

无机化学

上册

贵州大学化学系

一九七四年二月

毛主席语录

马克思主义的哲学辩证唯物论有两个最显著的特点：一个是它的阶级性，公然申明辩证唯物论是为无产阶级服务的；再一个是它的实践性，强调理论对于实践的依赖关系，理论的基础是实践，又反过来为实践服务。

这个辩证法的宇宙观，主要地就是教导人们要善于去观察和分析各种事物的矛盾的运动，并根据这种分析，指出解决矛盾的方法。

自然科学是人们争取自由的一种武装。人们为着要在社会上得到自由，就要用社会科学来了解社会，改造社会进行社会革命。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。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

061
42/1

毛主席语录

忠诚党的教育事业。

路线是个纲，纲举目张。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

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。

学生也是这样，以学为主，兼学别样，即不但学文，也要学工、学农、学军、也要批判资产阶级。

为什么人的问题，是一个根本的问题，原则的问题。

学制要缩短。课程设置要精简。教材要彻底改革，有的首先删繁就简。

红与专、政治与业务的关系，是两个对立物的统一。一定要批判不问政治的倾向。一方面要反对空头政治家，另一方面要反对迷失方向的实际家。

要把一个落后的农业的中国改变成为一个先进的工业化的中国，我们面前的工作是很艰苦的，我们的经验是很不够的。因此，必须善于学习。

目 录

第一章	绪论	1
第二章	化学的基本量和基本定律	10
第三章	氢、水和溶液	21
第四章	原子结构和元素周期系	78
第五章	分子结构	112
第六章	主族元素选论	151

第一章 绪

1-1 化学研究的对象和方法

“自然科学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。” 《毛主席语录》175页。化学就是自然科学中的一门科学。

整个自然界，整个社会都是客观地存在于我们的意识之外，而不以我们的意志为转移的客观实体。整个世界是物质的世界，而一切客观实在都是物质运动的不同形式。正如列宁所说：“物质是作用于我们的感官而引起感觉的东西；物质是我们感觉到的客观实在。” 列宁《唯物主义和经验批判主义》人民出版社(1970)138页。

物质处在永恒的运动之中，世界上没有不运动的物质。岩石的风化，空气的运动，植物吸收二氧化碳而进行光合作用，人类的呼吸、消化以及体内进行的新陈代谢，人们进行的思维活动等，都是物质不同的运动形式。“运动是物质的存在方式。无论何时何地都没有也不可能有没有运动的物质……没有运动的物质和没有物质的运动是同样不可想象的。” 恩格斯：《反杜林论》人民出版社(1970)56—57页。

自然科学的范围是广泛的，它是人们在长期的生产斗争、科学实验过程中同自然界斗争的总结，它是研究物质及其运动规律的科学。如化学、数学、物理学、生理学、地质学等，都

是自然科学的范畴。而“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的，因此，科学分类就是这些运动形式本身依据其内部所固有的次序的分类和排列，而他的重要性也正是在这里。”恩格斯：《自然辩证法》人民出版社（1971）227页。

化学是研究那些以“实物形态”〔注〕存在的物质的组成、结构、性质以及物质的化学变化的规律和伴随着这些变化而产生的种种现象的科学。总起来说：“化学可以称为研究物体由于量的构成的变化而发生的质变的科学。”恩格斯《自然辩证法》人民出版社（1971）49页。

化学所研究的物质的运动与物理学所研究的运动形式不同。物理学所研究的是物质的物理运动、热运动、电运动、电磁运动等；而化学研究的是物质的化学运动——化合、分解、氧化和还原，水解，置换等化学变化。化学变化的特征是：参与化学反应的物质与经过化学变化之后所得到的新物质有完全不同的组成、结构和性质。

物质的熔点、沸点、比重、密度、溶解度、颜色、气味等是物质特有的性质，称为物理性质，在一定的条件下，这些物理性质可用一个恒定的量来表示。如食盐：溶解于水里 100°C 时每升水中能溶解食盐 39.1 克，熔点 800°C ，沸点 1442°C 等就是食盐的物理性质。

如果我们在溶解有食盐的水中接上一个检流计，并在其中插入两个电极，通以直流电，则检流计的指针会发生偏转，并

注：物质的存在有两种形态，一种是具有静止质量的以“实物形态”存在的物质，如铜、铁、铝、石膏等等，另一种是以“场的形态”存在的物质，如引力场、电场、磁场等。如光就是以“场的形态”存在的物质。

将会嗅到有一股难闻的气体味道，这是因为有氯气放出来。这些就是食盐的化学性质了。

再如把一块铜片放进浓硝酸中，则铜溶解而放出红棕色的二氧化氮气体，这时铜和硝酸都发生了化学变化。

化学性质是在物质发生化学变化时所表现的性质；物质所进行的化学过程或化学变化称为化学反应。

对于学习和研究化学科学的人来说，物质的物理性质和化学性质都是重要的，但化学性质更是重要的多。

毛主席说：“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践中去。”《毛泽东选集》第一卷（1967）269。我们学习和研究化学，也和学习和研究其他科学一样，必须要有辩证唯物主义的观点和方法，要用马列主义、毛泽东思想作指导，树立实践第一的唯物主义观点，彻底批判刘少奇一类政治骗子所鼓吹的唯心论的“先验论”。因此，我们在学习过程中，必须重视实践，这个实践包括实验室实验和直接参加工农业生产的实践，同时也要重视基础理论的学习，从而使我们的认识提高到高一级的程度。

我们从实践中，可以观察到物质变化时的性质及其现象——外部联系，然后，根据观察到的现象进行思考，分析，归纳，从中概括出事物内部联系的东西，得到了科学上的定律。为了说明所观察到的现象或由类似事实归纳而得到的定律，往往要提出一个新的理论——假说，假说不断的经受事实的考验和不断的进行修改，有的便成为科学上的正确理论。如果假说在事实的考验下是错误的，就必须放弃。人们的认识不是一次完成的，还需经过多次的反复。“真理的标准只能是社会的实践”《毛泽东选集》第一卷（1967）261。要使一个定律或者理论成为真理，必须再回到生产实践中、科学实验中去检验。符合客观事实的，经

受了客观事实检验的，就成了真理。因此，“一切科学的（正确的、郑重的、非瞎说的）抽象都更深刻、更正确、更完整地反映着自然。”《毛泽东选集》第一卷（1967）265。毛主席就指出了实践的重要性，也指出了理论的重要意义。在这里，唯心论和形而上学都是必须抛弃的东西。因为它可以不要费力气，由人们瞎说一气。

总之，“通过实践而发现真理，又通过实践而证实真理和发展真理。……实践、认识、再实践、再认识，这种形式、循环往复以至无穷，而实践和认识之每一循环的内容，都比較地进到了高一级的程度。这就是辩证唯物论的认识论，这就是辩证唯物论的知行统一观。”《毛泽东选集》第一卷（1967）273

1-2 化学的分支及其在国民经济中的作用

在现在已知的105种元素中，碳有它的独特地位，它能生成种类繁多、结构复杂的化合物。碳的复杂化合物是组成动植物有机体的重要组成部分。因此，研究碳的化合物（主要是烃及烃的衍生物）的学科称为有机化学。以元素周期律和物质结构理论为基础来研究自然产生和人造元素的性质，它们的制备和反应以及由它们所组成的化合物的性质，同时还研究由此而产生的各种现象的总理论及相互渗透的理论的学科称为无机化学。大多数的碳的化合物超过了无机化学的研究范围，全部放到有机化学中去研究。研究物质化学组成的鉴定、测定方法、测定步骤以及有关原理的学科称为分析化学。分析化学有定性分析和定量分析。定性分析的目的是鉴定所研究的物质（试样）中有哪些成份，它是以各元素的特征反应为基础的，定量分析是找到合理的方法，以测定物质（试样）中各成份的含量，应

用物理学测量的方法和数学处理研究物质及其反应，并找出普遍适用规律的学科称为物理化学。这四门学科是我们学习化学的基础。

随着科学和生产的不断发展，根据工农业生产的需要，还有生物化学、农业化学、高分子化学、放射化学、地球化学等等。

化学在现代生活中，特别是在人们的生产实践中，起着很重要的作用。几乎没有一个生产部门能离开化学。

大自然只供给我们原料：木材、矿石、煤、石油、盐等等。将这些原料加以化学处理，才可以得到工业上、农业上、国防上、医药上和日常生活上所必须的各种产品，如各种金属、各种酸、硷、化学肥料、炸药、药物、合成纤维、塑料、染料、肥皂等等。要依自然原料进行加工，首先必须知道物质变化的规律。正如毛主席说：“不论作什么事，不懂得那件事的情形，它的性质，它和它以外事情的关联，就不知道那件事的规律，就不知道如何去做，就不能做好那件事。”

近代科学技术的发展，还要求化学提供具有特殊性能的各种材料，如原子能工业的建立和发展，就需要生产大量的原子燃料，宇宙飞行的实现和火箭技术的发展，就需要供给耐高温、耐高压、耐磨擦、抗腐蚀的各种材料；电子工业的发展就需要制出超纯的材料和试剂等。

化学还研究怎样合理地利用天然资源，怎样合理地利用生产中的副产品和废物，即研究综合利用的问题。并研究寻求生产各种产物的有效的新方法等。因此，“化学上的每一次的进步，都不只是增加有用材料的样数，并且会增加已经被人认识的有用材料的用途，……它同时还教导我们如何把生产过程和消费过程上排泄物投回到再生产过程的循环中去，……” 马恩

《辩证》人民出版社（1963）第一卷604页。

由此可见，化学与国民经济各部门都有着密切的关系。

1—3 无机化学的内容、任务和发展动向

无机化学在某种意义上来说仍然是许多分支学科的概述。在这门课中我们将在学习元素周期律以及物质结构、溶液、化学平衡、氧化还原反应等理论的基础上，能对元素及其化合物的知识有一个正确的、扼要的、系统的了解，并能应用这些知识来分析 and 解决实验中和生产实践过程中的某些问题。应当指出，无机化学在近几年来发展很快，它已分出如稀有元素化学、络合物化学、同位素化学、无机高分子化学、无机制备化学等新学科。无机化学的研究，对于国民经济和国防建设的各个方面，尤其是对矿产资源的综合利用，对高纯物质的分离提纯，对近代工业所需要的一些特殊材料的制备以及对物质结构理论的充实和发展，都起着重要的作用。

毛主席说：“历史是人民创造的，但在旧戏台上（在一切离开人民的旧文学旧艺术）人民却成了渣滓。”过去的无机化学教材就完全抹杀了人民群众的创造力，把劳动人民生产斗争、科学实验的结晶归结到几个科学家头上。这种历史的颠倒我们要把它颠倒过来。事实上，任何定律的发现和理论的总结，都是以一定的社会生产力为基础的，它是在前人大量生产斗争和科学实验事实的基础上进行综合、分析和归纳的。每一个理论和定律都化费了前人不少的劳动和工作，它是人民智慧和创造的结晶。因此，“人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。”《毛泽东选集》104。任何不适当地夸大某些科学工作者个人的作用都是错误的。

我们在学习无机化学的过程中，要注重理论联系实际，除了在实验室进行实验外，还要直接参加工农业生产实践和各种社会实践活动，要把精力集中在分析问题和解决问题上面，努力学会用辩证唯物主义的世界观来分析问题和解决问题。为了实践毛主席的教育革命路线，我们在某些章节中企图从生产实践引入理论概念，以作理论和实践结合起来的尝试，另一些内容作了合并或精简，以使理论和实践密切结合，同时力求少而精。

各章的习题力求在课堂上作为例题进行解答，同时也适当留一部分供同学们思考复习，目的是为训练思维能力，巩固基本概念。

学习以自学为主。实验是本课程的一个重要内容，也是理论联系实际的一个不可缺少的方面。通过对实验现象的观察，能用所学理论加以解释，以达到在基本实验技能方面得到锻炼。为此，我们也大胆地作了一下改革，把讲课和实验相对集中。即在讲课时间，除了安排少数几个作为巩固、验证基本概念的实验外，大多数的实验安排在理论课程讲完以后，这样就将能运用所学的基本理论对实验中的现象进行综合性的分析，从而锻炼和培养学员独立分析问题和解决问题的能力。

在化学中无机化学作为一门老的学科在近半个多世纪以来，才迅速地发展起来。半个世纪以前，无机化学主要是描述许多互不关联的现象，性质和制备方法，既不象有机化学那么有系统，也没有一套比较成熟的理论，二次世界大战以后，这种情况就完全改变了。现代无机化学已经逐渐形成了比较完整的体系，它已经不再是纯叙述性的学科，而是由很多密切相关的分支学科交织起来的一个整体。这些分支学科包括配合物化学，稀有金属，稀土元素化学，金属间化合物化学、一些普通元素的

化学和同位素化学等。

与此同时，无机化学又和其他学科相互渗透，产生了不少边缘学科、象固体化学、生物无机化学、金属酶化学等。无机化学给这些学科提供了研究的基本内容和实验方法，又在理论研究上和这些学科交织在一起，相互联系又相互丰富。

任何科学的发展都是和生产实践密切相关的，无机化学也不例外。它正是在国防尖端新技术的发展和国民经济、工农业生产需要的推动下，迅速发展起来的。

总起来说，目前无机化学主要集中在以下几个分支学科的研究上：

1. 络合物化学：络合物化学在近二、三十年来的迅猛发展，已经成为无机化学的一个重要分支。自然界中大多数的化合物都是以络合物的形态存在的，络合物中既包含大量的无机化合物，也包含大量的有机化合物，因此，络合物化学涉及的范围和应用都很广。金属的分离和提取，化学分析、化工合成催化，无机高分子材料、染料以及鞣革等方面的应用，都和络合物有密切的关系。络合物还在人体及植物中都起着极重要的作用，特别是络合物在固定氮的研究方面，将给今后常温常压合成氨开辟新的流程；络合物催化剂，模拟生物酶，将是探索高效催化剂的途径之一。

2. 金属间化合物化学：有人也称为“金属化学”，它也是无机化学中迅速发展的一门分支学科。

在目前发现的105种元素中，80%以上是金属，目前已经合成的金属间化合物将近三、四千种，对于这些金属元素化合物的研究，不论在物质结构理论上和实际运用中，都是极其重要的。一些金属元素化合物是制备半导体材料，超导材料和磁性材料，激光材料的基体。

3. 稀土元素化学：稀土元素包括从镧（原子序数57）到镥（原子序数71）十五个元素的统称，它在工业冶金上，有“工业维生素”之称，它又是光电材料和核能材料的源泉。因此，研究稀土元素的性质、应用、分离、提取和精制，乃是这门分支学科的重要课题。

4. 同位素化学是从原子能化学衍生的一个分支，在许多科学领域中，对于研究同位素的行为都极感兴趣。特别是以同位素为基础的各种实验方法，如示踪原子法，同位素效应及交换反应等都被广泛地应用于工农业生产，医学等方面。

总之，无机化学这个宽广的领域，在深度和广度上都有很大的潜力，都还有待进一步进行长期的、系统的探索。

第二章 化学的基本量和基本定律

“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”《毛泽东选集》第一卷(1967)284页。化学所具有的特点就是研究物质的组成由量变而引起质变的一门科学。

要正确了解物质的转变，就首先要了解物质的特性，还要了解它们之间的相互联系及转化规律。为此，我们先来介绍一些化学的基本量及有关的基本定律。

2-1 化学的基本量

§1. 元素的化合价。

元素的化合价是元素的一种重要性质，它是研究化学反应及其化合物分子式的重要依据。由于元素的化合价的本质涉及到原子的内部结构，我们将在第四章中予以深入的说明，这里只介绍元素化合价的初步概念。

(1) 化合价的初步概念：人们对化合价的初步认识，也和对其他任何事物一样，都是先从感性认识开始的。在我们观察由某些元素组成的化合物时，其中某元素的一个原子只能跟别的元素的一定数目的原子相结合。如氯化钠，一个氯原子只能跟一个钠原子^化相合；一个氧原子则与两个氢原子化合等等。在化学中，我们把某元素一个原子能跟几个氢原子相化合或从化合

物中能取代出来几个氢原子的元素的数目称为该元素的化合价。化合价是元素的一个基本特性。

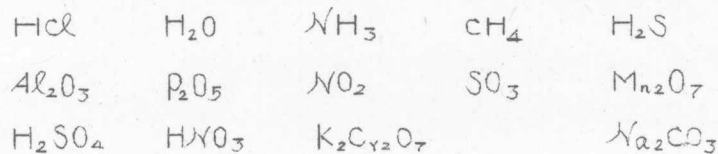
氢在化合物中通常是正1价。如氯化氢 HCl ，水 H_2O ，氨 NH_3 ，硫化氢 H_2S ，甲烷 CH_4 等分子中，氢都是正1价。

氧在化合物中通常都是负2价。如水 H_2O ，二氧化碳 CO_2 ，二氧化硫 SO_2 ，氧化钙 CaO ，三氧化二铁 Fe_2O_3 等分子中，氧都是负2价。

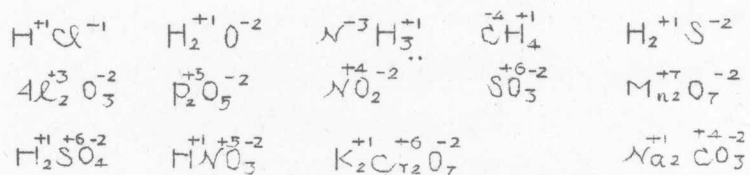
(2) 在各种元素所组成的化合物中，正价的总数与负价的总数的绝对值相等。也就是说，在化合物的分子里，元素的正价总数和负价总数的代数和等于零。例如氨 NH_3 ，知道了氢是+1价，则氮便是-3价；在 Fe_2O_3 中，知道了氧是-2价，则Fe便是+3价，其余可类推。

有了这些初步概念和基本知识，我们既可以确定由氢与其它元素组成的化合物或由氧所组成的化合物中，其它元素的原子价，也可以用来检查化合物的分子式是否写得正确。

例题：标出下列化合物中各元素的化合价。



解：根据氧是负二价，氢是正一价的规律，以及化合物中正负价的绝对值相等的原理，我们可以对上面各化合物中各元素的化合价确定如下：



有些元素在不同的化合物里，有不同的化合价，叫元素的可变价。如题中碳在 CH_4 中是 -4 价，而在 Na_2CO_3 中则是 $+4$ 价；氮在 NO_2 中是 $+4$ 价，而在 HNO_3 中则是 $+5$ 价等等。关于可变价的实质将在第四章中讨论到。

§2 分子量、原子量

(1) 原子是组成物质的、用化学方法不能再分的最小微粒；分子是物质能独立存在并保持该物质一切化学性质的最小微粒。分子是由原子组成的，同种物质的分子性质相同，不同种物质的分子性质不同。例如 O_2 称为氧分子； H_2 称为氢分子； CO_2 称为二氧化碳分子等等。

(2) 分子式是用元素符号来表示物质的分子组成的式子。它是依据元素化合成化合物时的有关定律而确定的（见本章第三节）例如 H_2O ， H_2SO_4 ， CO_2 ， H_2S 等都是不同物质的分子式。

分子式有它的确切含义，它表明了物质的分子是由哪几个元素的几个原子组成，又表明了这个物质的分子量。如 CO_2 ，它表明二氧化碳的分子是由一个碳原子和两个氧原子所组成的，它的分子量等于 $12+2\times 16=44$ 。

在化学上通常还有化学式和最简式，应该很好的将它们与分子式相区别。

例如有一些固体物质，如食盐（ NaCl ）、金刚石（ C ）、金属铁（ Fe ）等，它们都不能有独立存在的分子，每一小颗食盐中都有许多的钠离子和氯离子有规则地排列成为晶体，因此， NaCl 只表示 Na 与 Cl 的原子化合比为 $1:1$ ， NaCl 、 Na_2Cl_2 、 Na_3Cl_3 等等都可能代表它的组成，一般就用 NaCl 来代表它，这称为最简式，因为无法测定 NaCl 的确定分子量。也就是说，多么大的一颗食盐晶体就是多么大的一颗分子。同样，代表碳

和铁单质的C和Fe也只能是最简式，不是分子式，因为在普通情况下没有C和Fe的独立分子。最简式也称为实验式。

分子式和最简式统称为化学式。化学式也是用一定的化学符号来表示化合物组成的式子，如 CO_2 、 NaCl 、 CaCO_3 、C和Fe等都是化学式，C和Fe兼有化学式和化学符号的意义，因为它们不仅代表元素，也代表它们的单质。如果一个化学式能正确地反应出一种分子的组成，这个化学式所代表的质量——化学式量也能正确反映这个物质的分子量，而且这个分子量是可以通过实验加以测量的，那末这个化学式就称为分子式。前面所讲的 CO_2 ，经过实验测定， CO_2 的分子量等于44，所以 CO_2 是一个分子式。

在实际工作中，我们常常把一些无机化合物的最简式当成一个分子式看待，虽然对实际工作可能不产生影响，但在概念上应很好区别。在有机化合物中就不能把最简式当分子式看待，如(CH)既代表苯的最简式，又代表乙炔的最简式，但苯的分子式是 C_6H_6 ，而乙炔的分子式却是 C_2H_2 ，由最简式算出的质量例如 $\text{NaCl}=58.45$ 只能称为 NaCl 的化学式量，而不能为分子量。

(3) 原子量、分子量：原子、分子都是有质量的，但它们的质量是非常微小的，无法用称量的方法把它们的质量称出来。如一个氢原子的质量是 1.673×10^{-24} 克，一个氧原子的质量是 26.56×10^{-24} 克。

因此，人们只能选择一个标准，间接地测求各元素原子的相对质量。为此，首先要解决原子量的标准问题。一九六一年以前，人们把氧原子定为16.0000作为原子量的标准，元素的原子量就是氧原子质量的 $\frac{1}{16}$ ，称为国际氧单位。一九六一年以后，人们就改用 $\text{C}^{12}=12.0000$ 作为原子量的标准，新的原子量单位规定为碳¹²原子质量的十二分之一，称为国际碳单位。