

上海市大学教材

无机化学

化工类

上海人民出版社

无机化学

(化工类用)

《无机化学》编写组编

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 10 5/8 插页 1 字数 257,000

1974年2月第1版 1974年2月第1次印刷

印数 1—20,000

统一书号: 13171·84 定价: 0.87 元

甲

三〇四四

毛主席语录

我们的教育方针，应该使受教育者在德育、智育、体育几方面都得到发展，成为有社会主义觉悟的有文化的劳动者。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

教材要彻底改革，有的首先删繁就简。

出版说明

《无机化学》是在《初等化学》的基础上,从生产实际出发,主要介绍反应速度、化学平衡、电离平衡、氧化还原、络合物以及重要元素及其化合物的性质等内容。同时,运用物质结构与周期律分析事物变化的内因,总结元素性质的变化规律,并运用这些规律和知识结合定性分析,讨论工业“三废”的综合利用和对某些工业样品进行离子鉴定和分离。

本书为上海市大学化工类型各专业的基础课教材。我们在编写时力求贯彻辩证唯物主义观点,坚持理论联系实际和少而精的原则。由于我们思想水平不高,实践经验又少,书中一定存在不少缺点和错误,希望广大工农兵和革命师生批评指正。

参加本书编写的有上海化工学院、上海纺织工学院、上海科学技术大学和同济大学等校部分同志。

在本书编审过程中,曾得到上海市化工局、冶金局及其所属工厂和外省市有关工厂领导、工人、技术人员的支持和协助,谨此表示感谢。

一九七三年九月

目 录

引言	1
第一章 原子结构与周期律	5
1-1 原子核外电子的运动状态	5
1-2 原子的电子层结构与元素周期系	9
1-3 元素性质递变的周期性	14
1. 元素形成化学键的类型	14
2. 元素的金属性和非金属性	19
3. 元素的氧化值	21
习题	23
第二章 硫和硫酸工业	25
2-1 硫酸工业	25
1. 硫酸工业的原料	25
2. 接触法制硫酸	28
3. 硫酸及硫酸盐	31
2-2 硫的其它含氧化合物	33
1. 二氧化硫、亚硫酸及其盐	33
2. 硫代硫酸及其盐	36
3. 连二亚硫酸钠	38
2-3 硫的氢化物和金属硫化物	38
1. 硫化氢	39
2. 硫化物	41
习题	42
第三章 化学反应速度和化学平衡	44
3-1 化学反应速度	44
3-2 影响反应速度的因素	45
1. 浓度对反应速度的影响	45
2. 温度对反应速度的影响	48
3. 催化剂对反应速度的影响	48
4. 活化分子和活化能的概念	49
3-3 化学平衡	51

1. 可逆反应与化学平衡	51
2. 平衡常数	53
3-4 化学平衡的移动	60
1. 浓度对平衡移动的影响	60
2. 压力对平衡移动的影响	61
3. 温度对平衡移动的影响	62
3-5 化学反应速度和化学平衡的应用	65
习题	67
第四章 氮和合成氨工业	69
4-1 氮	69
4-2 合成氨工业	70
1. 合成氨工业的重要性	70
2. 合成氨的生产过程	71
4-3 氨分子的结构	76
1. 氨分子结构	76
2. 极性分子和非极性分子	76
4-4 氨的性质	79
1. 加合反应	80
2. 氧化反应	82
4-5 硝酸	82
1. 硝酸的工业制法	83
2. 硝酸的性质	84
3. 亚硝酸	87
4-6 磷及其化合物	87
习题	88
第五章 电离平衡	91
5-1 弱电解质的电离	91
1. 一元弱酸弱碱的电离平衡	91
2. 同离子效应	93
3. 多元酸的电离	95
5-2 水的电离 pH 值	96
1. 水的离子积 pH 值	96
2. 缓冲溶液	99
5-3 沉淀与溶解	102
1. 溶度积	102
2. 沉淀的生成与溶解	104
5-4 中和与水解	108
习题	112

第六章 氯碱工业和电化学	114
6-1 氯碱工业	114
1. 氯碱工业的重要性	114
2. 食盐电解	115
6-2 电化学	120
1. 原电池	120
2. 氧化电位	123
3. 氧化电位与电解	126
习题	129
第七章 卤素及氧化还原	130
7-1 氯	130
1. 单质氯	130
2. 氯化氢及盐酸	131
3. 氯的含氧酸及其盐	133
4. 氯化物性质的变化规律	136
7-2 卤素性质的变化规律	137
1. 卤素的氧化性及卤素离子的还原性	138
2. 卤化氢的还原性及酸性	139
3. 卤素含氧酸的氧化性	140
7-3 周期系 V-VII 类主族元素的通性	141
7-4 氧化还原	143
1. 氧化还原反应的方向	143
2. 常用的氧化剂与还原剂	146
3. 氧化还原反应方程式的配平	149
习题	151
第八章 硅及硅酸盐材料	154
8-1 晶体的内部结构	154
8-2 硅	159
1. 硅的结构和性质	159
2. 半导体硅材料	161
8-3 二氧化硅及硅酸	165
1. 二氧化硅	165
2. 硅酸	167
8-4 硅酸盐材料	168
1. 天然硅酸盐材料	168
2. 合成硅酸盐材料	169
习题	173

第九章 几种金属及其重要化合物(一)	175
9-1 钠和碳酸钠	175
1. 钠	175
2. 碳酸钠	178
9-2 铝和氧化铝	180
1. 铝	180
2. 氧化铝	184
9-3 锡和氯化亚锡	188
1. 锡	188
2. 氯化亚锡	191
3. 锡、铅及其化合物的性质	193
9-4 周期系 I-IV 类主族元素的通性	195
1. 镁、钙及其重要化合物	196
2. 周期系 I-IV 类主族元素的通性	198
习题	200
第十章 几种金属及其重要化合物(二)	202
10-1 铜和硫酸铜	202
1. 铜	202
2. 硫酸铜	204
10-2 铬和重铬酸钠	206
1. 铬	206
2. 重铬酸钠及其它铬的化合物	208
10-3 铁和钢	214
1. 铁及其化合物	214
2. 钢	218
10-4 过渡元素的通性	221
10-5 金属腐蚀和防腐	225
1. 金属腐蚀的原因	226
2. 金属的防腐	228
习题	231
第十一章 络合物	233
11-1 络合物的概念	233
1. 络合物的结构	233
2. 络合物的命名	236
11-2 络合物中化学键的本性	236
11-3 络合物在溶液中的状况	238
1. 络合物的不稳定常数	238

2. 络离子的生成与破坏	241
11-4 内络合物	242
11-5 络合物的应用	244
1. 在分析化学中的应用	244
2. 在电镀工业中的应用	246
3. 在稀有元素分离及其它方面的应用	247
习题	248
第十二章 工业“三废”的综合利用	250
12-1 工业“三废”的来源	250
1. 工业废气	250
2. 工业废水	251
3. 工业废渣	252
12-2 战“三废”除公害 大搞综合利用	252
12-3 综合利用举例	254
1. 汞和含汞“三废”	254
2. 从废定影液中回收银	257
实验部分	260
附录	307
I. 国际原子量表(1971)	307
II. 常用酸和碱的比重、百分浓度、当量浓度表	308
III. 25°C 时某些弱电解质的电离常数	309
IV. 难溶电解质的溶度积(18~25°C)	309
V. 标准氧化电位表(25°C)	311
VI. 未知试样定性分析的初步试验	313
VII. 各种阳离子鉴定方法	316
VIII. 试液的制备——固体试样的处理	323
IX. 定性分析试液、试剂配制法	324

引 言

化学和一切自然科学一样，“是人们争取自由的一种武装。”“人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。”从原始社会使用火开始和中世纪冶金、染色、酿酒的出现，直至近代化肥、药物、半导体材料、原子能材料的生产，都标志着化学的不断发展，以及人类在改造自然、利用自然的斗争中所取得的丰硕成果。马克思说：“化学上每一次的进步，都不只会增加有用材料的样数，并且会增加已经被人们认识的有用材料的用途……。”^[1]在现代科学技术的发展中几乎没有一个生产部门能离开化学。

化学是劳动人民在长期生产斗争和科学实验中的经验总结，科学发展的历史表明：只有用辩证唯物主义的观点才能正确地认识自然、改造自然、促进科学的发展。用唯心主义形而上学的观点来处理大量的实践材料只能阻碍科学的发展。化学是自然科学的一个部门，它的发展也是这样。例如，十八世纪上半叶，虽然冶金工业得到迅速的发展，但人们对于冶金过程中普遍产生的燃烧现象不能理解，却用一种幻想的燃素来进行理论解释。因此，在唯心主义形而上学的“燃素说”占统治地位的一百年中，化学停滞不前。直至十九世纪初，“燃素说”被推翻，确立了“原子分子论”后，化学才得以惊人的速度向前发展。

恩格斯指出：“关于原子运动的科学，即化学。”^[2]化学区别于其他自然科学的特殊运动形式是原子的化分和化合。但是，“原子

[1] 马克思：《资本论》第1卷，人民出版社1963年第2版，第664页。

[2] 恩格斯：《自然辩证法》，人民出版社1971年版，第53页。

决不能被看作简单的东西或已知的最小的实物粒子。”^[1]原子仅是物质分层系列中的一个关节点。近百年来由于原子内部矛盾运动的被揭示,人们对化学的认识又进一步深化了。“辩证唯物主义坚决认为,日益发展的人类科学在认识自然界上的这一切里程碑都具有暂时的、相对的、近似的性质。”^[2]无数事实证明,原子内部充满着矛盾,和所有物质一样都是无限可分的。原子内部的矛盾是物质化学变化的内因。因此,我们应该从分析化学变化的内因入手,即揭露出原子内部本身的运动,来认识生产实践中出现的化分和化合、氧化与还原、酸性和碱性、平衡与不平衡等化学变化的规律。我们在学习无机化学时必须学会运用辩证唯物主义的观点来分析和解决问题,反对一切僵死的、孤立的、静止的观点。

无机化学是随着矿物资源的综合利用,近代技术中无机原料的生产和应用而发展起来的。无机工业是化学工业的重要组成部分,它可为其他各生产部门提供广泛的原料,在社会主义建设中有着重要的作用。化学“同时还教导我们如何把生产过程和消费过程上的排泄物投回到再生产过程的循环中去……。”^[3]只有社会主义制度的国家才能真正做到废料用于再生产中。我们的党和国家十分重视“三废”的综合利用,一切从人民的利益出发,多快好省地发展社会主义生产。我们在学习无机化学时必须联系生产实际,做到理论和实践的统一,为三大革命运动服务。“认识从实践始,经过实践得到了理论的认识,还须再回到实践去。”我们结合生产实际,学习化工类专业共同需要的化学基本理论和基础知识,又通过周期律的辩证关系了解元素及其重要化合物的一般变化规律,并利用这些规律和知识讨论工业“三废”综合利用的有关问题,从而懂得理论如何为生产实际服务。同时,进一步通过实验来加深对

[1] 恩格斯:《自然辩证法》,人民出版社1971年版,第247页。

[2] 列宁:《唯物主义与经验批判主义》,人民出版社1971年版,第262页。

[3] 马克思:《资本论》第1卷,人民出版社1963年第2版,第664页。

理论的认识,并模拟生产实践来加强理论与实际的联系。此外,还适当结合定性分析对某些工业样品和“三废”利用产品进行离子鉴定和部分分离。着重于培养分析问题和解决问题的能力。

我们伟大的祖国疆域辽阔,蕴藏着极为丰富的天然资源,为发展我国化学工业提供了雄厚的物质基础。但是,在旧中国,由于帝国主义、封建主义和官僚资本主义的掠夺和残酷压迫,使我国化学工业处于极端落后的状态,绝大部分化工原料和产品要靠国外进口。

新中国成立以后,在伟大领袖毛主席和中国共产党的英明领导下,我国化学工业战线上的广大职工,坚决落实毛主席关于“独立自主”、“自力更生”的伟大方针,奋发图强,艰苦奋斗,使我国化学工业发生了巨大的变化。上海和全国各地一样,化学工业从无到有、从小到大迅速地发展起来。以无机工业的酸、碱、盐为例:硫酸年产量比解放前增长了65.6倍,烧碱年产量增长了83倍,而无机盐解放前几乎全靠国外进口,现今,仅上海就可生产180余种无机盐产品(目前世界上重要的无机盐产品为200余种),其中某些产品还对外出口。此外,在其他化工产品的品种和数量上也都是成千上百倍地增长着。

解放二十余年来,我国化工战线的巨大成就,是在两个阶级、两条道路、两条路线的激烈搏斗中取得的。叛徒、内奸、工贼刘少奇和资产阶级野心家、阴谋家、两面派、叛徒、卖国贼林彪竭力贩卖反动的“唯生产力论”、“洋奴哲学”、“爬行主义”等一整套反革命修正主义黑货,反对毛主席的无产阶级革命路线,妄图阻碍化学工业的发展,瓦解我国社会主义经济,复辟资本主义。用马列主义、毛泽东思想武装起来的化工战线上广大职工,与刘少奇、林彪的反革命修正主义路线进行了坚决斗争,取得了一个又一个的胜利。无产阶级文化大革命,彻底粉碎了刘少奇、林彪的反革命复辟阴谋,更有力地推动了我国生产力的发展。在“以农业为基础、工业

为主导”发展我国国民经济总方针的指导下,“打破洋框框,走自己工业发展道路”,我国化学工业将出现崭新的跃进局面。

让我们在马列主义、毛泽东思想指引下沿着毛主席无产阶级教育革命路线,共同搞好无机化学的教学,为发展我国的化学工业作出新贡献。

第一章 原子结构与周期律

世界是物质的。运动着和发展着的物质世界是一个有联系的、统一的整体。目前,世界上已知的几百万种单质和化合物都是由已被发现的 105 种元素所组成,在这些元素之间也都存在着密切的内在的相互联系。经过人们长期生产斗争和科学实验的总结,周期律揭示了这些元素之间的内在联系的规律性。周期律的发现大大地加深了人们对物质世界的认识。

通过《初等化学》的学习,我们对元素周期律已有了一定的了解。但是,元素之间的性质为什么有这样的变化规律?按照唯物辩证法的观点,“事物发展的根本原因,不是在事物的外部而是在事物的内部,在于事物内部的矛盾性。”因此,我们必须通过分析元素原子内部的矛盾,来了解元素周期律的实质。

毛主席教导我们:“事物都是一分为二的。”“对立统一规律是宇宙的根本规律。”原子是多种矛盾的统一体,原子里头有原子核和核外电子的矛盾,核内还有质子和中子的矛盾等等。在通常的化学反应里,主要是核外电子运动的状态发生了变化,而原子核并没有发生改变。元素性质的周期性都与核外电子的运动有着密切的联系。因此,我们对核外电子的运动状况需要作进一步的了解。

1-1 原子核外电子的运动状态

原子核外的电子是处于高速运动状态,和普通物体运动有着不同的特点。电子不仅具有微粒的性质(具有质量和速度),而且电子运动还具有波动的性质(具有一定的波长)。根据现代理论,

对于同时具有微粒和波动双重特性的电子，我们不能象描述普通物体的运动那样，肯定它在某一瞬间处于空间的某一点，而只能指出它在原子核外空间某处出现的可能性(即几率)的大小。电子在原子核外各处出现的几率是不同的，有些地方出现的几率较大，而在另一些地方则较小。如果将电子在核外各处^①出现的几率用小黑点描绘出来(几率愈大，小黑点愈密)，那么便得到一种略具直观性的电子云图象，由此我们可以了解到电子在核外各处出现几率的分布状况，并找到电子在核外出现几率最大的区域。例如，对于核外只有一个电子的正常状况下的氢原子来说，这个区域便是一个以核为中心、半径为 0.53\AA ^② 的球壳。换句话说，这个正常氢原子中的电子在以半径为 0.53\AA 的球壳上出现的可能性最大，电子虽然也有可能半径小于或大于 0.53\AA 的球壳上出现，但是出现的可能性较小。因此半径为 0.53\AA 的球壳这一区域便被叫做正常氢原子的电子轨道(或简称轨道)^③。

氢原子中的电子处在不同的状态下有各种不同的轨道。电子在这些不同的轨道上运动时可具有不同的能量。上面所说的正常状况下氢原子的电子轨道，是氢原子的许多可能有的轨道中的一个^④，在此轨道上运动的电子，其能量最低。

电子在轨道上运动所具有的能量与轨道离核的远近有关。电子处于离核较近的轨道上时，其能量较低；处于离核较远的轨道上时，其能量较高。当外界向氢原子输送能量时，电子就可以吸收能量而跳到离核较远的轨道上去；反之，电子从离核较远的轨道跳到较近的轨道时，则放出能量。电子在离核远近不同的轨道上具有

① 比较准确的说法应该是：在各个相等大小的微小体积内。

② \AA 是长度单位埃的简写。1 埃 = 10^{-8} 厘米。

③ 这里的轨道和我们平常所说的物体运动的轨道观念是有所不同的。平常所说的物体运动的轨道是表示物体运动所循的路径。在电子运动中，轨道则是指电子出现可能性最大的地方。

④ 这个轨道就是后面将要提到的氢原子的 $1s$ 轨道。

不同的能量，通常叫做处于不同的能级。在较远轨道上运动的电子是处在较高的能级。原子中的电子无论处在何种状态下，其轨道都只能处于一定的能级。在两个相邻的能级之间不能再有其他任意的能级。因此，能级的分布是不连续(即跳跃式)的。一个电子不可能具有相当于介乎相邻两个能级之间的能量，这种情况物理学上叫做量子化(量子化就是不连续的意思)。氢原子内电子轨道的能级分布是量子化的。

氢以外的其它较复杂的原子，核外电子数不止一个，但它们电子轨道的能级分布也都是量子化的。根据现代物理学的研究，原子核外的电子轨道实际上是分层分布的，这样的层叫做电子层。电子层是按上面所说电子出现几率最大的地方离核的远近来划分的。依离核由近到远的次序，各电子层可以依次用 K 、 L 、 M 、 N 、 O 、 P 、 Q 等字母来表示，也可以用第一、第二、第三、……等号数表示。各电子层中电子轨道所处的能级各不相同，其中 K 层的电子轨道所处的能级最低，从 K 到 L 、 M 、 N 、……层，所处的能级依次升高。

属于同一个电子层的电子轨道，由于轨道形状的不同，所处能级又有差别。按照这种能级差别，又可把同一电子层划分为一个或几个电子亚层。其中第一电子层只有一个亚层即 s 亚层，第二电子层可以有二个亚层即 s 亚层和 p 亚层，第三电子层可以有 s 、 p 和 d 三个亚层，第四电子层可以有 s 、 p 、 d 和 f 四个亚层。同一电子层中亚层的能级次序按 s 、 p 、 d 、 f 递增。为了区别不同电子层的亚层，可以把它们所属电子层的号数标在亚层符号的前面，例如 $1s$ 是第一层的 s 亚层， $2p$ 是第二层的 p 亚层等等。不同亚层的电子轨道，其形状是不同的。 s 亚层的电子轨道呈球形，而 p 亚层的电子轨道形状则近似于哑铃(其剖面呈“ ∞ ”形)。 d 亚层和 f 亚层的电子轨道形状比 p 亚层的更要复杂些。

除了每一个电子层中由于电子轨道形状的不同或能量的差异

而可以区分为各个亚层外，每一个亚层中还因电子轨道在空间伸展方向的不同而有所区别。 s 亚层只有一个球形对称的轨道， p 亚层可有三个轨道，它们在空间各方向伸展的情况是这样的：如果以原子核所在的位置为原点，在空间延伸三个互相垂直的坐标轴，则三个 p 亚层的轨道分别对称于三个坐标轴，形成三个互相垂直的哑铃。图 1-1 是 s 亚层和 p 亚层各电子轨道空间伸展方向的剖面示意图。此外， d 亚层的电子轨道共有 5 个， f 亚层的共有 7 个，它们在空间各方向的伸展情况，比起 p 亚层更要复杂得多。在通常情况下，电子的能量只决定于它所处的电子层和电子亚层。轨道的空间伸展方向不影响电子的能量。例如电子在 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 上的能量是相同的，也就是说，这三个轨道是处于同一能级的。

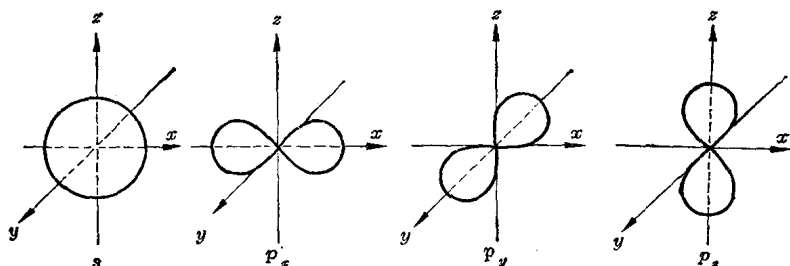


图 1-1 s 亚层和 p 亚层各电子轨道空间伸展的方向

最后，电子除了有上述的轨道运动外，还有一个自身的轴转运动。这个运动叫做电子的自旋。电子自旋分别有两种取向——顺时针向和逆时针向。每一个电子轨道最多可以容纳 2 个自旋方向不同的电子。

从以上的叙述可以看出，电子在原子核外的运动状态实际上是相当复杂的。一个电子的运动状态取决于它所处的电子层、电子亚层、轨道的空间伸展方向和自旋状况。在现代物理学中，也有以四个量子数来描述电子的运动状态的。四个量子数的意义如下：主量子数，表示电子所处的电子层；角量子数，表示电子所处的电子亚层；磁量子数，表示电子轨道的空间伸展方向；自旋量子数，