

普通化學

(初稿)

下冊

高等工業學校普通化學編寫組編

高等工業學校教學用書



普通化學

(初稿)

下冊

高等工業學校普通化學編寫組編

龍門聯合書局

本書由高等教育部組織高等工業學校部分教師集體編寫的，可作為高等工業學校 90 學時類型普通化學教學大綱各專業的教材，和五年制高等學校相同專業的教材。本書以格琳卡所著普通化學為藍本，原理部分基本上按照該書的系統，元素及其化合物部分是依照長式週期系併族編寫的，取材方面特別兼顧了冶金系普通化學教學的需要，其中原理部分並可供化工系無機化學教學參考，對於中等技術學校可作教師參考用。

全書共十八章，分上下兩冊出版。上冊包括緒論、物質結構、化學平衡，溶液和電離理論等部分；下冊包括膠體、金屬的通性和週期系各族元素及其化合物部分。

本書適用於高等工業學校，但對一般綜合大學、師範學院、農林學院等亦可作為參考教材。

普通化學

(初稿)

下冊

高等工業學校普通化學編寫組編

★ 版權所有 ★

龍門聯合書局出版

上海市書刊出版業營業許可證出 029 號

上海茂名北路 300 弄 3 號

新華書店總經理

啓智永祥印刷廠合印

開本：787×1092 1/25 印數：0001—36,000 冊

印張：9²¹/₄₅ 1955 年 9 月第一版

字數：190,000 1955 年 9 月第一次印刷

下 册 目 錄

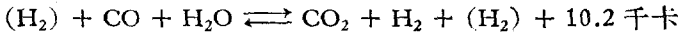
第九章 氫	209
§ 9.1 氫	209
§ 9.2 金屬取代順序	213
§ 9.3 氧化-還原反應	214
第十章 空氣和惰性氣體	219
§ 10.1 空氣	219
§ 10.2 惰性氣體	221
第十一章 週期系第 VII、VI、V 類非金屬元素	225
§ 11.1 p 組元素的通性	225
§ 11.2 第 VII、VI、V 類非金屬的通性	229
§ 11.3 鹵素的存在、性質、製備和用途	230
§ 11.4 吸附作用	233
§ 11.5 氧、硫、氮、磷的存在、製備和用途	235
§ 11.6 第 VII、VI、V 類非金屬元素的氫化物的通性	237
§ 11.7 鹽酸	240
§ 11.8 硫化氫	241
§ 11.9 氮	243
§ 11.10 氧化-還原反應方程式的配平	245
§ 11.11 二氧化硫和亞硫酸	249
§ 11.12 三氧化硫和硫酸	251
§ 11.13 氮的重要氧化物和硝酸	256
§ 11.14 磷的重要氧化物和磷酸	260
✓ § 11.15 催化作用	261
第十二章 週期系第 IV、III 類非金屬元素	265
§ 12.1 碳、硅、硼的通性	265

§ 12.2	碳和它的化合物	266
§ 12.3	熱化學	272
§ 12.4	燃料和它的種類	275
§ 12.5	有機化合物的通性	281
§ 12.6	有機化合物的結構理論和分類原則	284
§ 12.7	幾類重要的有機化合物	291
§ 12.8	硅和它的化合物	302
§ 12.9	硅酸鹽工業	306
§ 12.10	硅的有機化合物	310
§ 12.11	硼和它的化合物	312
第十三章	膠體	315
§ 13.1	物質的晶態和膠態	315
§ 13.2	分散系	316
§ 13.3	膠體的製備	319
§ 13.4	膠體的特性	321
§ 13.5	溶膠的安定性和聚沉	324
§ 13.6	高分子物質的溶液	328
§ 13.7	凝膠	330
§ 13.8	乳濁液。泡沫。氣溶膠	331
第十四章	金屬的通性	334
§ 14.1	金屬的物理性質	334
§ 14.2	金屬的化學性質	339
§ 14.3	原電池	341
§ 14.4	原電池中電流產生的機構。金屬的電極電位	344
§ 14.5	金屬的腐蝕及其防止	349
§ 14.6	電解	355
§ 14.7	從礦石提煉金屬	358
§ 14.8	合金	361
第十五章	週期系第 I、II 類主族元素	368
§ 15.1	s 組元素的通性	369

§ 15.2	鈉、鉀、鎂和鈣的存在、製備和用途	371
§ 15.3	鈉、鉀、鎂和鈣的重要氧化物和氫氧化物	372
§ 15.4	鈉、鉀、鎂和鈣的重要鹽類	374
§ 15.5	硬水和它的軟化	378
第十六章	週期系第 III、IV、V、VI 類主族金屬元素	381
§ 16.1	<i>p</i> 組金屬元素的通性	381
§ 16.2	鋁和它的重要化合物	382
§ 16.3	錫、鉛、銻和它們的重要化合物	386
§ 16.4	鉛蓄電池	389
第十七章	週期系各副族元素	392
§ 17.1	<i>d</i> 組元素的通性	392
§ 17.2	鉻、鉬、鎢的存在、性質和用途	398
§ 17.3	鉻的重要化合物	400
§ 17.4	錳和它的重要化合物	402
§ 17.5	自然界中的鐵	405
§ 17.6	鐵的冶煉	406
§ 17.7	生鐵和鋼	409
§ 17.8	鋼的熱處理	412
§ 17.9	近年來我國鋼鐵工業的發展	413
§ 17.10	鐵的性質和它的重要化合物	415
§ 17.11	鹼性鐵鎳蓄電池	417
§ 17.12	銅和它的重要化合物	417
§ 17.13	銀和它的重要化合物	421
§ 17.14	鋅和它的重要化合物	422
§ 17.15	絡合物的結構	423
§ 17.16	形成絡離子的力的本性	428
第十八章	鑿系元素和銻系元素。原子核反應	429
§ 18.1	<i>f</i> 組元素的通性	430
§ 18.2	鑿系元素	430
§ 18.3	銻系元素	432

§ 18.4 放射系.....	434
§ 18.5 原子核反應及其類型.....	437
§ 18.6 原子能和放射性同位素的應用.....	443

生成水煤氣（即一氧化碳和氫等的混和物），然後再和水蒸氣一同通過紅熱的氧化鐵（催化劑），使一氧化碳和水蒸氣作用，生成氫和二氧化碳。這反應叫做一氧化碳轉化作用，可用反應式表示如下：



根據呂·查德里原理，在低溫時，平衡移向生成氫和二氧化碳的一方。但是爲了反應能以足夠大的速度進行，在實際操作中溫度不能低於 450° ，所以爲了使一氧化碳的轉化率增高，必須加入大量的水蒸氣，使平衡雖在高溫下仍能移向生成氫和二氧化碳的一方。

在 20 大氣壓時，用水洗滌氣體混和物，可使轉化結果所生成的二氧化碳溶解於水，而分離出氫來。

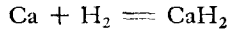
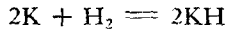
在電力價廉的地方，用電解法從水製取氫是很經濟的。這個方法的優點在於製得的氫非常純淨。

這樣製得的氫氣，可用高壓把它壓縮在鋼筒中運到消費的地方去。

常溫時，氫是無色、無臭、無味的氣體，它在所有氣體中最輕的（在標準狀況時每升氫重 0.09 克）。熔點和沸點很低（熔點 -259° ，沸點 -253° ）。常溫下，在水中的溶解度很小（100 體積的水約溶解 2 體積的氫），但在某些金屬（如鈹、鉑等）中，却能溶解很多，如 1 體積的鈹可以溶解 900 體積的氫。

氫的化學性質決定於氫原子具有給出一個電子而變爲 H^+ 離子的趨勢，但是要氫原子完全地給出電子的變化是不會發生的，即使是氫和典型的非金屬作用，它也不是形成離子鍵，而是極性共價鍵。

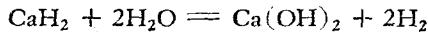
另一方面，有時氫原子也可以和電子結合，變爲具有氫原子的電子層結構的 H^- 離子。例如在乾燥的氫氣流中加熱鉀、鈣等活潑的金屬：



在這些化合物裏，氫就是以 H^- 離子的形式和金屬結合的。這些化合物叫做金屬氫化物。它們都是固態的結晶物質。它們的性質和相應的鹵化物相似，也是典型的鹽。

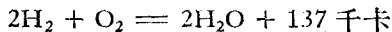
金屬氫化物，如 KH 能溶於液態氨中形成能導電的溶液。將這樣的溶液電解時，在陽極放出氫，而在陰極析出金屬。因此，在溶液中氫以負離子的狀態存在。

金屬氫化物在潮濕的空氣或水中很容易分解而放出氫，例如：



因為它能產生大量的氫（在標準狀況時，祇要 42 克 CaH_2 就能放出 44.8 升氫），在野戰時用以製備氫氣填充氣球。

氫能在純氧或者空氣中燃燒生成水，並放出大量的熱：

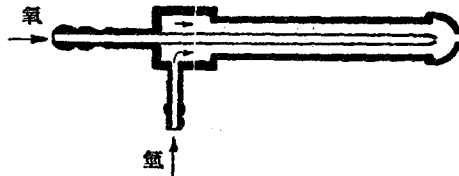


將 2 體積氫和 1 體積氧的混和物燃着時，反應進行非常劇烈以至發生爆炸，因此這種混和物叫做爆鳴氣。

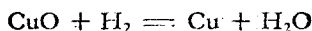
由於氫燃燒時放出大量的熱，可以獲得高溫，用以熔化、焊接和切斷金屬。

通常用的氫氧吹管（第 9.1 圖）就是根據這一原理，由兩個直徑不同的管子做成的，其中一根管子放在另一根管子內。在兩管壁之間通入氫氣並在出口處燃着。然後開始順着內管把氧導入氫焰中。兩種氣體在管口混和燃燒，生成高溫的火焰，可達 $2500^\circ - 3000^\circ$ 。

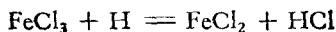
高溫時，氫還能從許多金屬氧化物中奪取氧而游離出金屬。如將氫通過灼熱的氧化銅，則起下列反應：



第 9.1 圖 氫氧吹管



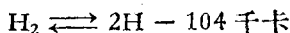
由實驗知道，在三氯化鐵溶液中加入鹽酸和鋅塊，則三氯化鐵很快地變成二氯化鐵。這一變化的發生可由溶液從黃褐色變成淡綠色來判別。若把氫直接通入三氯化鐵溶液中，却不能發生這種反應。可以假設在第一種情況中氫所表現的特殊活潑性，是由於氫從化合物中析出的一瞬間，氫原子還來不及結合成分子，就和三氯化鐵起反應的緣故。



這個假設，直到製得了游離狀態的原子氫，並研究了它的性質後，才間接地獲得證明。

原子氫比氫分子更活潑。在常溫時，它就能和硫、磷等化合，能使許多金屬氧化物析出金屬。在同樣條件下，氫分子却不能發生反應。

原子氫活潑性的增大，可以從下面得到解釋。因為氫分子在參加反應時必須先離解為原子，在這過程中要吸收大量的熱。



這反應是可逆的。溫度愈高，氫分子就離解愈多：

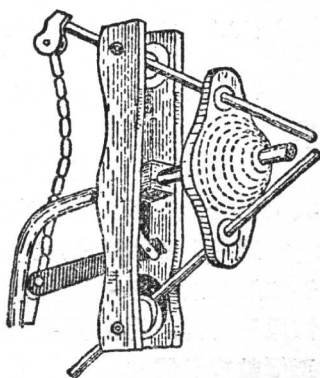
溫度 (°C)	2000	3000	4000	5000
離解度 (%)	0.1	9	63	95

如果參加反應的是原子氫，那末消耗在離解上的熱量就不需要了。因此反應就比較容易發生。

從上列反應式，我們也可以知道，當氫原子結合為分子時，便將氫分子分解為原子時所吸收的熱量重新放出，原子氫燃燒管（第 9.2 圖）就是根據這個原理做成的。當氫通過在兩電極間所生成的電弧時，氫分子便分解為原子，然後在離開電弧不遠的地方重新結合成分子，並生成熾熱的火焰。這時所產生的高溫，主要是由於

氫原子結合成分子時放出了大量的熱。這種火焰可使金屬灼熱到 4000° 以上，即使是最難熔化的鎢（熔點 3380° ）也會被熔化。此外，由於原子氫具有還原性，這種火焰更適用於焊接容易被氧化的金屬。

氫的用途很多，除了上面所說用以獲得高溫外，在化學工業上用氫合成氨，進而製造硝酸或硫酸銨（氮肥料）。在油脂工業上可利用氫進行油脂的氫化，能使液態的油變成固態的脂。在燃料工業上利用煤的氫化可以製取人造汽油。利用氫還可以使某些高熔點的金屬如鎢、鉬（熔點 2625° ）等從其氧化物中提煉出來。



第 9.2 圖 原子氫燃燒管

§ 9.2 金屬取代順序

在討論氫的製備時，已經指出，有些金屬容易從水中取代出氫，而另一些金屬則比較困難。除此以外，還有一些金屬如銅、汞等雖在高溫下也不能從水中取代出氫。我們可以把這些金屬，根據它們的化學活潑性的降低順序，排列如下：

K、Na、Ca、Mg、Al、Mn、Zn、Fe、Ni、Sn、Pb、H、Cu、Hg、Ag、Pt、Au.

在順序中也包括氫，它雖然不是金屬，但從化學性質來看，它和金屬相似。

在這個順序中，愈在前面的金屬愈活潑，所有位於氫以前的金屬，都能從稀酸中取代出氫；在氫以後的金屬則不能。

這個順序叫做金屬取代順序。它是俄國的科學家別凱托夫在 1865 年首先排列成功的。

§ 9.3 氧化-還原反應

在討論氧化-還原反應以前，首先要解決元素的正負化合價的問題。

在 § 4.1 中已討論過離子化合物中元素的正、負化合價。在共價化合物中，元素的正負化合價則由下列方法確定：

假定 1 個共價化合物，它的共價鍵分裂時，共用的電子依照原子在週期系中所佔的位置，由 1 個原子完全轉移到另 1 個原子，每個原子所得到的電荷數，即決定這些元素在該化合物中所具有的正價數或負價數。

在考慮電子轉移的方向時，是依照下面的規則的：

一、如果 2 種元素在同週期內，則電子從左邊的元素轉移到右邊的元素。

二、如果 2 種元素在同一主族內，則電子從下面的元素轉移到上面的元素。

三、直接結合起來的 2 個相同的原子，當它們之間的鍵分裂時，電子就均勻地分配於 2 個原子。

四、氧恆為負價（與氟結合時例外）；氫在和非金屬所形成的化合物中為正價。

五、單質的化合價為 0。

今以硫的化合物為例，說明這些規則的應用。

在硫酐 SO_3 中，因為氧在週期系第 VI 類中位於硫之上，所以電子移向氧的一方。假如所有的價電子完全由硫轉移到氧時，則每個氧原子取得 2 個電子，而有 6 個電子離開硫原子。因此，在 SO_3 中硫的化合價為 +6，而氧的化合價為 -2。

在二氯化硫 (SCl_2) 中，氯和硫位於同一週期內，氯在硫的右邊，所以價電子從硫原子移向氯原子。如果共用的電子全部由硫原子轉移到氯原子時，硫原子失去 2 個電子，化合價等於 +2。2 個氯

原子從硫原子中取得 2 個電子，即每個氯原子取得 1 個電子，化合價等於 -1。

顯然，從上面的例子可以看出：**一化合物中所有正化合價數和負化合價數的代數和應等於零。**

現在我們根據上述規則，以硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 為例，來計算其中硼的化合價。鈉的化合價為 +1，氧的化合價為 -2。令 x 代表硼的化合價，則

$$2 + 4x - 7 \times 2 = 0$$

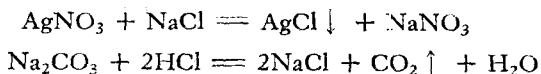
由此得到

$$x = +3$$

根據這種計算方法，所得到的元素的正、負化合價，祇是便於討論氧化-還原反應時應用，不能和化學鍵相混淆。

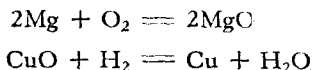
現在從化合價的觀點出發來研究化學反應的類型。根據反應前後元素的化合價有無改變，我們可以把無機化合物的反應分為兩類：

第一類的反應如



等複分解反應，在反應前後元素的化合價沒有改變。

第二類的反應如

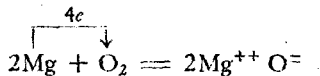


等則有化合價的改變。元素的化合價有改變的反應叫做氧化-還原反應。

現在我們從電子理論的觀點來說明氧化-還原反應。這類反應的本質是在反應過程中有電子從一些原子或離子轉移到另一些

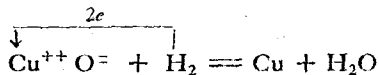
原子或離子。例如：

1. 鎂在氧中燃燒：



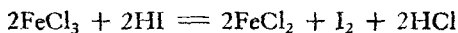
鎂原子最外層有 2 個電子，和氧化合時，2 個鎂原子交給氧分子（2 個氧原子）4 個電子而變為帶有 2 個正電荷的鎂離子；而氧分子（2 個氧原子）獲得 4 個電子後變成帶有 2 個負電荷的氧離子。鎂離子和氧離子結合成為氧化鎂的晶體。這樣，鎂的燃燒伴隨着電子從鎂向氧的轉移。

2. 用氫還原氧化銅：

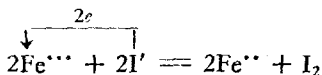


在氧化銅中，銅離子帶有 2 個正電荷。在反應過程中，電子從氫原子（分子）轉移到銅離子，銅離子變為銅，而所生成的氫離子和氧化銅中的氧離子結合生成水分子。由此可見氧化銅被還原的實質是電子和氧化銅的結合（更確切些說是和銅離子的結合）。

3. 三氯化鐵和碘化氫在溶液中的相互作用：



即



通常認為在這反應中 FeCl_3 被還原為 FeCl_2 ，而 HI 則被氧化為游離 I_2 。但從上列方程式中可以看出，電子僅從 I^- 離子移到 Fe^{+++} 離子，這時 Fe^{+++} 離子變成 Fe^{++} 離子，而 I^- 離子則變成中性碘原子，然後生成 I_2 分子； Cl^- 離子和 H^+ 離子在反應前後却沒有變化，因此，實際上並不是 FeCl_3 的分子被還原，而是 Fe^{+++} 離子被還

原為 Fe^{2+} 離子，同樣也不是 HI 的分子被氧化，而是 I^- 離子被氧化為碘原子，然後生成 I_2 分子。

由此可以得出下列結論：

1. 氧化的本質在於被氧化物質的原子或離子失去電子，而還原的本質則是被還原物質的原子或離子和電子結合。因此我們可以把一切失去電子的反應叫做氧化，反之，和電子結合的反應叫做還原。

2. 任一物質的氧化必伴隨着另一物質的還原，氧化和還原必定同時發生。這是因為一些原子或離子失去電子時，必須有另一些原子或離子接受這些電子。

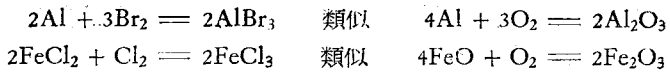
例如鎂在氧中燃燒時，鎂被氧化，同時氧就被還原；在氫和氧化銅作用時，氧化銅（更確切些說是銅離子）被還原，氫則被氧化等。

因此，每一個同時發生電子轉移的反應，都是兩個相反的反應——氧化和還原——的統一。所以這類反應叫做氧化-還原反應。

3. 一物質中的原子或離子在反應過程中得到電子，這物質就叫做氧化劑；失去電子，就叫做還原劑。 FeCl_3 和 HI 在溶液中相互作用時， FeCl_3 中的 Fe^{3+} 離子得到電子， HI 中的 I^- 離子失去電子。因此 FeCl_3 是氧化劑，而 HI 是還原劑。

反應前後元素化合價的改變是氧化-還原反應的特徵。這也是由於電子轉移的自然結果。因為氧化是原子或離子失去電子，而還原是和電子結合，因此在氧化時化合價的代數值增高，而在還原時則降低。研究了上面的例子後，很容易看出，被氧化或被還原的原子或離子的化合價都發生了改變。例如 FeCl_3 和 HI 相互作用時，鐵的化合價從 +3 降到 +2，而碘的化合價則從 -1 增至 0。

最初，氧化和還原的概念，祇是分別表示和氧化合或失去氧的過程。但不久它們的含義就逐步推廣，有許多沒有氧參加的反應，由於在本質上和典型的氧化-還原反應相似，也被列為氧化-還原反應。例如：



顯然，相反的變化，即由 AlBr_3 變為 Al 或由 FeCl_3 變為 FeCl_2 的變化叫做還原。

這樣一來，氧化和還原的概念就變得有些模糊不清了。直到氧化和還原的電子理論確立後，才使它們具備了完全確切的意義。

第十章 空氣和惰性氣體

§ 10.1 空氣

空氣是多種氣態物質的混和物。其主要部分是氧和氮，此外還有二氧化碳、水蒸氣和惰性氣體等。通常空氣裏還含有一些灰塵和偶然出現的雜質。

氧、氮和惰性氣體被看做是空氣的固定組成部分，因為它們在空氣中的含量到處都是一樣的。相反地，二氧化碳、水蒸氣和灰塵的含量則可能隨着不同的情況而改變。

空氣的固定組成部分的成分如下：

名 稱	百分含量 (%)	
	按 體 積	按 重 量
氮	78.16	75.5
氧	20.90	23.2
惰性氣體	0.94	1.3

在自然界中，木柴和煤炭的燃燒，動物的呼吸，各種物質的腐爛等，都要產生二氧化碳。在工業地區，工廠裏燃燒大量的煤，空氣中的二氧化碳就比較多一些。在地球上某些地方，二氧化碳從火山頂上噴出來，或者從地下泉水中放出來，不斷地進入大氣中去。但另一方面，植物在生長時要吸收二氧化碳，地面上的水能溶解相當多的二氧化碳。因此二氧化碳在空氣中的含量是變化不大的，約為 0.03% (體積)。

水蒸氣在空氣中的含量隨着地點和溫度的不同而有較大的差別。溫度愈高，空氣中含的水蒸氣愈多。因此在夏季空氣中水蒸氣的含量比在冬季為多。灰塵在空氣中的含量是不一定的，冬季