

高等学校教学用书

普通化学

第四册

H. J. 格琳卡著

高等教育出版社

高等学校教学用书



普通化学

第四册

H. И. 格琳卡 著

哈尔滨工业大学化学教研室译

(重译本)

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的格琳卡 (Н. Л. Глинка) 著“普通化学” (Общая химия) 1952 年第五版修訂版譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等学校非化学系用教科書。

全書計二十六章，中譯本分四册出版，本册为最后一册。

参加本册翻譯和校訂工作的为哈尔滨工业大学化学教研室刘建强、盧国琦、蕭濂凡、周定、赵明瑜、陆建培、常紹淑、石桐、罗懿、于元甫、貝有等为同志。

普通化学

第四册

Н. Л. 格琳卡著

哈尔滨工业大学化学教研室譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四号)

天津第一印刷厂印刷 新华書店总經售

統一書号13010·68 開本 787×1092¹/₂ 印張 71⁵/₈ 字數 148,000

一九五四年五月北京第一版

一九五六年十二月天津第十次印刷

印數 82,001—109,500 定價 (5) 洋 0.61

第四冊目次

第十八章 金屬的通性.....	567
196. 金屬的物理性質.....	567
197. 金屬的化學性質.....	570
198. 原電池.....	574
199. 原電池中電流產生的機構、金屬的電極勢.....	576
200. 金屬的腐蝕.....	581
201. 從礦石取得金屬.....	588
202. 電解.....	590
203. 電解定律.....	595
204. 合金.....	599
第十九章 週期系第一族.....	610
鹼金屬.....	610
205. 鹼金屬的通性.....	610
206. 自然界中的鹼金屬.....	611
207. 鹼金屬的制備和性質.....	612
208. 鈉.....	615
209. 鉀.....	620
銅副族.....	622
210. 銅副族的通性.....	622
211. 銅.....	623
212. 銀.....	631
213. 金.....	636
第二十章 絡合物的生成原理.....	639
214. 絡合物的結構.....	639
215. 作為絡合物的結晶水化物與復鹽.....	643
216. 配位基在絡離子中的空間位置.....	644
217. 引起絡離子形成的力的本性.....	646
第二十一章 週期系第二族.....	651
鹼土金屬.....	651
218. 鹼土金屬的通性.....	651
219. 鈹.....	658

220. 鎂	654
221. 鈣	657
222. 鋇和銣	667
鋅副族	682
223. 鋅	663
224. 鎘	666
225. 汞	667
第二十二章 周期系第三族	671
第三族主副族	671
226. 第三族主副族的通性	671
227. 硼	672
228. 硼的化合物	673
229. 鋁	675
230. 鋁副族	682
鈦副族	682
231. 鈦副族的通性	682
第二十三章 周期系第四及第五族的金屬	685
銻副族	685
232. 銻副族的通性	685
233. 銻	686
234. 錫	686
235. 鉛	690
236. 鉛蓄電池	695
鈦副族	697
237. 鈦副族的通性	697
238. 鈦	698
239. 鈳、鈳	698
釩副族	699
240. 釩副族的通性	699
241. 釩	709
242. 鈮、鈮	701
第二十四章 周期系第六及第七族的金屬	702
鉻副族	702
243. 鉻	703
244. 鉻、錳	708
245. 鈷	711
鎳副族	712

246. 錳	712
247. 鎳	717
第二十五章 周期系第八族	718
鐵副族	718
248. 自然界中的鐵	718
249. 生鐵的冶煉	720
250. 生鐵再制成鍛鐵與鋼	724
251. 鋼的熱處理	726
252. 在蘇聯黑色冶金工業的發展	729
253. 鐵的性質及其化合物	730
254. 鈷	735
255. 鎳	737
鉑族金屬	740
256. 鉑族金屬的通性	740
257. 鈷	741
258. 鉑、鎳	742
第二十六章 原子核	744
259. 原子核的複雜性及其人工裂變	744
260. 中子和正電子的發現	747
261. 原子核學說	749
262. 原子核的結合能、質量虧損	750
263. 人工放射性	752
264. 超鈾元素	755
265. 利用原子內能的問題	757

人名對照表

第十八章 金屬的通性

在开始學習金屬以前，我們先講一講金屬的通性以及从天然化合物制取金屬的方法，然后按照金屬在周期系中各族的次序来分別討論各个金屬。

196. 金屬的物理性質 大家都知道，从外表来看，金屬最明显的特征是有特殊的“金屬”光澤，这是由于它們能强烈地反射光綫所引起的。但是这种光澤只有当金屬是形成一整塊緊密的物体时才能观察到。誠然，把鎂和鋁研成粉末后它們仍然保持有光澤，可是大多数的金屬在粉碎状态是黑色或暗灰色。此外，典型的金屬都具有优良的傳热性和导电性，而且按照傳热性能和导电性能所排列成的次序是一致的：最良好的导体是銀和銅，最差的是鉛和汞。金屬的导电性随溫度升高而降低，反之，当溫度降低时其导电性随着增大。

金屬很重要的一种性質是比較容易發生机械变形。金屬是可塑的，它們容易被鍛打成形，抽成綫，軋成薄片等等。

金屬特殊的物理性質是与它們內部結構的特点有关系的。按照近代的观点来看，金屬的晶体是由帶正电荷的离子和脱离了原来的原子的自由电子所組成的。整个的晶体可看作是由离子占据在結点上的空間晶格，而在离子之間是易流动的电子。这些电子不停地从某些原子流向另一些原子，一会儿圍繞着这个原子的核旋轉，一会儿又圍繞另一原子的核旋轉。由于电子并不与一定的离子相联，因此在很小一点电势差的影响下，它們就开始朝一定的方向流动而形成电流。这样，金屬优良的导电性就根据其中有自由电子（“电子气”）的存在来解釋。如果又注意到在晶格結点上的

离子也不是绝对不能动,而是可以作轻微的振动,那么对加热时金属导电性降低的原因就不难理解了。离子的振动随温度的升高而加强,因此电子在其间的移动自然就困难了。

金属优良的导热性^①也是决定于自由电子的存在。电子在连续的运动中不断与离子相碰撞,而且与离子有能量的交换。因此,在金属的某一部分由于受热而加强了离子振动立刻就波及到邻近的离子,从这些离子又波及到后来更多的离子,因而金属的受热状态很快就均一了;整块金属具有同样的温度。

常见的金属晶格的类型也是和金属由正离子和自由电子所构成的概念相符合的。在盐类的晶格中,是负离子和正离子交替地占据在晶格的结点上,而晶格的构造又与两种离子的相对大小有很密切的关系(第一册 174 页)。但是金属的晶格整个是由相同的正离子构成的。由于电子极小,只占很少的地方,因此金属的离子通常总是按照相同直径的球所能有的最紧密的排列方式之一而排列的。这种排列方式共有两种。在一种方式中,圆球占据着立方体的顶点和各面的中心而排列。圆球的这种排列方式表示于图

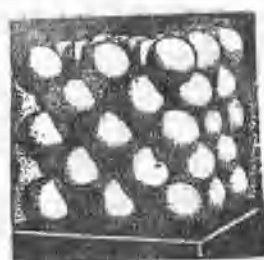


图 137. 由紧密排列的圆球所构成的立方体。

137, 它相当于面心立方晶格。Ag, Au, Rh, Ir, Pd, Pt, Ni, Al, Pb, Fe 诸金属的晶体具有这种晶格。在图 138 中表示出圆球最紧密排列的另一种方式, 它相当于六方密装晶格(图 139), 在 Be, Mg, Zn, Cd, Os, Ti 等金属的晶体中即具有这种晶格。

在两种排列方式中, 所得的密度是一样的, 也就是说, 一定数目的圆球所占的体积相同。每一个圆

① 原书为 электропроводности(导电性), 恐系 теплопроводности(导热性)之误——译者。

球被另外的 12 个圓球所包圍，因而这两种晶格的配位数都等于 12。

除了上述的兩类晶格之外，金屬还具有体心立方晶格（見第一册 169 頁圖 50），其配位数为 8，离子的排列在这样的配位数之下是不太紧密

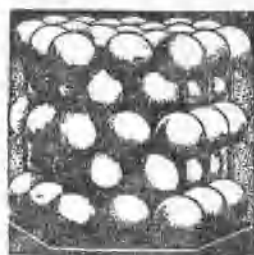


圖 138. 由紧密排列的圓球所構成的棱柱。

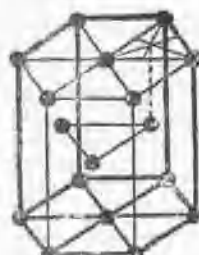


圖 139. 六方密裝晶格。

的。这类晶格是碱金屬所具有的。只有少数非典型的金屬才形成較复杂的晶格。

金屬的可塑性也直接与其内部結構有关系，金屬的内部結構使得各層离子在外界作用的影响之下容易作相对的滑动（特别是在前两种晶格的情况下）。某些具有与金屬一样的面心立方晶格的合金也有优良的可塑性（黃銅、青銅）。然而当一种金屬内部結構的均匀性由于加入另一金屬而受到破坏时，这样形成的合金反而又硬又脆。

在金屬机械加工时，由于离子層多次的移动，离子排列的次序被破坏了，金屬好像成了無定形体，其可塑性减退而硬度增加了。但是加工之后的金屬（例如抽成的鉄絲）可以用“退火”的方法使恢复其可塑性，也就是將它加热到重新成为晶体的溫度。

根据比重的大小可將金屬大概地分为兩大类：輕金屬，其比重不大于 5，以及重金屬，即其余所有的金屬。某些金屬的比重以及熔化溫度列于第 33 表。表中的数字說明，在常溫时，除汞之外，所有的金屬都是固态物質。輕金屬一般都是最易熔化的。反之，重金屬当中有很多是难熔的。除汞以外，鉍的熔点最低（ 28° ）；鎢的熔点最高（ 3370° ）。

第 33 表 某些金屬的比重和熔点

金屬的名稱	原子量	比重	熔点 °C
輕 金 屬			
鋰.....	6.940	0.53	186
鉀.....	39.100	0.86	63
鈉.....	22.997	0.97	97.7
鈣.....	40.08	1.54	850
鎂.....	24.32	1.74	651
銣.....	132.91	1.9	28
鋁.....	26.98	2.70	658.9
銦.....	137.36	3.5	704
重 金 屬			
銻.....	52.01	7.14	1300
銻.....	65.38	7.14	419.5
錫.....	118.70	7.30	231.9
鉍.....	54.93	7.4	1250
鐵.....	55.85	7.87	1535
鎳.....	112.41	8.65	320.9
鎳.....	58.69	8.9	1455
銅.....	63.54	8.9	1083.2
銻.....	209.00	9.8	271.3
銀.....	107.880	10.49	960.5
鉛.....	207.21	11.34	327.4
汞.....	200.61	13.55	-38.87
鎘.....	183.92	19.3	3370
金.....	197.2	19.3	1063
鉑.....	195.23	21.45	1773.5
鉻.....	190.2	22.48	2700

金屬的沸点在大多数情况下都是很高的。例如銅在 2595° 沸騰，鉄在 3000°，鉑約在 4400° 沸騰。

金屬的蒸气是單原子的。

197. 金屬的化学性質 金屬的基本化学性質就是金屬的原

子容易失去其价电子而变成带正电的离子。典型的金屬絕不与电子相結合；它們的游离离子永远只带正电。因此金屬称为“正电”元素，以区别于“负电”元素——非金属，对非金属来说，其較显著的特性是能与电子結合。

典型的金屬是强还原剂，因为它們在化学反应中很容易失去其价电子。

各个金屬所表现的失去电子的性能在程度上是很不相同的。金屬愈容易失去其电子，它就愈活泼，与其他物質相互作用也愈剧烈。为了对金屬的活泼性作比較的研究，可以利用各式各样的反应。其中，某些金屬被其他金屬从鹽类中置换出来的反应，对于一种研究来说是特別方便的

譬如我們把一小塊鋅置入任何一种鉛鹽的溶液中。鋅开始溶解，而鉛从溶液中析出。

反应以下列方程式表示：

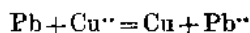


或写成离子方程式



从方程式可見，这个反应是典型的氧化-还原反应。其实質是：鋅原子將自己的价电子給予 Pb^{++} 离子，因而变成 Zn^{++} 离子，而 Pb^{++} 离子放电，呈金屬鉛析出。如果相反地作实验，亦即把一小塊鉛置入鋅鹽的溶液中，那么任何反应也不会發生。这說明鋅比鉛活泼，說明鋅原子比鉛原子容易失去电子，鋅离子比鉛离子难与电子結合。

就用这样的方法来比較鉛和銅的活泼性时，也不难确定，鉛比銅活泼，因为鉛將銅从其鹽类中置换出来，而銅却不能置换鉛：

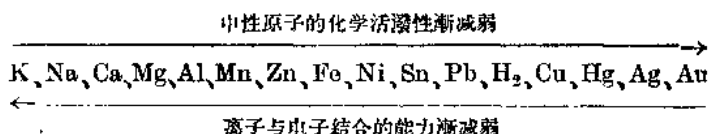


由此可見，在上面比較过的三种金屬——鋅、鉛和銅当中，鋅是

最活潑的、比其他兩種金屬都容易失去電子的金屬，鉛較不活潑，銅更不活潑。

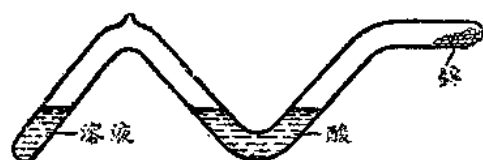
一些金屬從其化合物中被另一些金屬所置換會首先由 H. H. 別凱托夫加以詳細地研究，他確定了“金屬置換順序”(見 § 69)，將所有金屬按照它們化學活潑性的降低而排列成這個順序。在現代，別凱托夫的置換順序稱為電動序，因為每種金屬在這個順序中的位置，是根據把該金屬浸入鹽溶液中後所產生的電勢或電位差的數值來精確地決定的。關於這些數值的度量及重要性稍後再講。

最重要的一些金屬的電動序正如在 § 69 中所指出的一樣，具有下列形式：



氫也排在這個順序當中，因為它也能把某些金屬從它們的鹽溶液中置換出來，而且本身也能被很多金屬從酸溶液中置換出來。

為了確定氫在“置換順序”中的位置，H. H. 別凱托夫作過下列實驗。將金屬的鹽溶液、酸和鋅分開放置在彎曲玻璃管的三個彎曲處(圖 140)。將玻璃管封閉，然後傾斜使鋅落入酸中，放出的氫在



壓力下與鹽溶液起作用。觀察玻璃管中有鹽溶液的一端所發生的現象，就可以斷定

圖 140. 金屬被壓力下的氫所置換的實驗玻璃管。

金屬是否被氫置換。

H. H. 別凱托夫曾根據這種實驗得到了結論：氫在“置換順序”中位於鉛之後，而且能把它後面的金屬——銅、汞、銀、金及鉑族金屬從它們的鹽溶液中置換(還原)出來。

H. H. 別凱托夫曾經肯定氫被金屬所置換的反應是可逆的，而

且肯定对每一种金屬都应当有一定的氫的压力,在这个压力之下,反应向相反的方向进行了,也就是說氫开始把金屬从其鹽溶液中置換出来。

H. H. 別凱托夫的观点后来完全証实了。譬如我們来研究一下氫被鋅所置換的反应:

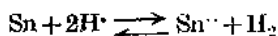


这个反应的平衡常数以下式表示:

$$K = \frac{[\text{Zn}^{++}] \times p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

式中以氫的压力 p_{H_2} (單位为大气压) 来代替氫的濃度。計算指出在常溫时, $K = 36 \times 10^{21}$ 。这就意味着,假定要使逆反应,亦即鋅被氫所置換的反应显著地进行,那么所需要使用的氫的压力是近代技术还不能达到的。因此在常压下,反应的平衡实际上完全移向右方。

但是对于下列的反应:



平衡常数为

$$K = \frac{[\text{Sn}^{++}] \times p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 4 \times 10^4$$

这就是說,例如濃度为: $[\text{Sn}^{++}] = 1$ 克离子/升, $[\text{H}^+] = 0.01$ 克离子/升,而氫的压力 $p_{\text{H}_2} = 4$ 大气压时,就会达到平衡。因此,氫在不十分高的压力之下就能把錫从其鹽溶液中置換出来。

电动序給予我們很多关于在溶液中进行反应时,各种金屬化学行为的一般指示。

1. 电动序中的每一种金屬(在压力之下的氫也如此)可以將位于它后面所有的金屬从它們的鹽溶液中置換(还原)出来。而这种金屬本身可以被任一个位于它前面的金屬所置換(被还原)。

2. 只有在电动序中位于氢前面的那些金属才能从稀酸（“氢的盐类”）中置换出氢。位于氢右面的金属不能从酸中置换出氢。

3. 电动序中愈在左面的金属愈活泼，其还原其他金属离子的能力也愈强，本身变成离子也愈容易，其离子也愈难被还原。

198. 原电池 根据用金属将另一金属从其盐溶液中置换出来的反应，建立了大多数原电池——这是将化学能转变为电能的一种装置。这些装置除了有作为获得电流的来源的价值而外，目前它们引起我们感到兴趣的是因为测量了各种电池的电动势，就可以定量地鉴定金属的活泼性，因而也可以确定它们在电动序中排列的次序。为了了解后面这个问题，就需要首先了解原电池的结构和作用。

当将一金属置入另一金属的盐溶液中，例如将锌片置入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液中，由于它们之间的直接接触，电子从锌原子移向铅离子。反应中放出来的化学能此时转变为热能。但是，只要保证电子能从锌移到铅离子上——这是对反应所必需的唯一条件，即使锌与铅盐完全分开，它们之间的相互作用仍能进行。

取两只烧杯，其中一只倒入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，另一只倒入

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。在前一溶液中

置入锌片，后一溶液中置入铅片（铅片只用作导体，故可用炭棒代替）。将烧杯中的溶液用倒置的 U 形管联起来，U 形管

中装满任何一种电解质溶液，例如 KNO_3 溶液（图 141）。如果现在用金属导线将两金属片

联接起来，则马上发现电流，电流的方向证实了电子是从锌向

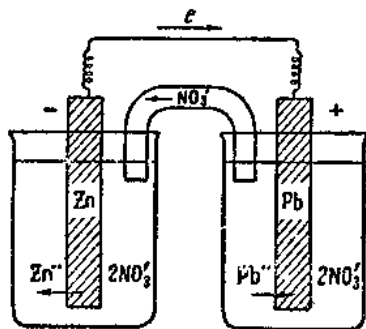


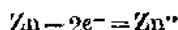
图 141. 使锌与铅盐的反应在分开时进行的仪器。

鉛鹽溶液移动的。同时鋅开始溶解，而鉛片上沉淀了析出来的鉛。

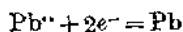
倒置 U 形管的用处是使鹽的离子有从一个溶液向另一个溶液自由移动的可能。否則，鋅鹽溶液由于 Zn^{++} 离子从鋅片轉入溶液，而会帶上正电，而鉛鹽溶液由于减少了 Pb^{++} 离子，将会得到負电。两种电荷都会阻碍电子从鋅向鉛鹽移动，于是反应便会停止。显而易见，随着反应的进行，陰离子向鋅的方向移去，陽离子向鉛的方向移去，一直保持着溶液中电的均衡。

因此，过去將鋅簡單地置入鉛鹽溶液中便發生的反应，在我們設置的条件下，分离开来也可实现。所有的差别只是在于：在第一种情况下， Pb^{++} 离子和鋅表面接触时，电子从鋅原子移到了 Pb^{++} 离子；因此，电子的运动是毫無秩序的，同时反应时放出来的能变成了热能。而現在我們將鋅和鉛鹽溶液分开，便可以使电子在到达鉛离子以前沿导綫移动一段距离，电子的运动并不再是毫無秩序的，而是成为一股相当强的电子流，这就叫做电流。

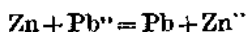
我們所建立的裝置便是原电池，其中氧化还原反应的化学能改变成了电能。它的負电極是鋅，正电極是鉛。負电極上發生鋅的氧化：



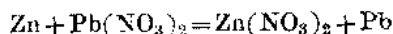
正电極上發生鉛离子的还原：



这两个方程式相加，得到在电池中进行的反应的总方程式：



或用分子方程式表示：



其他原电池的裝置也与上述电池相似。其中負电極总是較活泼的金属，它將自己的电子給予較不活泼的金属的离子，使它們变为中性原子。在电池作用的过程中，負电極由于組成它的物質成

为离子转入溶液而逐渐受到破坏。

在圖 142 中表示了物理中著名的銅鋅電池，它是由銅片和鋅片放在对应的硫酸鹽溶液中構成的。硫酸鋅溶液倒入一个多孔的

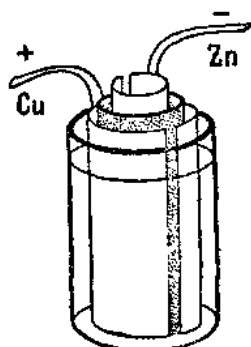
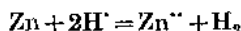


圖 142. 銅鋅電池。

陶筒中，陶筒放在盛有硫酸銅溶液的玻璃槽內。多孔的筒壁保持溶液不会混起来，同时当電池供給电流的时候，允許离子从一个溶液向另一溶液移动。電池使用时發生下列反应：



有时在原電池中利用鋅从酸中置換出氫的反应：



意大利物理学家伏特所發明的第一个原電池是由鋅片和銅片放在硫酸中所構成的。將这种電池中的金屬片用導綫联起来的时候，电子沿着導綫从鋅移向銅，再从銅跑到存于溶液中的氫离子，使它們放电。因此氫在銅片上，而不在鋅片上放出。

199. 原電池中电流产生的机構、金屬的电极勢 說明電池中电流的学說有好几个。其中最簡單的一种曾經由 Л. В. 彼沙日夫斯基院士根据金屬是帶正电离子和自由电子所構成的概念詳細地發展了。

列夫·符拉季米洛維奇·彼沙日夫斯基于 1874 年生于基西尼夫城。中学畢業后，他进入新俄罗斯大学(敖德薩城)的自然科学系，在那里被化学所吸引，早在二年级时便开始进行科学研究工作。畢業以后，学校把 Л. В. 彼沙日夫斯基留了下来，要把他培养成教授。1902 年，他通过碩士論文，1913 年被选为耶卡捷林諾斯拉夫斯基 (Екатеринославский) 矿业学院的教授(德涅泊彼特罗夫斯克城)。从 1930 年开始 Л. В. 彼沙日夫斯基是苏联科学院正式院士。

卓越的学者和出色的教育家 Л. В. 彼沙日夫斯基大胆地利用物理学上的

成就來研究和解釋化學過程。他最重要的工作是關於過氧化物及過酸的研究，溶液理論的探討，電子學說在化學上的應用以及原電池中電流產生的理論的探討。

Л. В. 彼沙日夫斯基將科學及教學工作與廣大的社會活動結合起來。在他的領導下，建立了烏克蘭物理化學研究所，他積極地參加了德涅泊彼特羅夫斯基大學，以及國內許多其他科學研究機關和高等學校的工作。

Л. В. 彼沙日夫斯基于 1938 年逝世。



列夫·符拉季米洛維奇·彼沙日夫斯基
(1874—1938)

Л. В. 彼沙日夫斯基所發展的電流產生的理論的實質如下。如果將任一金屬置入水中，則它的離子由於受水的極性分子對它們的吸引的影響，開始移入溶液中。因此金屬本身保留多餘的電子而帶有負電，溶液則帶正電。不過金屬投入溶液中的離子的數量，由實驗證明是非常少的。

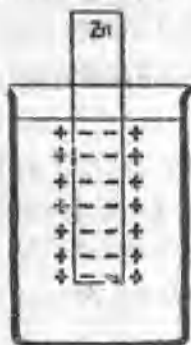
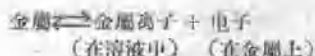


圖 148. 雙重電解。

在金屬上產生的負電荷開始將已離開金屬的離子向相反的方向吸引，因此很快便達到了平衡狀態。這時，單位時間內從金屬跑出去多少離子，也跑回來同樣多的離子：



移入溶液的離子並不是均勻地分布在整個溶液中，而是由於帶陰電的金屬的吸引分布在金屬表面的近旁，形成所謂雙重電層（圖 143）。結果在金屬與溶液之間形成了一定的電勢差。