分别介绍某离子的各化合物与该试剂的种种反应。各试剂的排列分为(1)无机试剂: 按元素、氧化物、酸、碱、盐、其他和加热等为序; (2)有机试剂: 按烃、烃的衍生物、酸、酯、醇、酚、醛、酮等为序。至于各类试剂的排列, 则又按其化学式的第一个英文字母的顺序为序。今以某离子为例, 将其编排形式介绍如下:

## 某离子的反应

**【1】 碘化钾……(鉴别反应用的试剂)**

- 【2】  $I_2$ ……(一般反应用的试剂, 以下同)
- 【3】  $SO_2$
- 【4】  $HCl$
- 【5】  $NaOH$
- 【6】  $NH_4Cl$
- 【7】 加热

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

5. 书中用到的几种符号:

- (1)  $\Delta$ 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)  $\longrightarrow$ 表示反应方向。  $\rightleftharpoons$ 表示可逆反应。
- (5)  $\varepsilon$ 表示电解。
- (6) 在反应式中有“M”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) pH 系代表氢离子值。
- (9)  $\alpha$ 、 $\beta$ 系希腊字母, 表示位次, 但亦有用阿拉伯数字表示之。
- (10) *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, 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  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  等。

7. 在个别反应中, 由于生成物比较复杂, 而且它的结构式尚未得到证明者, 暂仍用普通化学式表示之。

8. 本书中个别地方所称之“族”, 除特别注明者外, 一般是指分析化学中之分组而言。

9. 本书中少数化学物的反应, 如未注明反应条件者, 一般是

在水溶液中进行反应的。

10. 化学物的溶液浓度,在本书中有如下几种表示方式:

(1)  $\%(m/m)$ : 这种溶液在配制时,是将溶质和水(或溶剂)均以质量(以克计算)方式配制成的。一般化学书上或化工产品所用的百分浓度,就是指这一种。在习惯上有时往往只写%,其后不另加 $(m/m)$ 。

(2)  $\%(m/V)$ : 这是指溶质以质量(克)计,在配制溶液时,只要用水(或溶剂)将溶质溶解后,再稀释至 100 毫升。

(3)  $\%(V/V)$ : 这是指溶质亦为液体,以毫升计量,在配制溶液时,是用水稀释至 100 毫升。

(4) 摩/升(mol/L): 这是指 1 升溶液中含有所需某溶质的物质的量(摩)。例如,氯化钠溶液(1/2 摩/升),即表示 1 升溶液中溶解有 1/2 摩氯化钠(即 29.2213 克)。余类推。

11. 本书中所用的计量单位,均按 1986 年 5 月 19 日国务院正式颁布的《中华人民共和国法定计量单位》的规定,参照中国计量出版社 1989 年 1 月出版的《科技图书著译编辑手册》,进行了系统性的调整。

12. 关于化学名词的命名方面,一般均根据 1987 年由科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》第三版(缩印本)命名。



# 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 <sub>4</sub> ).....761
第二节.....91	(附 NH <sub>3</sub> 和 NH <sub>3</sub> ·NI <sub>3</sub> 的反应)
汞(Hg), 二价汞化合物.....91	.....777
铜(Cu).....116	第六节.....789
砷(As).....145	钨(W).....789
镉(Cd).....197	钼(Mo).....806
锑(Sb).....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 <sub>2</sub> ]的反应)	铯(Cs).....1117
.....682	镧(La).....1135

钇(Y) .....	1154	铌(Nb) .....	1246
钌(Ru) .....	1164	钽(Ta) .....	1256
铑(Rh) .....	1173	钕(Nd) .....	1262
锇(Os) .....	1177	铼(Re) ..	1280
铱(Ir) .....	1184	铊(Tl) .....	1285
铟(In) .....	1197	镧(La) .....	1288
锗(Ge) .....	1204	铈(Ce) .....	1294
铷(Rb) .....	1222	镨(Pr) .....	1304
钆(Gd) .....	1232	铈(Ce) .....	1305
铕(Eu) .....	1236	镱(Yb) .....	1307
镝(Dy) .....	1237	镭(Ra) .....	1312
镓(Ga) .....	1238	氘(D) .....	1313
铪(Hf) .....	1245	钬(Ho) .....	1317

## 第二章 阴 离 子

第一节 .....	1320	第三节 .....	1454
碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ ) .....	1320	硼酸根离子( $\text{BO}_3^{3-}$ ) .....	1454
碳酸氢根离子( $\text{HCO}_3^-$ ) .....	1325	(附 四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ )	
(附 碳、一氧化碳、二氧化碳		.....	1454
和脲等的反应) .....	1326	硫离子( $\text{S}^{2-}$ ) .....	1473
草酸根离子( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) .....	1344	氰亚铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1500
酒石酸根离子( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) .....	1348	氰铁酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1508
氟离子( $\text{F}^-$ ) .....	1352	第四节 .....	1513
亚硫酸根离子( $\text{SO}_3^{2-}$ ) .....	1363	硫代硫酸根离子( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) .....	1513
(附 焦亚硫酸及硫酸根离子		氯离子( $\text{Cl}^-$ ) .....	1522
的反应) .....	1372	硫氰酸根离子( $\text{SCN}^-$ ) .....	1539
亚砷酸根离子( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) .....	1374	氰离子( $\text{CN}^-$ ) .....	1547
(附 偏亚砷酸根离子 $\text{AsO}_2^-$ )		(一、附 氰 $[\text{CN}]_2$ 的有关反	
.....	1374	应) .....	1557
砷酸根离子( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) .....	1386	(二、附 卤化氰 $[\text{CNX}]$ 、氨基	
磷酸根离子( $\text{PO}_4^{3-}$ ) .....	1401	氰 $[\text{CN}\cdot\text{NH}_2]$ 的有关反应) ..	1560
(附 磷离子及其相关化合物		溴离子( $\text{Br}^-$ ) .....	1563
的反应) .....	1412	(附 溴 $[\text{Br}_2]$ 和溴化物的反应)	
第二节 .....	1439	.....	1564
硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ ) .....	1439	碘离子( $\text{I}^-$ ) .....	1579
铬酸根离子( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) .....	1447	(附 碘 $[\text{I}_2]$ 和负一价碘的化合	
(附 重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )		物反应) .....	1579
.....	1447	第五节 .....	1595

亚硝酸根离子( $\text{NO}_2^-$ )	1595	价碘的化合物反应)	1674
硝酸根离子( $\text{NO}_3^-$ )	1604	次氯酸根离子( $\text{OCl}^-$ )	1678
(附  氮、一氧化氮和二氧化氮等的反应)	1616	硅酸根离子( $\text{SiO}_3^{2-}$ 或 $\text{SiO}_4^{4-}$ )	1684
氯酸根离子( $\text{ClO}_3^-$ )	1627	(附  硅及其化合物的反应)	1685
乙酸根离子( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )	1635	氟硅酸根离子( $[\text{SiF}_6]^{2-}$ )	1706
第六节	1638	高氯酸根离子( $\text{ClO}_4^-$ )	1709
亚磷酸根离子( $\text{HPO}_3^{2-}$ )	1639	氰酸根离子( $\text{OCN}^-$ )	1714
次磷酸根离子( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ )	1644	过(二)硫酸根离子( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )	1716
偏磷酸根离子( $\text{PO}_3^-$ )	1647	连二亚硫酸根离子( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ )	1721
焦磷酸根离子( $\text{P}_2\text{O}_4^{4-}$ )	1650	(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
(附  连二磷酸根离子的反应)	1652	柠檬酸根离子( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^{3-}$ )	1726
高锰酸根离子( $\text{MnO}_4^-$ )	1654	水杨酸根离子( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ )	1728
溴酸根离子( $\text{BrO}_3^-$ )	1659	苯甲酸根离子( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ )	1730
碘酸根离子( $\text{IO}_3^-$ )	1664	甲酸根离子( $\text{HCO}_2^-$ )	1732
(附  正三价以上的碘的化合物反应)	1664	丁二酸根离子( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ )	1735
次碘酸根离子( $\text{OI}^-$ )	1674	过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1737
(附  一氯化碘 $[\text{ICl}]$ 和正一		(附  臭氧的反应)	1743

### 第三章 主要常见试剂

第一节  肼(联氨)( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ )	1747	第五节  氯仿( $\text{CHCl}_3$ )	1776
(附  肼及其化合物的反应)	1747	(附  碘仿 $[\text{CHI}_3]$ 的反应)	1779
第二节  羟胺(胍)( $\text{NH}_2\text{OH}$ )	1757	第六节  四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )	1780
第三节  甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	1760	第七节  二硫化碳( $\text{CS}_2$ )	1784
第四节  乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	1765		
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：

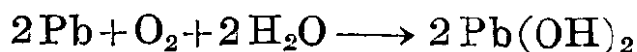
铅  $\text{Pb}^{2+}$ 、银  $\text{Ag}^+$ 、亚汞  $\text{Hg}_2^{2+}$

### 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 ( $\text{PbS}$ )。

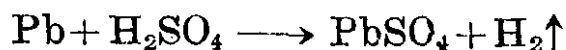
铅是淡青白色的重金属，密度 11.34 克/厘米<sup>3</sup>，质极软易于切开，在 327.3°C 时熔化，在空气中迅速氧化而在其表面形成一层氧化铅，使铅不致进一步氧化。在电动序中，铅恰位于氢的前面。

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。

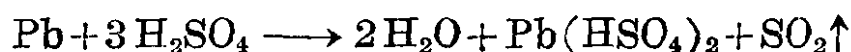
铅可以被所有的酸侵蚀而形成盐，但多数铅盐均难溶于水；铅一旦与酸接触后，在表面上即形成一层盐膜而妨碍其继续与酸作用。铅可根据下列的方程式与稀硫酸立刻发生作用：



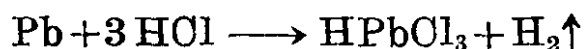
但硫酸铅不溶于稀硫酸，故反应立即停止。这一层保护性的硫酸铅能溶解于热的浓硫酸而形成可溶性的硫酸氢铅：



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 $\text{HPbCl}_3$ 。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：



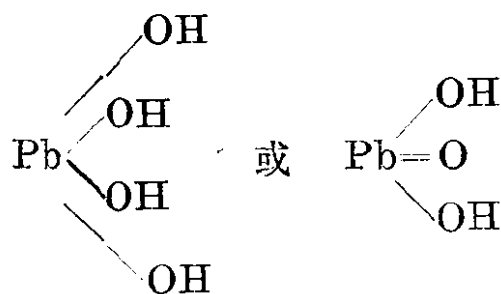
铅有下列几种氧化物： $\text{Pb}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 。

在上述氧化物中，密陀僧( $\text{PbO}$ )可算是碱酐，且由此可以衍生许多二价铅盐。

$\text{PbO}$  微溶于水，呈碱性反应，易溶于稀硝酸。

$\text{Pb}_2\text{O}$  在空气中加热甚易氧化为  $\text{PbO}$ 。

$\text{PbO}_2$  是一种两性氧化物，主要呈酸的性质，或可认为是原高铅酸( $\text{H}_4\text{PbO}_4$ )或偏高铅酸( $\text{H}_2\text{PbO}_3$ )的酸酐。



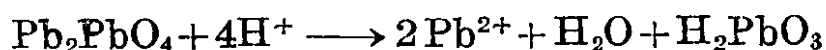
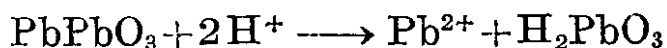
(原高铅酸)      (偏高铅酸)

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：

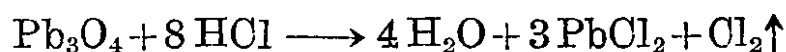
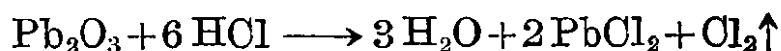
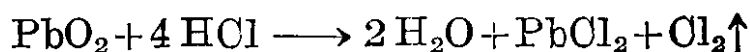


其他二个铅的氧化物  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ，或可认为高铅酸的盐；例如  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  可称作为偏高铅酸铅，而  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  则可称作为原高铅酸铅。

$\text{Pb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  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。

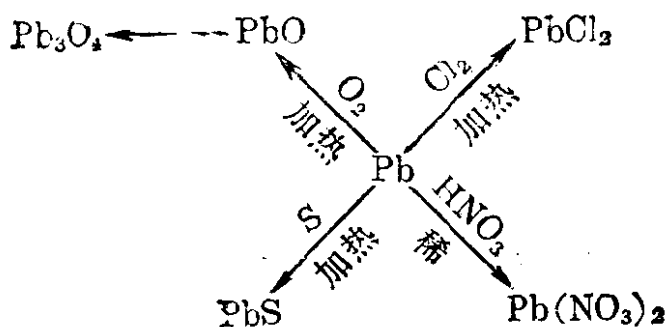


这些盐样的氧化物均完全与锰的氧化物相似；当它们用盐酸处理时，即有氯产生，同时开始时所释出的高铅酸，具有类似过氧化物的性质：

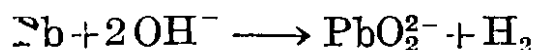


大多数铅盐均难溶或不溶于水；但均溶解于稀硝酸（熔化的铬酸铅例外，它很难溶解于稀硝酸）。

铅的主要化学反应提要：



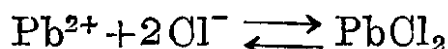
在浓碱溶液中，铅可形成二价的铅酸盐：



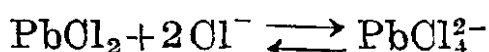
## 铅离子的反应

### 【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。



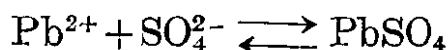
这个沉淀难溶于冷水,但尚溶解于热水(当冷却时则又析出呈针状形)。倘遇有氯化钠或盐酸中的低浓度的氯离子存在时,将减低氯化铅的溶解度;但在高浓度时则将增加其溶解度。这是该化合物形成络离子而变为更易溶解的缘故。



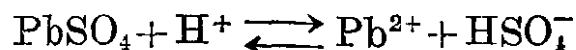
将上述溶液稀释后,反应即行逆向,而  $\text{PbCl}_2$  又复沉淀。

### 【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。

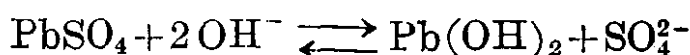


硫酸铅难溶于水,不溶于稀硫酸及含醇的溶液中,能溶解于热而稀的硝酸及盐酸中,且甚易溶解于热的浓硫酸(形成  $\text{HSO}_4^{-}$  离子)。

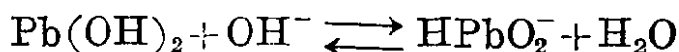


当溶液被稀释,则反应逆向,而又有  $\text{PbSO}_4$  重新沉淀析出。

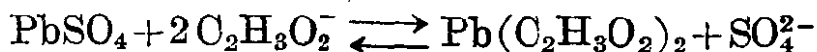
铅可认为是一种两性物质,它的大多数化合物均通过形成铅酸根离子而溶解于碱金属的氢氧化物溶液中。硫酸铅甚易被碱分解:



当另以碱加入溶液时,氢氧化铅即进至溶液中:



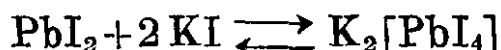
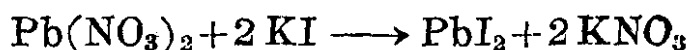
硫酸铅的沉淀亦溶解于乙酸铵溶液(形成极微离解的乙酸铅分子)。



### 【3】 碘化钾

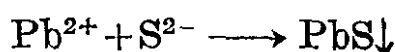
碘化钾溶液遇铅盐即有黄色碘化铅沉淀形成。其沉淀能中度溶解于沸水而形成无色溶液,当此溶液放冷时则有金黄色片状物析出。它亦溶解于过量的碘化钾溶液中而形成络盐;当溶液被稀释时,即分解而析出碘化铅。



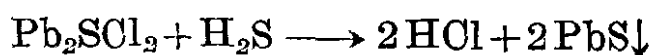
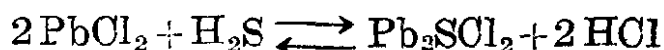


#### 【4】 硫离子

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



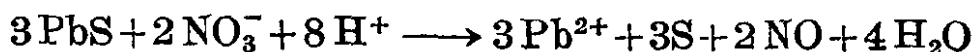
当有盐酸存在时, 则沉淀在开始时常为红色, 这是由于形成二氯硫化二铅( $\text{Pb}_2\text{SCl}_2$ )之故。但如将溶液稀释并通入过量的硫化氢后, 则红色物立即分解而形成黑色硫化铅。



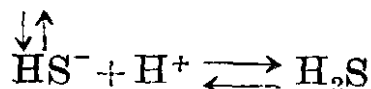
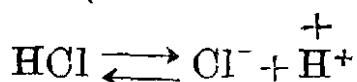
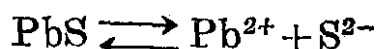
在碱性溶液中:



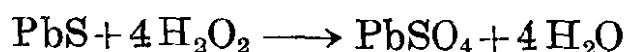
硫化铅不溶于水、稀盐酸、碱金属的氢氧化物及硫化物中, 极微溶于碱金属的多硫化物溶液中, 易溶解于热稀硝酸(通过 $\text{S}^{2-}$ 离子的氧化)其反应式为:



浓盐酸亦能溶解硫化铅, 因氢离子的作用可使 $\text{S}^{2-}$ 离子转变为弱离解的 $\text{H}_2\text{S}$ 。



硫化铅与过氧化氢作用后即变为白色硫酸铅。



#### 【5】 $\text{OH}^-$ 离子

可溶性的铅盐溶液遇高浓度的 $\text{OH}^-$ 离子即产生一种白色胶状氢氧化铅沉淀。

