

# 重要无机化学反应

第二版 陈寿椿编

上海科学技术出版社

# 重要无机化学反应

第二版

陈寿椿 编



上海科学技术出版社

# 重要无机化学反应

第 二 版

陈 寿 椿 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450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 37. 插页 4 字数 930,000

1963年2月第1版

1982年12月第2版 1982年12月第5次印刷

印数 13,501—28,800

统一书号: 15119·1710 定价: (科四) 4.50 元

7.17

# LG31/05 再版前言

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。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。

本书于一九六三年发行第一版。这次印刷出版的是经过修订的第二版。修订的主要工作是:对原有章节作了适当修改补充;新增加了十八个元素的化学反应。总计收录汇编了六十八个元素和四十八个阴离子的近 4800 条化学反应。在整个内容上较前更为充实完善。

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,在此一并致谢。

陈寿椿

## 说 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)。

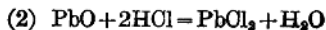
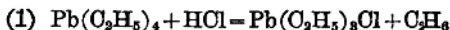
2. 在叙述某离子时,首先简略地介绍该离子的一般理化性质,接着详细叙述普通分析化学上常见的许多鉴别反应,并附加反应的原理说明;此外另再将该离子在各种情况下(包括分析化学上、化学制造上、化学实验上)可能发生之许多反应,予以列述。

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]  $HCl + NH_4OH$**

**[5]  $HCl + NH_4Cl$**

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)  $\Delta$  表示加热。

(2) ↓表示反应生成之沉淀；结晶性物质除发生沉淀外，一般不用↓符号。

(3) ↑表示反应中有气体逸出。

(4) →或=表示反应方向。

(5) ⇌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)  $N$ 系代表当量浓度； $M$ 系代表摩尔浓度。

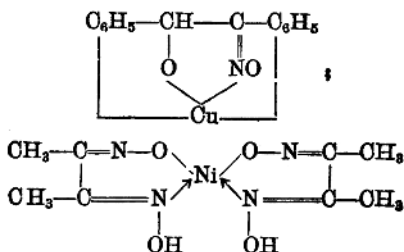
(9) pH系代表氢离子值。

(10)  $\alpha, \beta$ 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左上角划上“+”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。

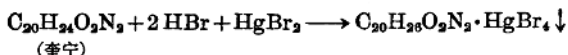
7. 在某些反应生成物的结构中，金属元素与其他元素连接时，有的用虚线连接，有的用箭头连接，这些都表示某金属元素的配位价键或坐标价键。例如：



8. 几种羟基酸如酒石酸、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:

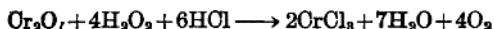
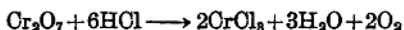
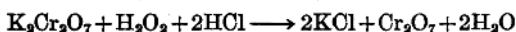


9. 碱金属系指 Alkali metals 而言, 碱性溶液系一般含有  $\text{OH}^-$  基的溶液。

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:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ON})_6]$ 、 $\text{K}_4[\text{Co}(\text{ON})_6]$ 、 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{ON})_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SON})_4]$  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, 所以把它们中间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。

## 内 容 提 要

本书是经过修订的第二版。主要内容是：汇编了 68 个元素和 43 种阴离子的近 4800 条化学反应。按分析化学的分类方法和它们的共通性质，较详尽地讨论了离子的一般理化特性、重要的鉴别反应及可能发生的化学反应。本书可供科学研究、生产及教学工作人员的参考之用，大专学生也可参阅。



# 目 录

## 再版前言

## 说明

## 第一章 阳离子

第一节.....2	铯( $\text{Sr}^{++}$ ).....427
铅( $\text{Pb}^{++}$ ) .....2	钙( $\text{Ca}^{++}$ ).....435
银( $\text{Ag}^+$ ) .....23	第五节.....450
汞( $\text{Hg}_2^{++}$ ).....56	钾( $\text{K}^+$ ) .....450
第二节.....65	钠( $\text{Na}^+$ ) .....464
汞( $\text{Hg}^{++}$ ) .....65	铵( $\text{NH}_4^+$ ) .....500
铜( $\text{Cu}^{++}$ ) .....83	第六节.....511
砷( $\text{As}^{+++}$ ) .....107	钨( $\text{WO}_4^-$ ) .....511
( $\text{As}^{+6}$ ) .....131	钼( $\text{MoO}_4^-$ ).....520
镉( $\text{Cd}^{++}$ ).....142	钒( $\text{VO}_4^{--}$ ).....530
锑( $\text{Sb}^{+++}$ ) .....157	钛( $\text{Ti}^{+4}$ ) .....549
( $\text{Sb}^{+5}$ ) .....171	铀( $\text{UO}_2^{++}$ ) .....558
铋( $\text{Bi}^{+++}$ ) .....176	铊( $\text{Tl}$ ).....571
锡( $\text{Sn}$ ) .....187	钯( $\text{Pd}$ ) .....589
( $\text{Sn}^{++}$ ) .....191	硒( $\text{SeO}_5^-$ ) .....596
( $\text{Sn}^{+4}$ ) .....201	( $\text{SeO}_4^-$ ) .....617
第三节.....211	碲( $\text{Te}$ ).....619
铝( $\text{Al}^{+++}$ ) .....211	铍( $\text{Be}$ ) .....635
铬( $\text{Cr}^{+++}$ ) .....254	金( $\text{Au}$ ) .....645
( $\text{CrO}_4^-$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ) .....251	铂( $\text{Pt}$ ).....657
锌( $\text{Zn}^{++}$ ) .....275	锆( $\text{Zr}$ ).....670
锰( $\text{Mn}^{++}$ ) .....289	钍( $\text{Th}$ ) .....683
铁( $\text{Fe}^{+++}$ ).....313	铈( $\text{Ce}^{+++}$ ) .....698
( $\text{Fe}^{+2}$ ) .....328	( $\text{Ce}^{+4}$ ) .....709
钴( $\text{Co}^{++}$ 及 $\text{Co}^{+++}$ ).....347	锂( $\text{Li}$ ).....715
镍( $\text{Ni}^{++}$ ).....378	钫( $\text{Sc}$ ) .....730
第四节.....393	铷( $\text{Rb}$ ) .....735
镁( $\text{Mg}^{++}$ ) .....393	铯( $\text{Cs}$ ).....742
钡( $\text{Ba}^{++}$ ) .....413	镧( $\text{La}$ ) .....749

钇(Y) .....	761	铌(Nb) .....	829
钇(Ru) .....	769	钽(Ta) .....	837
铈(Rh) .....	777	钕(Nd) .....	842
铈(Os) .....	781	铼(Re) .....	855
铈(Ir) .....	785	铊(Te) .....	860
铈(In) .....	791	镨(Pr) .....	833
铈(Ge) .....	798	钐(Sm) .....	868
铈(Er) .....	807	铽(Tb) .....	877
钆(Gd) .....	816	铊(Tm) .....	878
铈(Eu) .....	820	铈(Yb) .....	879
镝(Dy) .....	822	镭(Ra) .....	884
镓(Ga) .....	822	钷(D) .....	885
铪(Hf) .....	828		

## 第二章 阴离子

第一节 .....	890	第四节 .....	1013
碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ ) .....	890	硫代硫酸根离子( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) .....	1013
碳酸氢根离子( $\text{HCO}_3^-$ ) .....	895	氯离子( $\text{Cl}^-$ ) .....	1019
草酸根离子( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) .....	896	硫氰酸根离子( $\text{SCN}^-$ ) .....	1026
酒石酸根离子( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) .....	900	氰离子( $\text{CN}^-$ ) .....	1031
氟离子( $\text{F}^-$ ) .....	904	溴离子( $\text{Br}^-$ ) .....	1040
亚硫酸根离子( $\text{SO}_3^{2-}$ ) .....	913	碘离子( $\text{I}^-$ ) .....	1050
亚砷酸根离子( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) .....		第五节 .....	1063
(附偏亚砷酸根离子 $\text{AsO}_2^-$ ) .....	919	亚硝酸根离子( $\text{NO}_2^-$ ) .....	1063
砷酸根离子( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) .....	930	硝酸根离子( $\text{NO}_3^-$ ) .....	1071
磷酸根离子( $\text{PO}_4^{3-}$ ) .....	942	氯酸根离子( $\text{ClO}_3^-$ ) .....	1082
(附磷离子的反应) .....	952	醋酸根离子( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) .....	1089
第二节 .....	973	第六节 .....	1092
硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ ) .....	973	亚磷酸根离子( $\text{HPO}_3^{2-}$ ) .....	1093
铬酸根离子( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) .....		次磷酸根离子( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) .....	1097
(附重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) .....	978	偏磷酸根离子( $\text{PO}_3^-$ ) .....	1100
第三节 .....	984	焦磷酸根离子( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) .....	1103
硼酸根离子( $\text{BO}_3^{3-}$ ) .....		高锰酸根离子( $\text{MnO}_4^-$ ) .....	1105
(附四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ) .....	984	溴酸根离子( $\text{BrO}_3^-$ ) .....	1110
硫离子( $\text{S}^{2-}$ ) .....	994	碘酸根离子( $\text{IO}_3^-$ ) .....	1115
亚铁氰酸根离子 .....		次氯酸根离子( $\text{OCl}^-$ ) .....	1120
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .....	1001	硅酸根离子 .....	
铁氰酸根离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ .....	1008	( $\text{SiO}_3^{2-}$ 或 $\text{SiO}_4^{4-}$ ) .....	1125

氟硅酸根离子[SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> .....	1141	水杨酸根离子(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....	1156
高氯酸根离子(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) .....	1143	苯甲酸根离子(C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....	1157
氰酸根离子(OCN <sup>-</sup> ) .....	1147	甲酸根离子(HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) .....	1159
过二硫酸根离子(S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ) .....	1149	丁二酸根离子(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	1161
连二亚硫酸根离子(S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) .....	1152	过氧化氢(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	1163
柠檬酸根离子(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup> ) .....	1154		
附录(各种常用试剂的配制) .....			1169
主要参考书 .....			1175

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：

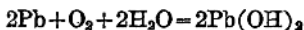
铅  $Pb^{++}$ 、银  $Ag^+$ 、亚汞  $Hg_2^{++}$

铅  $Pb = 207.2$

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( $PbS$ )。

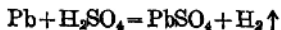
铅是淡青白色的重金属，比重为 11.34，质极软易于切开，在  $327.3^{\circ}C$  时熔化，在空气中迅速氧化而在其表面形成一层氧化铅，使铅不致进一步氧化。在电动序中，铅恰位于氢的前面。

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：

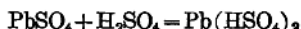


但与硬水接触时，铅被盖上一层不溶性盐（主要是硫酸铅及碱式碳酸铅）的保护薄膜，因而防止了水的继续作用和  $Pb(OH)_2$  的形成。

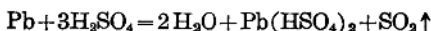
铅可以被所有的酸侵蚀而形成盐，但多数铅盐均难溶于水；铅一旦与酸接触后，在表面上即形成一层盐膜而妨碍其继续与酸作用。铅可根据下列的方程式与稀硫酸立刻发生作用：



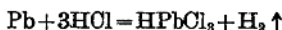
但硫酸铅不溶于稀硫酸，故反应立即停止。这一层保护性的硫酸铅能溶解于热的浓硫酸而形成可溶性的硫酸氢铅：



故热的浓硫酸能作用于新暴露的铅表面：

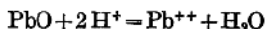
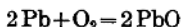


铅和盐酸作用的情况与硫酸所发生的情况十分相似。在铅表面形成的氯化铅保护薄层，可溶解于热的浓盐酸，而形成  $\text{HPbCl}_3$ 。因此铅亦溶解于浓盐酸：



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，特别是醋酸，在氧存在时亦可溶解铅：



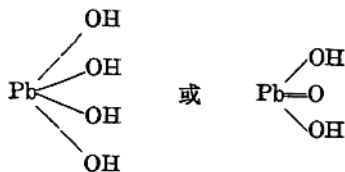
铅有下列几种氧化物： $\text{Pb}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 。

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  $\text{PbO}$ 。

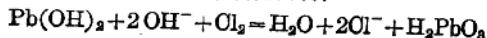
$\text{PbO}_2$  是一种两性氧化物，主要呈酸的性质，或可认为是原高铅酸( $\text{H}_4\text{PbO}_4$ )或偏高铅酸( $\text{H}_2\text{PbO}_3$ )的酸酐。



(原高铅酸)

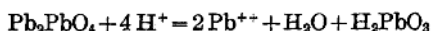
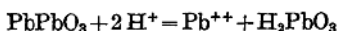
(偏高铅酸)

偏高铅酸是由  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  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。

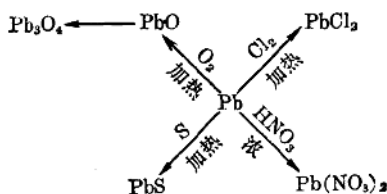


这些盐样的氧化物均完全与锰的氧化物相似; 当它们用盐酸处理时, 即有氯产生, 同时在开始时所释出的铅酸, 则具有与过氧化物类似的性质:

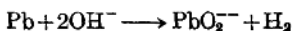


大多数铅盐均难溶或不溶于水; 但均溶解于稀硝酸(熔化的铬酸铅例外, 它很难溶解于稀硝酸)。

铅的主要化学反应提要:



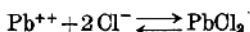
在浓碱溶液中, 铅可形成二价的铅酸盐:



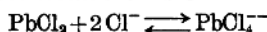
## 铅离子的反应

### 【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。



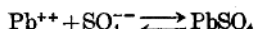
这个沉淀难溶于冷水，但尚溶解于热水（当冷却时则又析出呈针状形）。倘遇有氯化钠或 HCl 中小量浓度的氯离子存在时，将减低  $\text{PbCl}_2$  的溶解度；但在高浓度时则将增加其溶解度。这是该化合物形成络离子而变为更易溶解的缘故。



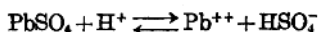
将上述溶液稀释后，反应即行逆向，而  $\text{PbCl}_2$  又复沉淀。

## [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。

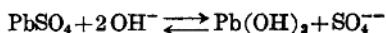


$\text{PbSO}_4$  难溶于水，不溶于稀硫酸及含醇的溶液中，能溶解于热而稀的硝酸及盐酸中，且甚易溶解于热的浓硫酸（形成  $\text{HSO}_4^{-}$  离子）。

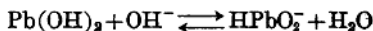


当溶液被稀释，则反应逆向，而又有  $\text{PbSO}_4$  重行沉淀析出。

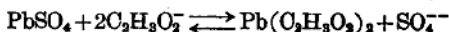
铅可认为是一种两性物质，它的大多数化合物均通过形成铅酸根离子而溶解于碱金属的氢氧化物溶液中。硫酸铅甚易被碱分解：



当另以碱加入溶液时，氢氧化铅即进至溶液中：



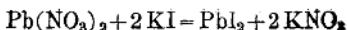
$\text{PbSO}_4$  的沉淀亦溶解于醋酸铵溶液（形成极微离解的醋酸铅分子）。



## [8] 碘化钾

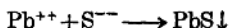
碘化钾溶液遇铅盐即有黄色碘化铅 ( $\text{PbI}_2$ ) 沉淀形成。其沉淀能中度溶解于沸水而形成无色溶液，当此溶液放冷时则有金黄色片状物析出。它亦溶解于过量的碘化钾溶液中而形成络盐；当溶液被稀释时，即分解而析出碘化铅。



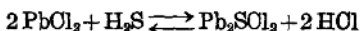


#### [4] 硫离子

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



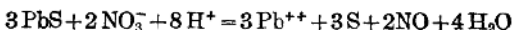
当有盐酸存在时, 则沉淀常为红色; 这是由于在开始时形成  $\text{Pb}_2\text{SCl}_2$  之故。后者当溶液稀释并通入过量的  $\text{H}_2\text{S}$  后, 即行分解而形成黑色硫化铅。



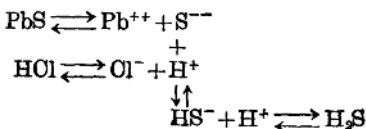
在碱性溶液中:



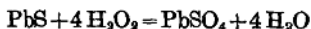
$\text{PbS}$  不溶于水、稀盐酸、碱金属的氢氧化物及硫化物中, 极溶于碱金属的多硫化物溶液中, 易溶解于热稀硝酸(通过  $\text{S}^{2-}$  离子的氧化)其反应式为:



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  $\text{H}_2\text{S}$ 。

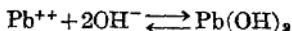


硫化铅与过氧化氢作用后即变为白色硫酸铅。



#### [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。



氢氧化铅系两性物质, 故可象酸或碱一样能在溶液中电离;