

高等學校教學用書

普通化學

第四冊

Н. Л. ГЛИНКА 著

哈爾濱工業大學化學教研室譯

高等教育出版社

高等學校教學用書



普 通 化 學

第 四 冊

И. Л. 格 琳 卡 著

哈爾濱工業大學化學教研室譯

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國立化學出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的格琳卡(Н. Л. Глинка)著“普通化學”(Общая химия) 1952年第五版修訂版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校非化學系用教科書。

全書計二十六章，中譯本分四冊出版，本冊為最後一冊。

參加本冊翻譯和校訂工作的為哈爾濱工業大學化學教研室利建強、盧國琦、蕭濂凡、周定、趙明瑜、陸建培、常紹淑、石桐、羅懿、于元甫、貝有為等同志。

本書第一至第三冊由商務印書館出版，第四冊改由本社出版。

普 通 化 學

第 四 冊

書號12(課10)

格 琳 卡 著

哈爾濱工業大學化學教研室譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北 京 瑞 遠 廠 一 七 〇 號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

京 華 印 書 局 印 刷

北 京 南 新 華 街 甲 三 七 號

開本850×1092 1/28 張印7 字數156,000

一九五四年五月北京第一版 印數 21,001—46,000

一九五四年十二月北京第三次印刷 定價7,600

第四冊目次

第十八章 金屬的通性..... 541

- 196. 金屬的物理性質..... 541
- 197. 金屬的化學性質..... 544
- 198. 原電池..... 547
- 199. 原電池中電流產生的機構、金屬的電極勢..... 550
- 200. 金屬的腐蝕..... 555
- 201. 從礦石取得金屬..... 561
- 202. 電解..... 563
- 203. 電解定律..... 568
- 204. 合金..... 571

第十九章 週期系第一族..... 582

碱金屬..... 582

- 205. 碱金屬的通性..... 582
- 206. 自然界中的碱金屬..... 583
- 207. 碱金屬的製備和性質..... 583
- 208. 鈉..... 586
- 209. 鉀..... 592

銅副族..... 593

- 210. 銅副族的通性..... 593
- 211. 銅..... 594
- 212. 銀..... 601
- 213. 金..... 607

第二十章 絡合物的生成原理..... 609

- 214. 絡合物的結構..... 609
- 215. 作為絡合物的結晶水化物與複鹽..... 612
- 216. 配位基在絡離子中的空間位置..... 614

217. 引起絡離子形成的力的本性.....	615
第二十一章 週期系第二族	620
碱土金屬	620
218. 碱土金屬的通性.....	620
219. 鈹.....	622
220. 鎂.....	623
221. 鈣.....	625
222. 錫和鎂.....	630
銻副族	631
223. 銻.....	631
224. 銻.....	634
225. 汞.....	634
第二十二章 週期系第三族	639
第三族主副族	639
226. 第三族主副族的通性.....	639
227. 硼.....	640
228. 硼的化合物.....	641
229. 鋁.....	643
230. 銻副族.....	649
銻副族	650
231. 銻副族的通性.....	650
第二十三章 週期系第四及第五族的金屬	652
銻副族	652
232. 銻副族的通性.....	652
233. 銻.....	652
234. 銻.....	653
235. 鉛.....	657
236. 鉛蓄電池.....	661
鈦副族	663
237. 鈦副族的通性.....	663

238. 鈦.....	664
239. 鎢、鈷.....	664
鈳副族.....	665
240. 鈳副族的通性.....	665
241. 鈳.....	666
242. 鈳、鉍.....	666
第二十四章 週期系第六及第七族的金屬.....	668
鈳副族.....	668
243. 鈳.....	668
244. 鉍、銻.....	673
245. 鉍.....	676
鈷副族.....	677
246. 鈷.....	677
247. 銻.....	681
第二十五章 週期系第八族.....	683
鐵副族.....	683
248. 自然界中的鐵.....	683
249. 生鐵的冶煉.....	684
250. 生鐵再製成鍛鐵與鋼.....	688
251. 鋼的熱處理.....	691
252. 在蘇聯黑色冶金工業的發展.....	693
253. 鐵的性質及其化合物.....	694
254. 鈷.....	699
255. 銻.....	701
鉑族金屬.....	703
256. 鉑族金屬的通性.....	704
257. 鉑.....	704
258. 鈾、鈷.....	706
第二十六章 原子核.....	708
259. 原子核的複雜性及其人工裂變.....	708

260. 中子和正電子的發現.....	711
261. 原子核學說.....	713
262. 原子核的結合能、質量虧損.....	714
263. 人工放射性.....	716
264. 超鈾元素.....	718
265. 利用原子內能的問題.....	720

人名對照表

普通化學

第十八章 金屬的通性

在開始學習金屬以前，我們先講一講金屬的通性以及從天然化合物製取金屬的方法，然後按照金屬在週期系中各族的次序來分別討論各個金屬。

196. 金屬的物理性質 大家都知道，從外表來看，金屬最明顯的特徵是有特殊的“金屬”光澤，這是由於它們能強烈地反射光線所引起的。但是這種光澤祇有當金屬是形成一整塊緊密的物體時才能觀察到。誠然，把鎂和鋁研成粉末後它們仍然保持有光澤，可是大多數的金屬在粉碎狀態是黑色或暗灰色。此外，典型的金屬都具有優良的傳熱性和導電性，而且按照傳熱性能和導電性能所排列成的次序是一致的：最良好的導體是銀和銅，最差的是鉛和汞。金屬的導電性隨溫度升高而降低，反之，當溫度降低時其導電性隨着增大。

金屬很重要的一種性質是比較容易發生機械變形。金屬是可塑的，它們容易被鍛打成形，抽成線，軋成薄片等等。

金屬特殊的物理性質是與它們內部結構的特點有關係的。按照近代的觀點來看，金屬的晶體是由帶正電荷的離子和脫離了原來的原子的自由電子所組成的。整個的晶體可看作是由離子佔據在結點上的空間晶格，而在離子之間是易流動的電子。這些電子不停地從某些原子流向另一些原子，一會兒圍繞着這個原子的核旋轉，一會兒又圍繞另一原子的核旋轉。由於電子並不與一定的離子相聯，因此在很小一點電勢差的影響下，它們就開始朝一定的方向流動而形成電流。這樣，金屬優良的導電性就根據其中有自由電子（“電子氣”）的存在來解釋。如果

又注意到在晶格結點上的離子也不是絕對不能動，而是可以作輕微的振動，那麼對加熱時金屬導電性降低的原因就不難理解了。離子的振動隨溫度的升高而加強，因此電子在其間的移動自然就困難了。

金屬優良的傳熱性^①也是決定於自由電子的存在。電子在連續的運動中不斷與離子相碰撞，而且與離子有能量的交換。因此，在金屬的某一部分由於受熱而加強了的離子振動立刻就波及到鄰近的離子，從這些離子又波及到後來更多的離子，因而金屬的受熱狀態很快就均一了；整塊金屬具有同樣的溫度。

常見的金屬晶格的類型也是和金屬由正離子和自由電子所構成的概念相符合的。在鹽類的晶格中，是負離子和正離子交替地佔據在晶格的結點上，而晶格的構造又與兩種離子的相對大小有很密切的關係（第一冊 165 頁）。但是金屬的晶格整個是由相同的正離子構成的。由於電子極小，祇佔很少的地方，因此金屬的離子通常總是按照相同直徑的球所能有的最緊密的排列方式之一而排列的。這種排列方式共有兩種。在一種方式中，圓球佔據着立方體的頂點和各面的中心而排列。圓球的這種排列方式表示於圖 137，它相當於面心立方晶格。Ag、Au、

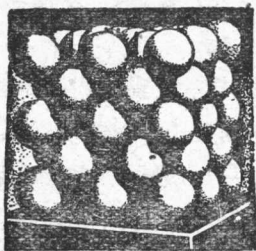


圖 137 由緊密排列的圓球所構成的立方體。

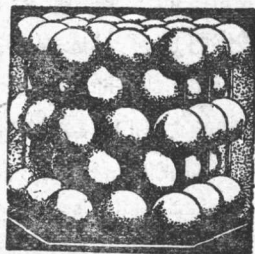


圖 138 由緊密排列的圓球所構成的稜柱。

① 原書爲 электропроводность (導電性)，恐係 теплопроводность (傳熱性) 之誤(譯者註)。

Rh、Ir、Pd、Pt、Ni、Al、Pb、Fe 諸金屬的晶體具有這種晶格。在圖138中表示出圓球最緊密排列的另一種方式，它相當於六方密裝晶格（圖139），在Be、Mg、Zn、Cd、Os、Ti等金屬的晶體中即具有這種晶格。

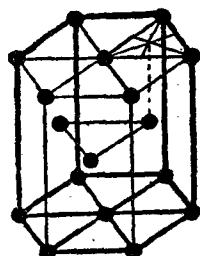


圖139 六方密裝晶格。

在兩種排列方式中，所得的密度是一樣的，也就是說，一定數目的圓球所佔的體積相同。每一個圓球被另外的12個圓球所包圍，因而這兩種晶格的配位數都等於12。

除了上述的兩類晶格之外，金屬還具有體心立方晶格（見第一冊160頁圖50），其配位數為8，離子的排列在這樣的配位數之下是不太緊密的。這類晶格是鹼金屬所具有的。祇有少數非典型的金屬才形成較複雜的晶格。

金屬的可塑性也直接與其內部結構有關係，金屬的內部結構使得各層離子在外界作用的影響之下容易作相對的滑動（特別是在前兩種晶格的情況下）。某些具有與金屬一樣的面心立方晶格的合金也有優良的可塑性（黃銅、青銅）。然而當一種金屬內部結構的均勻性由於加入另一金屬而受到破壞時，這樣形成的合金反而又硬又脆。

在金屬機械加工時，由於離子層多次的移動，離子排列的次序被破壞了，金屬好像成了無定形體，其可塑性減退而硬度增加了。但是加工之後的金屬（例如抽成的鐵絲）可以用“退火”的方法使恢復其可塑性，也就是將它加熱到重新成為晶體的溫度。

根據比重的大小可將金屬大概地分為兩大類：輕金屬，其比重不大於5，以及重金屬，即其餘所有的金屬。某些金屬的比重以及熔化溫度列於第33表。表中的數字說明，在常溫時，除汞之外，所有的金屬都是固態物質。輕金屬一般都是最易熔化的。反之，重金屬當中有很多是難熔的。除汞以外，銨的熔點最低（28°）；鎢的熔點最高（3370°）。

第 33 表 某些金屬的比重和熔點

金屬的名稱	原子量	比重	熔點 °C
輕 金 屬			
鉀.....	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
鈾.....	132.91	1.9	28
鋁.....	26.98	2.70	658.9
銅.....	137.36	3.5	704
重 金 屬			
鉻.....	52.01	7.14	1800
鋅.....	65.38	7.14	419.5
錫.....	118.70	7.30	231.9
錳.....	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
鉍.....	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
鎢.....	183.92	19.3	3370
金.....	197.2	19.3	1063
鉑.....	195.23	21.45	1773.5
鉕.....	190.2	22.48	2700

金屬的沸點在大多數情況下都是很高的。例如銅在 2595° 沸騰，鐵在 3000°，鉑約在 4400° 沸騰。

金屬的蒸氣是單原子的。

197. 金屬的化學性質 金屬的基本化學性質就是金屬的原子容

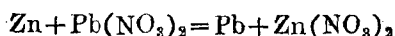
易失去其價電子而變成帶正電的離子。典型的金屬絕不與電子相結合；它們的游離離子永遠祇帶正電。因此金屬稱為“正電”元素，以區別於“負電”元素——非金屬，對非金屬來說，其較顯著的特性是能與電子結合。

典型的金屬是強還原劑，因為它們在化學反應中很容易失去其價電子。

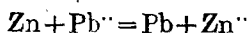
各個金屬所表現的失去電子的性能在程度上是很不相同的。金屬愈容易失去其電子，它就愈活潑，與其他物質相互作用也愈劇烈。爲了對金屬的活潑性作比較的研究，可以利用各式各樣的反應。其中，某些金屬被其他的金屬從鹽類中置換出來的反應，對於一種研究來說是特別方便的。

譬如我們把一小塊鋅置入任何一種鉛鹽的溶液中。鋅開始溶解，而鉛從溶液中析出。

反應以下列方程式表示：



或寫成離子方程式



從方程式可見，這個反應是典型的氧化-還原反應。其實質是：鋅原子將自己的價電子給予 Pb^{2+} 離子，因而變成 Zn^{2+} 離子，而 Pb^{2+} 離子放電，呈金屬鉛析出。如果相反地作實驗，亦即把一小塊鉛置入鋅鹽的溶液中，那麼任何反應也不會發生。這說明鋅比鉛活潑，說明鋅原子比鉛原子容易失去電子，鋅離子比鉛離子難與電子結合。

就用這樣的方法來比較鉛和銅的活潑性時，也不難確定，鉛比銅活潑，因為鉛將銅從其鹽類中置換出來，而銅却不能置換鉛：

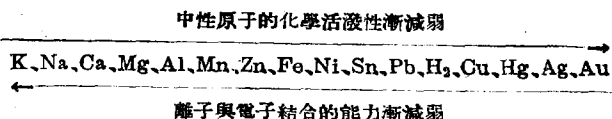


由此可見，在上面比較過的三種金屬——鋅、鉛和銅當中，鋅是最活潑的、比其他兩種金屬都容易失去電子的金屬，鉛較不活潑，銅更不

活潑。

一些金屬從其化合物中被另一些金屬所置換曾首先由 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。

爲了確定氫在“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，就可以斷定金屬是否被氫置換。H. H. 別凱托夫曾根據這種實驗得

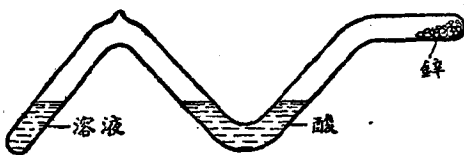


圖 140 金屬被壓力下的氫所置換的實驗玻璃管。

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，而且肯定對每一種金屬都應當有一定的氫的壓力，在這個壓力之下反應向相反的方向進行了，也就是說氫開始把金屬從其鹽溶液中置換出來。

H. H. 別凱托夫的觀點後來完全證實了。譬如我們來研究一下氫被鋅所置換的反應：

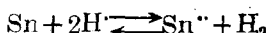


這個反應的平衡常數以下式表示：

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

式中以氫的壓力 p_{H_2} (單位為大氣壓) 來代替氫的濃度。計算指出在常溫時, $K = 36 \times 10^{24}$ 。這就意味着, 假定要使逆反應, 亦即鋅被氫所置換的反應顯著地進行, 那麼所需要使用的氫的壓力是近代技術還不能達到的。因此在常壓下, 反應的平衡實際上完全移向右方。

但是對於下列的反應：



平衡常數為

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

這就是說, 例如濃度為: $[\text{Sn}^{++}] = 1$ 克離子/升, $[\text{H}^+] = 0.01$ 克離子/升, 而氫的壓力 $p_{\text{H}_2} = 4$ 大氣壓時, 就會達到平衡。因此, 氫在不十分高的壓力之下就能把錫從其鹽溶液中置換出來。

電動序給予我們很多關於在溶液中進行反應時, 各種金屬化學行為的一般指示。

1. 電動序中的每一種金屬 (在壓力之下的氫也如此) 可以將位於它後面所有的金屬從它們的鹽溶液中置換 (還原) 出來。而這種金屬本身可以被任一個位於它前面的金屬所置換 (被還原)。

2. 祇有在電動序中位於氫前面的那些金屬才能從稀酸 (“氫的鹽類”) 中置換出氫。位於氫右面的金屬不能從酸中置換出氫。

3. 電動序中愈在左面的金屬愈活潑, 其還原其他金屬離子的能力也愈強, 本身變成離子也愈容易, 其離子也愈難被還原。

198. 原電池 根據用金屬將另一金屬從其鹽溶液中置換出來的

反應，建立了大多數原電池——這是將化學能轉變為電能的一種裝置。這些裝置除了有作為獲得電流的來源的價值而外，目前它們引起我們感到興趣的是因為測量了各種電池的電動勢，就可以定量地鑑定金屬的活潑性，因而也可以確定它們在電動序中排列的次序。為了瞭解後面這個問題，就需要首先了解原電池的結構和作用。

當將一金屬置入另一金屬的鹽溶液中，例如將鋅片置入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液中，由於它們之間的直接接觸，電子從鋅原子移向鉛離子。反應中放出來的化學能此時轉變為熱能。但是，只要保證電子能從鋅移到鉛離子上——這是對反應所必需的唯一條件，即使鋅與鉛鹽完全分開，它們之間的相互作用仍能進行。

取兩隻燒杯，其中一隻倒入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，另一隻倒入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。在前一溶液中置入鋅片，後一溶液中置入鉛片（鉛片只用作導體，故可用炭棒代替）。將燒杯中的溶液用倒置的 U 形管聯起來，U 形管中裝滿任何一種電解質溶液，例如 KNO_3 溶液（圖 141）。如果現在用金屬導線將兩金屬片聯接起來，則馬上發現電流，電流的方向證實了電子是從鋅向鉛鹽溶液移動的。同時鋅開始溶解，而鉛片上沉澱了析出來的鉛。

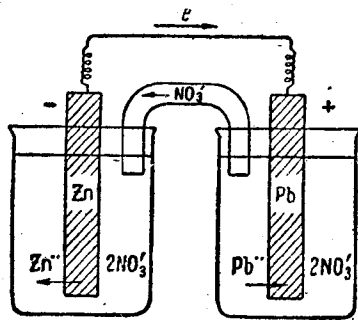
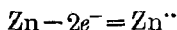


圖 141 使鋅與鉛鹽的反應在分開時進行的儀器。

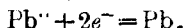
倒置 U 形管的用處是使鹽的離子有從一個溶液向另一個溶液自由移動的可能。否則，鋅鹽溶液由於 Zn^{2+} 離子從鋅片轉入溶液，而會帶上正電，而鉛鹽溶液由於減少了 Pb^{2+} 離子，將會得到負電。兩種電荷都會阻礙電子從鋅向鉛鹽移動，於是反應便會停止。顯而易見，隨着反應的進行，陰離子向鋅的方向移去，陽離子向鉛的方向移去，一直保持着溶液中電的均衡。

因此，過去將鋅簡單地置入鉛鹽溶液中便發生的反應，在我們設置的條件下，分離開來也可實現。所有的差別只是在於：在第一種情況下， Pb^{2+} 離子和鋅表面接觸時，電子從鋅原子移到了 Pb^{2+} 離子；因此，電子的運動是毫無秩序的，同時反應時放出來的能變成了熱能。而現在我們將鋅和鉛鹽溶液分開，便可以使電子在到達鉛離子以前沿導線移動一段距離，電子的運動並不再是毫無秩序的，而是成為一股相當強的電子流，這就叫做電流。

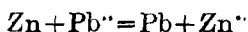
我們所建立的裝置便是原電池，其中氧化還原反應的化學能改變成了電能。它的負電極是鋅，正電極是鉛。負電極上發生鋅的氧化：



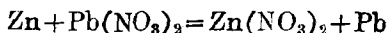
正電極上發生鉛離子的還原：



這兩個方程式相加，得到在電池中進行的反應的總方程式：



或用分子方程式表示：



其他原電池的裝置也與上述電池相似。其中負電極總是較活潑的金屬，它將自己的電子給予較不活潑的金屬的離子，使它們變為中性原子。在電池作用的過程中，負電極由於組成它的物質成為離子轉入溶液而逐漸受到破壞。

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對應的硫酸鹽溶液中構成的。硫酸鋅溶液倒入一個多孔的陶筒中，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會混起來，同時當電池供給電流的時候，允許離子從一個溶液向另一溶液移動。電池作用時發生下列反應：

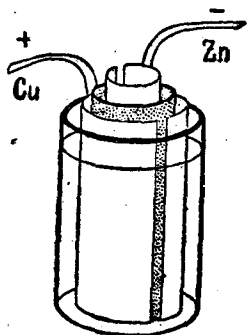
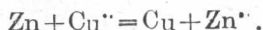
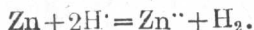


圖 142 銅鋅電池。



有時在原電池中利用鋅從酸中置換出氫的反應：



意大利物理學家伏特所發明的第一個原電池是由鋅片和銅片放在硫酸中所構成的。將這種電池中的金屬片用導線聯起來的時候，電子沿着導線從鋅移向銅，再從銅跑到存於溶液中的氫離子，使它們放電。因此氫在銅片上，而不在鋅片上放出。

199. 原電池中電流產生的機構、金屬的電極勢 說明電池中電流的學說有好幾個。其中最簡單的一種曾經由 Л. В. 彼沙日夫斯基院士根據金屬是帶正電離子和自由電子所構成的概念詳細地發展了。

列夫·符拉季米洛維奇·彼沙日夫斯基於 1874 年生於基西尼夫城。中學畢業後，他進入新俄羅斯大學（敖德薩城）的科學系，在那裏被化學所吸引，早在二年級時便開始進行科學研究工作。畢業以後，學校把 Л. В. 彼沙日夫斯基留了下來，要把他培養成教授。1902 年，他通過碩士論文，1913 年被選為耶卡捷林諾斯拉夫斯基（Екатеринославский）礦業學院的教授（德涅泊彼特羅夫斯克城）。從 1930 年開始 Л. В. 彼沙日夫斯基是蘇聯科學院正式院士。

卓越的學者和出色的教育家 Л. В. 彼沙日夫斯基大膽地利用物理學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學所，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。



列夫·符拉季米洛維奇·彼沙日夫斯基
(1874—1938)