

# 普通化学

(初稿)

第九分册

南开大学无机化学教研室申泮文編著

高等教育出版社

本書系天津市廣播函授大學化工專業用的試用教材，由天津南開大學無機化學教研室申祥文編寫。

全書共二十章，前十章為理論部分，後十章為敘述部分，以分冊出版。本書系第九分冊，書中討論了周期系第一族和第八族諸元素。

本書除可供函授大學化工專業用作為試用教材外，還可供業餘大學和半工半讀學校有關專業以及自學者參考。

## 普 通 化 學

(初 稿)

第九分冊

---

南開大學無機化學教研室申祥文編著  
高等教育出版社出版(北京宣武門內大街25號)  
(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)  
人民教育印刷廠印裝 新華書店發行

---

統一書號 13·10·57 開本:50×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印張1<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 插頁1  
字數 31,000 印數 3,501—8,000 定價(6) 0.14  
1959年8月第1版 1959年10月第1次印刷

## 第九分册目录

第十七章 周期系第一族 .....	373
§ 1. 碱金属元素 .....	373
§ 2. 铜分族元素 .....	384
第十八章 周期系第八族 .....	392
§ 1. 铁系元素 .....	392
§ 2. 铂系元素 .....	404

## 第十七章 周期系第一族

碱金属元素 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 和铜分族元素 Cu, Ag, Au

I	
3 Li 6.940	11 Na 22.991
1a	1b
19 钾 K 39.100	29 铜 Cu 63.54
37 铷 Rb 85.48	47 银 Ag 107.880
55 铯 Cs 132.91	79 金 Au 197.0
87 钫 Fr (224)	

组成了周期系第一族。虽然它们的原子的外电子壳上都只有1个电子，然而由于次外层结构的不同对于元素的性质发生着极大的影响，本族的两个分族所表现在性质上的差异，比任何其他族都来得显著。由于碱金属原子失去外层的1个电子之后就变成惰性气体的结构，所以它们是最活泼的金属，容易放出这外层的唯一电子而形成稳定的一价阳离子。但是铜分族元素却有些反常，它们的次外层18电子壳还不够稳定，除了给出外层的1个电子而显+1价之外，它们还能失去次外层的一部分电子，于是铜能显稳定的+2价，而金能显+3价。

本族的另一个特点是：可以认为本族不再有什么“典型元素”了，因为锂和钠无论从结构上或是从性质上来说，都只是K、Rb、Cs、Fr的同类元素，而和铜分族元素有显著的差别。

### § 1. 碱金属元素

**碱金属元素的通性** 元素Li—Fr被叫做碱金属，因为它们的水氧化物溶解在水中形成强碱。本族元素由于原子半径较大，呈

显很强的金属活泼性，此外，在固体状态中还由于原子间的力比较弱，因此熔点、沸点都较低，硬度也较小，而且这些性质（熔点、沸点、硬度）随着原子半径的增大而逐渐降低。钫是一个合成元素，虽然后来发现它以微量存在于铯的矿物中，但目前对它的性质了解得还不够，也没有什么实际用途。

碱金属的一些性质列在表 66 中。

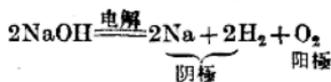
**在自然界中的分布** 碱金属元素在自然界中都以化合物的形态出现，它们在地壳中的原子克拉克值分别是：Li, 0.02%；Na, 2.0%；K, 1.1%；Rb,  $4 \times 10^{-3}$ %；Cs,  $9 \times 10^{-5}$ %。它们都是组成岩石的元素。锂出现为锂云母  $\text{KLi}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})_4]$  和锂辉石  $\text{LiAl}_2\text{O}_6$  等矿物，在我国西北有丰富的锂辉石矿。在井盐和池盐中锂又以  $\text{LiCl}$  的形式出现，我国四川自贡的井盐生产中，已经正式出产锂盐了。在柴达木许多盐湖中均已发现有锂。

钠盐的主要来源是海水、盐井、盐湖、岩盐矿中的氯化钠，前面已介绍过，我国的食盐产量和产源都是十分丰富的。钠在动物体内是一个很重要的元素，而钾却是植物体内的一个重要元素。植物灰曾成为提取钾盐的重要来源。从晒盐后的卤水中也可以得到氯化钾。苏联和德国都有很大的钾盐矿床，目前我国尚未发现钾盐的沉积，但是在柴达木盆地发现许多半干涸的盐湖，其沉积相已经达到光卤石  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的阶段，含钾量十分丰富。其中察尔汗湖的钾盐储量即达到 1—2 亿吨。这对于解决我国发展农业所需的钾盐肥料是极有意义的。铷和铯则均以微量杂质的形式和其他碱金属出现在一起（例如锂云母中）。钫仅以痕迹量存在于铯矿中。

**金属的冶炼、性质和用途** 碱金属是由电解熔融的碱金属氯化物或氢氧化物来制备的。例如电解  $\text{LiCl}$  和  $\text{KCl}$  的低共熔体，可以得到金属锂。目前我国制造金属钠时普遍是电解  $\text{NaOH}$ ，因为它的熔点 ( $328^\circ$ ) 比  $\text{NaCl}$  ( $800^\circ$ ) 要低得多。

表 66. 碱金属元素的一般性质

性 质	锂	钠	钾	铷	铯	钫
符号.....	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
原子序数.....	3	11	19	37	55	87
原子量.....	6.940	22.991	39.100	85.48	132.91	[224]
电子层结构.....	2,1	2,8,1	2,8,8,1	2,8,18,8,1	2,8,18,18,8,1	2,8,18,32,18,8,1
价的表现.....	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1
原子半径, Å.....	1.56	1.92	2.38	2.51	2.70	—
$M^{+1}$ 离子半径, Å.....	0.78	0.98	1.33	1.49	1.65	—
电离势, 电子伏特.....	5.390	5.138	4.339	4.176	3.893	—
电极电位, 伏, $M = M^{+} + e$ .....	-3.02	-2.71	-2.72	-2.99	-3.02	—
金属活泼性.....						→加强
MOH 的碱性.....						→加强



鉀、鉀和銫都过于活潑，鉀和銫在空气中便会燃燒，所以在碱金屬中以鋰、鈉为最重要。鋰和它的某些合金具有很好的机械性能。鈉广泛地应用在有机合成工作中。鈉汞齐是重要的还原剂。鋰和鈉还用于制造在近代为十分重要的化合物，如氢化物、氮化物、超氧化物等。

碱金屬都是銀白色有金屬光澤(新切割开的断面)的固体，由于受到空气的作用，表面上往往带黃至紫的顏色。它們須保存在矿物油中以免和空气或水分作用。碱金屬的物理性質列在下表中：

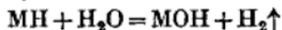
性 質	Li	Na	K	Rb	Cs
熔点, °C ...	186	98	63	39	23
沸点, °C ...	1336	890	770	680	670
比重.....	0.53	0.97	0.86	1.5	1.9
硬度.....	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2
比热.....	0.84	0.29	0.17	0.08	0.05

鋰、鈉、鉀比重很小，能浮在水面上(爆炸性反应)，鋰甚至可以浮在煤油上。碱金屬都容易用刀切开，銫的硬度最小，比蜡还軟。这些金屬都有强的导电性。碱金屬和它們的揮發性化合物在火焰中都呈特征的顏色：例如鋰的火焰显洋紅色，鈉显黃色，鉀、鉀、銫則显玫瑰紫色。

这一族元素都是極活潑的金屬，活潑性依 Li—Cs 而逐漸增強，能够猛烈地和非金屬作用，生成 +1 价的化合物。在加热时仅鋰能和碳、氮直接化合形成碳化物  $\text{Li}_2\text{C}_2$  和氮化物  $\text{Li}_3\text{N}$ 。碱金屬都能在加热下和氢直接化合形成氢化物  $\text{MH}$ 。它們和水猛烈地作用产生氢和相应的氢氧化物。

**重要化合物** 这里着重討論下列各类化合物。

**氢化物** 碱金属能够在高温下和氢直接化合生成氢化物  $2M + H_2 = 2MH$  (式中 M 代表碱金属), 所生成的氢化物都是类盐型的固体实物; 晶格属于氯化钠晶格, 氢以阴离子的形态占据在晶格的結点上。这些氢化物都有强还原性, 能够和含活泼氢原子的化合物作用产生氢气:

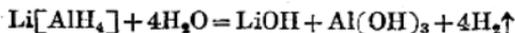


在碱金属的氢化物中以氯化锂较为稳定, 其他碱金属氢化物在潮湿的空气中便会燃烧。氯化锂还能微溶于乙醚中, 所以常被用在有机合成工作中作为还原剂。氯化钠价格较低廉, 所以也是一个重要的还原剂, 例如可以用氢化物来制备稀有金属:  $TiCl_4 + 2NaH = Ti + 2NaCl + 2HCl$ 。

近二十年来由于发现了所谓络合氢化物, 在无机化学中发展起一门氢化物化学的研究工作。这些络合氢化物广泛地被应用在有机化学中, 使有机合成工作也获得了很大的发展。最先发现的络合氢化物是铝氢化锂  $Li[AlH_4]$ , 它是粉末状氯化锂和无水三氯化铝在乙醚溶液中互相作用的产物:



铝氢化锂溶于乙醚, 而氯化锂不溶, 滤去氯化锂并将乙醚溶液蒸发, 就得到白色晶状固体的  $Li[AlH_4]$ , 工业产品因为有部分分解而带银灰色。这个化合物在干燥空气中稳定, 但和水猛烈作用



由于每一分子  $Li[AlH_4]$  能产生 4 分子氢气, 因此它是已知的最强的还原剂, 能够将许多有机官能团还原, 例如将醛、酮、羧酸等还原成醇, 将硝基还原成氨基等等。在结构上, 锂是以  $Li^+$  离子存在, 而阴离子是  $[AlH_4]^-$ , 在这个络离子中  $H^-$  离子是络合基,  $[AlH_4]^-$  阴离子呈四面体的结构。

后来繼續發現了絡合的硼氢化物,例如硼氢化鋰:



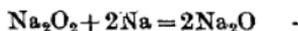
它和类似的衍生物  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$  也都是重要的还原剂。它們和  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  的不同点在于它們对水稳定,但在酸性溶液中却放出氢,随溶液酸性的加强而反应加速,可以控制条件而对有机物进行有选择性的还原作用,所以应用也很广。

后来發現还有鋁氢化物  $\text{LiGaH}_4$ , 鋁氢化鈉  $\text{NaAlH}_4$  等絡合氢化物。研究各种絡合氢化物的合成与应用,特别是在有机化学中的应用,受到化学界的極大重視,許多重要的絡合氢化物如  $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$  等已經成为大規模生产的工业产品了。我国近年来也开始了氢化物化学的研究工作。

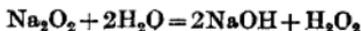
氧化物 碱金属在空气中燃燒时形成下列組成的化合物:

化学式	$\text{Li}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{O}_2$	$\text{KO}_2$	$\text{RbO}_2$	$\text{CsO}_2$
化合物的顏色	白	白	黄	黄	黄
名称	氧化鋰	过氧化鈉	超氧化物		

鈉和鉀的正常氧化物可以用金属还原它們的过氧化物或硝酸盐来制备:



在上述各种氧化物中仅过氧化鈉有工业上的重要性。它用作漂白剂,它和水依下式而作用:

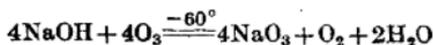


它和二氧化碳气作用时放出氧:



因此  $\text{Na}_2\text{O}_2$  可以用在防毒面具和潜水艇中作为氧气的供源。

近年来又發現所謂臭氧化物。在低温下使碱金属氢氧化物和臭氧作用,可以得到相应的臭氧化物,例如:



可以用液体氮将臭氧化物萃取而分离出来。碱金属中只有锂不能形成臭氧化物。由于近代高能燃料的发展，超氧化物和臭氧化物受到了很大的注意，因为它们可以被看成是氧的固态载体，可能用在喷射机中作为高能氧化剂。

氢氧化物 碱金属氢氧化物都是无色的固体，容易潮解，有强的腐蚀性(因此被叫做苛性碱)。这些氢氧化物易熔，在熔化时对玻璃器皿、陶瓷器皿或铂皿都有强腐蚀性。熔化固体碱或蒸发碱液时可以用银皿、镍皿或铁皿。这些氢氧化物的物理性质列在下表中：

性 质	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
比重.....	2.5	2.1	2.0	3.2	3.7
熔点, °C .....	450	328	360	330	275
生成热, 千卡/克分子.....	11.2	18.0	21.7	25.7	25.0
溶解热, 千卡/克分子.....	4.8	10.4	13.2	14.7	16.3
15°时在水中的溶解度, 克分子/升	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8

碱金属氢氧化物溶在水中时几乎完全电离，因此它们是最强的碱。在工业上以氢氧化钠的用途为最广，氢氧化钾次之。工业用的NaOH大部是用电解法制得的，有时也用苛化纯碱的方法来制造烧碱(即NaOH，或称苛性钠)：



卤化物 碱金属离子是无色的，因此它们的卤化物也是无色的典型晶状盐。其中仅LiF是不溶的，其他卤化物都易溶于水。图70表示了碱金属卤化物在水中的溶解度。在卤化物中重要的是氯化钠，除了食用外，它还是重要的化工原料。我国今年的食盐产量将达二千万吨。在去年大跃进以后，制盐工业有很大的发展，除了食盐产量猛增之外，盐卤的综合利用工作也普遍开展，沿海有许多大小型工厂从事海盐副产品，例如钾盐、钾镁肥、芒硝

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、鎂鹽、鹽酸、溴素等產品的生產。

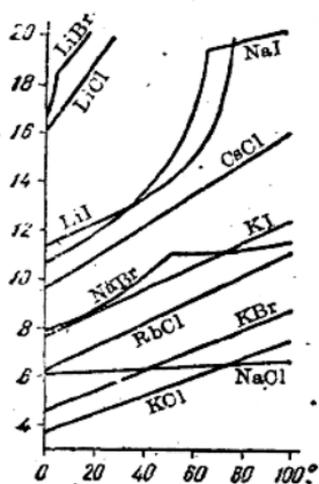


圖 70. 碱金屬鹵化物在水中的溶解度(克分子/升)。

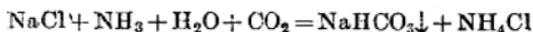
**硝酸盐** 碱金屬的硝酸盐一般極易溶于水，其中有重要性的是  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{KNO}_3$ ，它們是无机肥料， $\text{KNO}_3$  还用于制造黑色火藥。我国沒有  $\text{NaNO}_3$  矿物沉积，只有用土法从含硝的土中淋取  $\text{KNO}_3$  的小型土法工业。所以大量的硝酸盐还需要从合成氨—硝酸工业中供給。

**碳酸盐** 碱金屬的碳酸盐除了  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  之外都易溶于水，并且它們的水溶液都呈碱性反应。其中最具有工业重要性的是碳酸鈉(純碱， $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )，它是化学工业重要产品之一。

碳酸鈉大量地应用在玻璃、肥皂、造纸、冶金和紡織等工业中。

我国的永利化学公司塘沽制碱厂是远东最著名的純碱厂，我国制純碱的工业技术占有世界的先进地位。

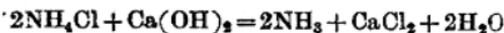
目前全世界的純碱生产，主要都是用氨碱法(苏尔維法)。在饱和了氨的濃  $\text{NaCl}$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体(来自石灰窑  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ )，在溶液中就發生了如下的反应：



酸式碳酸鈉  $\text{NaHCO}_3$  的溶解度較小，从溶液中沉淀出来，过滤并加以煅燒，就得到純碱：



煅燒  $\text{NaHCO}_3$  所生成的  $\text{CO}_2$  可以再导入反应系統中重新加以利用。滤过  $\text{NaHCO}_3$  后余下的母液中的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  再和石灰乳作用产生氨气，在生产过程中循环使用：



因此在氨碱法中副产了大量的氯化钙  $\text{CaCl}_2$ ，它的价格很低，用途较少。

在日本帝国主义武装侵略我国期间，塘沽淪陷(1937)，负责永利技术工作的化学工程专家侯德榜<sup>①</sup>率领永利的工作人员退入四川五通桥从事发展井盐生产和井盐利用的工作。在1941年完成了联合制碱法的研究，永利厂的工作人员为了纪念这一成就，把这个制碱法命名为侯氏制碱法。侯氏制碱法的特点在于：(1)将合成氨工业和纯碱工业组合在一起成为联合企业，不但在企业管理上可以降低间接成本，而且可以互相利用废物，降低直接生产成本。例如制碱厂可以利用合成氨厂制造氢气时所剩余下来的  $\text{CO}_2$  (从水煤气制造氢气： $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$ ； $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )；而合成氨厂则利用制碱厂食盐母液中的氯离子直接生产氯化铵，免去使用大量硫酸于制造硫酸铵。(2)在滤去了  $\text{NaHCO}_3$  的母液中加入粉细的食盐并冷冻，使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  能够结晶出来，这是联合制碱法能够成功的关键。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  之所以能结晶出来是因为低温下在  $\text{NaCl}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合溶液中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶解度比  $\text{NaCl}$  的溶解度要低(两盐在溶液中共存的情况下，在  $0^\circ\text{C}$  时  $\text{NaCl}$  的溶解度为 20 克/100 毫升溶液，而  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的溶解度为 10 克/100 毫升溶液)，在母液中加入粉细的固体  $\text{NaCl}$ ，则由于同离子效应而更有利于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的析出。滤去  $\text{NH}_4\text{Cl}$  后的饱和食盐母液再导入系统中循环使用，这样氨碱法的  $\text{NaCl}$  利用率由原来的 70% 提高到 96%。(3)全部生产过程共有两种成品，即  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，在工业上都是有用的，而且作为肥料来说  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中的有效氮含量高于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (氯化铵作为肥料的应用范围见第十三章)。在工业上  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的价格过去一直高于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，因为盐酸价格较贵，往往要用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaCl}$  混合物加热升华的方法来制备  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。联合法成功之后，可

<sup>①</sup> 侯德榜(1890— )，现任我国中央化学工业部的副部长。

以用很低廉的价格获得  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 因为在氨碱法中  $\text{Cl}^-$  离子只是变成几乎成廢物的  $\text{CaCl}_2$  (由于近来工业的迅速发展,  $\text{CaCl}_2$  也有了較多些的用途)。

解放后在党和政府的关怀下, 永利厂主动地接受了社会主义改造, 純碱产量和劳动生产率多倍地增長起来, 有力地支援了祖国化学工业的发展。联合制碱法也将依照侯德榜的设计建厂进行生产。我国現有永利、大連、株州等化工厂在生产純碱, 除了供应本国工业和人民日用的需要外, 还远銷国外, 在質量和价格上, 在远东市場上都击败了英国老牌的卜內門純碱。

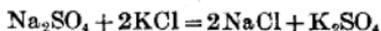
我国还有很丰富的天然碱资源, 在內蒙古自治区(錫林格勒盟)、宁夏回族自治区(旧阿拉善旗)、甘肃河西走廊(山丹)、新疆等地区都有天然碱湖, 盛产大塊結晶的天然碱, 它的組成是  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。內蒙錫林格勒盟的天然碱現正在大力开采中, 并在当地熬制成純碱, 支援国家經濟建設。这种天然碱溶在水中因有較多的  $\text{HCO}_3^-$  离子, 抑制了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解, 所以碱性較低, 是洗毛(羊毛)工业上的最好洗濯剂。

碳酸鉀在工业上也有相当多的用途, 例如用于制造硬質玻璃、洗羊毛用的軟肥皂等。它的天然来源是植物廢料燒成的灰, 例如向日葵的莖燒成的灰中含有 50% 的  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 其他如西北的碱蓬、西南的桐籽壳等都是燒制  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的原料。将制盐工业中副产的  $\text{KCl}$  进行化学加工, 例如进行电解得到  $\text{KOH}$ , 然后碳酸化, 也可以制得碳酸鉀。

硫酸盐 碱金屬的硫酸盐也有酸式盐和正盐二种, 它們都易溶于水。在其中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  比較重要。  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在玻璃工业中用来代替一部分純碱, 它的水合物  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  俗称芒硝, 在医疗中用作輕泻剂。我国除了海盐工业中生产了相当大量的芒硝之外, 在西北还有很多天然的芒硝山, 芒硝儲量極为富饒。如果用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作原料进行联合制碱, 真可以說一举两得, 因为产品便是

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  和常用的氮肥  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

硫酸鉀主要用作肥料，它可以從天然產的氯化鉀與硫酸鈉進行雙分解反應來製備：



在蒸發濃縮時， $\text{NaCl}$  因溶解度較小而繼續從溶液中析出，平衡就向右移動， $\text{K}_2\text{SO}_4$  保留在溶液中。俟  $\text{K}_2\text{SO}_4$  接近飽和時將溶液冷卻， $\text{K}_2\text{SO}_4$  就結晶析出。由於  $\text{NaCl}$  在高溫和常溫時的溶解度相差不大，在  $\text{K}_2\text{SO}_4$  結晶析出時，只有很少的  $\text{NaCl}$  結晶出來。

鉀鹽作為化學肥料的肥效和應用範圍列在下表中。

鉀肥種類		氯化鉀	硫酸鉀	氮鉀混肥
有效含量 $\text{K}_2\text{O}\%$		50	45	$\text{K}_2\text{O}$ 7.8 N 14.1
每斤的	糧	6-9	6-8	3.0
	增產效			
	棉	1.2		0.5
	果			
	甜菜	20-25	18.5-22.5	11-22
每斤相	硫酸銨	1.7-2.6	1.7-2.2	0.85
當于其	豆餅	5.1-7.8	5.1-6.6	2.6
他肥料	糞干	17-26	17-22	8.5
的斤數	人糞尿	51-78	51-66	26
適用範圍		中性肥料，水溶性，適用於任何土壤。使植物生長正常，不易受病菌感染，並使吸水化合率高。適用於各種作物（氯化鉀不適於烟草和土豆），能防止倒伏，對塊根植物特別有效。		適用於各種土壤和作物，具鉀氮雙重肥效。

**鋰的特殊性** 鋰在週期系第一族中的地位，就好像第二族的

銨和第三族的硼一樣，表現了若干由這個特殊地位而具有的特性。按照對角線元素相似的規律，它應該在許多性質方面和第二族的鎂相似。果然，鋰和陰離子  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{F}^-$  所形成的鹽的溶解度都很小，氫氧化物的溶解度也較小而且加熱時容易脫水變成氧化物（和  $\text{NaOH}$  不一樣）。在這些性質上鋰是和鎂類似的。不過在許多其他性質上鋰仍然是一個典型的鹼金屬。

**鹼金屬的分析化學性質** 鹼金屬離子的特性是不容易生成難溶鹽和絡合物。如上段所述，鋰有一些溶解度較低的鹽，如氟化物、碳酸鹽和磷酸鹽，它的酸式碳酸鹽溶解度大於碳酸鹽，這一切性質都類似於鹼土金屬，而不和鹼金屬相似。鉀能在稀酸性溶液中中和亞硝酸鈷鈉  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  作用生成難溶的  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  黃色沉淀。這是一個最難溶的鉀鹽，不過銣、銽、銻也都能生成類似的沉淀物。鉀還有一些微溶化合物如高氯酸鉀  $\text{KClO}_4$ 、苦味酸鉀  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{OK}$ 、氟硅酸鉀  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  等。鈉的難溶鹽有銻酸鈉  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ ，它是溶解度最小的鈉鹽。在含鉀鹽的溶液中也可以用醋酸銻銻銻試劑將銻沉淀為  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2\text{Ac}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （Ac 代表醋酸根）。在嚴格控制反應條件的情況下，這個反應可以用來定量測定銻。

近代對於鹼金屬的定量測定採取了火焰光度分析，利用鹼金屬鹽在火焰中的不同焰色，以及焰色的強度與鹼金屬含量的直接依賴關係，就可以對鹼金屬作定量測定。

## § 2. 銅分族元素

**銅分族元素的通性** 銅分族元素組成周期系第一族的副分族，但它们的性質和鹼金屬有很大的差別。鹼金屬是很活潑的輕金屬，在化合物中總是呈顯一價；而銅分族元素都是不活潑的重金屬，形成化合物時呈變價。另一方面，鹼金屬是每周期開始的元素，而銅分族元素位於長周期的中間，即在長過渡元素的結尾，在

性質上銜接了第八族鐵鉑系元素和鋅分族元素（這些元素都共同地是較不活潑的金屬和有變價）。

銅分族元素的一般性質列在下表中。

表 67. 銅分族元素的一般性質

性 質	銅	銀	金
符號.....	Cu	Ag	Au
原子序數.....	29	47	79
原子量.....	63.54	107.880	197.0
電子層結構.....	2,8,18,1	2,8,18,18,1	2,8,18,32,18,1
價的表現.....	0, +1, +2	0, +1	0, +1, +3
原子半徑, Å.....	1.28	1.44	1.44
M <sup>+</sup> 離子半徑, Å.....	0.96	1.26	1.37
電離勢, 電子伏特.....	7.723	7.574	9.223
電極電位, 伏, M = M <sup>+</sup> + e.....	0.522	0.799	1.68
金屬活潑性.....	加強 ←		
MOH 鹼性.....			→ 加強

在自然界中的分布 銅、銀、金在地殼中的原子百分含量分別是：Cu, 0.003%；Ag,  $2 \times 10^{-6}\%$ ；Au,  $5 \times 10^{-6}\%$ 。銀和金的分布量較少，但由於金以單質狀態出現於自然界中，而銀很容易從礦物中提煉，所以它們很早便被人們所熟知，銅也由於容易提煉，是人們知道的最早的金屬之一。因此它們都屬於“普通”元素之列。我國早在四千多年以前即已會煉鑄銅器，並且在貨幣方面很早就採用了金子和銀子。

銅和銀都主要以硫化物的礦藏出現。最重要的銅礦有黃銅礦  $\text{CuFeS}_2$ 、輝銅礦  $\text{CuS}$ 、赤銅礦  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、孔雀石  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$  等。硫化銀多共生在方鉛礦或鉛鋅礦中，獨立的閃銀礦  $\text{Ag}_2\text{S}$  或角銀礦  $\text{AgCl}$  較少。金礦有砂金礦和分布在石英岩中的岩脈金。

我國西南省分如雲南、四川等地冶煉銅已有很悠久的歷史，特別是雲南東川銅礦素負盛名。解放後經大力進行地質勘探的結

果,除了云南东川有丰富的銅矿产地外,先后在甘肃白銀厂、陝西秦岭、浙江、安徽繁昌等地发现了世界上少有的几处大銅矿。全国的銅矿矿点据統計有千余处。我国的銅矿儲量占有世界地位。在第一个五年計划期間重点地建立了五个現代化的大型銅矿厂。

我国富有鉛鋅矿,銀的资源也是丰富的;此外許多省分都盛产金。为了祖国經濟建設的需要,产金的省分都在大力組織开采。

**銅、銀、金的冶煉** 对于銅來說,一方面由于它在电气工艺和有色金屬工业中的广泛用途,另一方面由于有一套成熟和完整的冶金工艺过程,含銅仅1%左右的矿便是經濟上值得开采的资源了。在冶金过程中首先将硫化物矿进行浮选,然后把精矿进行煨燒,除去大部分的硫: $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + \text{SO}_2$ 。把煨燒过的矿石放在反射爐中再熔燒,廢矿石和一部分鉄就变成熔渣,而 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{FeS}$ 和少量杂质熔燒成所謂“冰銅”,和熔渣分層而能加以分离。把冰銅放在迴轉爐中鼓風熔燒,就可以获得粗銅: $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ ;  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ 。粗銅中含有95—98%的Cu,可以再放在反射爐中熔燒,除去一部分杂质而得到高于99%的銅。

也常用电解法精煉銅(用 $\text{CuSO}_4$ 溶液为电解質,粗銅为阳極,純銅为阴極)。这样可以得到極純的銅,用于制造各种电綫。在电解精煉过程中,銅內杂质Fe和Zn保留在溶液中,貴金屬(Ag、Au、Pt金屬等)則沉积在电解槽底部(俗称阳極泥)。回收貴金屬所得的經濟收益即已能补偿全部电解的費用。

銀往往是冶煉鉛鋅矿的副产物。因为在低溫度下鋅和鉛的相互溶解度很低,还原含銀的鉛鋅矿所得的金屬冷却时就分成兩層。銀在鋅中的溶解度大于在鉛中的溶解度,因此几乎全部的銀都留在上層的鋅中。用蒸餾法可以将銀从鋅層中分离。

从矿石或河砂中分离金子一般总是用淘砂法,即利用不同比重用流水将砂石冲散而留下金。但对于品位过低的矿則常采用汞