

高等学校教学用书

普通化学

下册

Д. И. 利雅勃契柯夫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



普通化学

下册

Д. И. 利雅勃契柯夫著
盧宗蘭譯

高|等|教|育|出|版|社

本書系根据苏俄教育部教科書出版社 (Государственное учебно-педагогическое издательство министерства просвещения РСФСР) 出版的利雅勃契柯夫 (Д. И. Рябчиков) 著“普通化学” (Общая химия) 1953 年再版增訂本譯出。原書經俄罗斯苏維埃联邦社会主义共和國教育部審定为师范学院教科書。

全書計二十一章,分上下兩册出版。

本書下冊由廈門大學化學系盧宗蘭同志担任翻譯,由李法西、江培萱、陳文侃三位同志分章校核,並由盧嘉錫教授担任最后審閱工作。

2P51/51

普 通 化 学

下 册

Д. И. 利雅勃契柯夫著

盧宗蘭譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010·106 開本 850×1168 1/32 印張 7 6/16 字數 196,000

一九五六年十月上海第一版

一九五六年十月上海第一次印刷

印數 1—10,500

定價(8) 羊 0.85

下冊目錄

第十章 氮族元素	221
§ 1. 通性	221
§ 2. 氮及其在自然界中的存在	221
§ 3. 氮的化合物	224
§ 4. 絡合物	232
§ 5. 自然界中的磷·無機肥料	240
§ 6. 磷及其化合物	242
§ 7. 砷、銻和鉍	245
第十一章 碳及其化合物	248
§ 1. 自然界中的碳	248
§ 2. 碳的無機化合物	251
§ 3. 碳的有機化合物	256
§ 4. 烴	260
§ 5. 醇	266
§ 6. 醣	274
§ 7. 芳香族烴	280
§ 8. 胺、氨基酸和醯胺	287
§ 9. 蛋白質	289
§ 10. 有機合成工業	291
第十二章 硅、硼	300
§ 1. 硅及其化合物	300
§ 2. 硅酸鹽的用途	303
§ 3. 硼	305
第十三章 金屬、金屬的通性、合金	308
§ 1. 金屬在自然界中的存在	308
§ 2. 提取金屬的主要方法	310
§ 3. 金屬的物理性質	315
§ 4. 金屬的化學性質、腐蝕	316
§ 5. 合金和它們的性質	321
第十四章 鹼金屬	326
§ 1. 自然界中的存在及其通性	326
§ 2. 鹼金屬的制取和它們的性質	327
§ 3. 鹼金屬的化合物	329

第十五章 鹼土金屬。鎂	335
§ 1. 通性	335
§ 2. 金屬的制取和它們的性質	336
§ 3. 鎂和鈣的化合物	338
第十六章 第 III 族元素——鋁和希土金屬	341
§ 1. 鋁	341
§ 2. 希土金屬	344
第十七章 最重要的副分族金屬	350
§ 1. 銅、銀、金	350
§ 2. 銻、鎢、汞	359
§ 3. 錫和鉛	364
§ 4. 銻和銻	369
第十八章 希有金屬	373
§ 1. 銣和銣	373
§ 2. 鉍	374
§ 3. 銨和銨	375
§ 4. 銨	376
§ 5. 銨	379
§ 6. 銨和銨	379
§ 7. 銨	380
§ 8. 銨	381
§ 9. 銨	382
§ 10. 銨	383
第十九章 鐵和第 VIII 族的其他金屬	386
§ 1. 鐵及其最重要的化合物	386
§ 2. 鐵的冶金工業	388
§ 3. 鈷及其化合物	395
§ 4. 鎳及其化合物	398
§ 5. 鉑族金屬	401
第二十章 原子核轉變。人造元素和原子能	409
§ 1. 原子核轉變	409
§ 2. 人造元素	419
§ 3. 原子能	427
第二十一章 苏联的冶金与化学工業及其天然原料基地	430
§ 1. 冶金工業	430
§ 2. 化学工業	432
附錄	441

第十章 氮族元素

§ 1. 通性

氮族包括氮、磷、砷、銻和鉍。这五种元素原子的特征是在它們外層上都有五个电子,因此它們構成穩定的八电子層的傾向,和週期系第 VI、VII 族的元素比起來要小得多。

这些元素在它們的氫化物中表現为負价,化合物的通式是 RH_3 。在化合物 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 、 SbH_3 、 BiH_3 中,各元素与氫之間化学鍵的穩定性从氮到鉍遞減。 BiH_3 很不穩定,因此不容易看到它。所有氮族元素的氫化物都是气体。

氮族元素失去外層上五个电子的傾向,比起第 VI、VII 族元素要來得大些。它們最高正价的氧化物,都是相应的酸的無水物:例如,硝酸酐 N_2O_5 、磷酸酐 P_2O_5 、砷酸酐 As_2O_5 、銻酸酐 Sb_2O_5 和鉍酸酐 Bi_2O_5 。这些酸酐的酸性随着原子序的增加而遞減。

氮族元素除了生成高价氧化物外,还能生成低价氧化物,在化合物 R_2O_3 中它們是三价的。前三种元素的三价氧化物也是相应的酸的無水物:亞硝酸酐 N_2O_3 、亞磷酸酐 P_2O_3 和亞砷酸酐 As_2O_3 。其他兩種元素的三价氧化物就不是酸的無水物: Sb_2O_3 是兩性的,而 Bi_2O_3 却是鹼性的。氮和氧还能生成 N_2O 、 NO 、 NO_2 等化合物,磷和銻也能生成通式为 R_2O_4 的氧化物。

§ 2. 氮及其在自然界中的存在

氮是廣佈在自然界中的元素之一。地壳內大約含氮 0.04%。它多数是以游离状态存在於空气中(佔体積 78%);但也有大量的氮以化

化合物的状态出现。

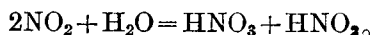
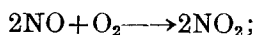
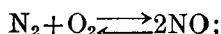
在第一次世界大战以前,智利的硝石是獲取氮的主要來源。自然界中的硝石多出現在气候炎热干燥的地区,也有少量存在於地球上的其他地方,如印度(多为硝酸鉀)和苏联的中亞細亞等地。

氮在动植物体内的蛋白質中以化合状态存在。蛋白質含氮 15—20%,它决定了这元素在生物体内的特出的作用。

动物,包括人类在內,能够从植物性食物中取得蛋白質。植物的四周虽然为空气中的大量氮气所包围,但是它們却没有能够从这丰富的源泉中攝取氮的器官,它們只能借着自己的根从土壤中吸收含氮鹽类的溶液。因此,土壤中固定氮的存在是谷物和其他農作物獲得丰收的必要条件。在十九世紀末固定氮的問題就已成为一个最重要的問題,到二十世紀初靠着科学和工藝的發展,這個問題已經完全解决了。

自然界中正進行着游离氮轉变为固定氮的过程。

由於雷雨放电的結果,大气中可有硝酸生成:



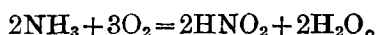
根据統計,每年和雨一起降到陸地上的硝酸大約有一万万噸,但是只有很少量落到肥沃的土壤上为植物所利用。

只有藻类、真菌类、蘚类和地衣类才能吸取大气的氮。此外,在这方面特別重要的是豆科植物(三叶草、羽扇豆、苜蓿、大豆、豌豆等等)根上生長的根瘤細菌。种植过这些農作物的土壤中含有丰富的氮,每公頃大約含氮 100—200 公斤。土壤中还有一种固氮細菌,它能把游离氮集中起來,增加固定氮的含量。植物靠自己的根吸收了溶解的硝酸鹽类,再把它們变成复杂的有机化合物——蛋白質。

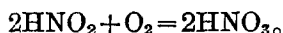
死亡的植物以及动物的排泄物和尸体,又把固定氮交还给土壤。蛋白質由於受到特殊的腐爛細菌和空气中氧气的作用而腐坏,分解为

更簡單的實質：氮、銨鹽等等。這種腐爛過程雖然是微不足道的，但是固定氮的量却因而減少。有兩種過程能使土壤中的固定氮顯著地降低，即硝化作用和除氮作用。

硝化過程是在一種稱為硝化細菌的特殊微生物的影響下發生的。硝化細菌首先把氨氧化為亞硝酸：



然後再氧化為硝酸：



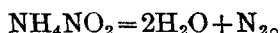
硝化過程進行時還生成一部分氮氣，這也造成了固定氮的損失。

土壤的除氮作用所引起固定氮的損失更是可觀。這個過程是由於一種特殊的除氮細菌的活動使土壤中的硝酸鹽分解為游離氮 N_2 的作用。

這些過程在自然界中不斷地發生着。自然界中任何時候都進行着氮的循環（圖 91）。現在，生成固定氮的自然過程借着人為的日益發展的工業而增多起來，成百萬噸的固定氮從人造肥料加到土壤中去。

如果把空氣通過盛着銅片的灼熱的管，就很容易分出游離狀態的氮。灼熱的銅可以被空氣中的氧所氧化，這時從管中出來的就是氮和惰性氣體等等的混合物。

實驗室中將亞硝酸銨 NH_4NO_2 小心加熱，可以制得完全純淨的氮。因為這種鹽是不穩定的，有時在分解的當兒還會爆炸，所以為了緩和這個反應，應該採用 NaNO_2 和 NH_4Cl 的混合物。亞硝酸銨分解的結果放出游離氮：



前面已經說過，工業上利用特殊的裝置將液態空氣分餾，也可以大量地制取氮氣。

平常條件下的氮是無色、無臭、無味的气体。它不能幫助燃燒和呼吸，也不容易溶於水中（大約為 2% 體積）。氮氣受到劇烈的冷卻和加

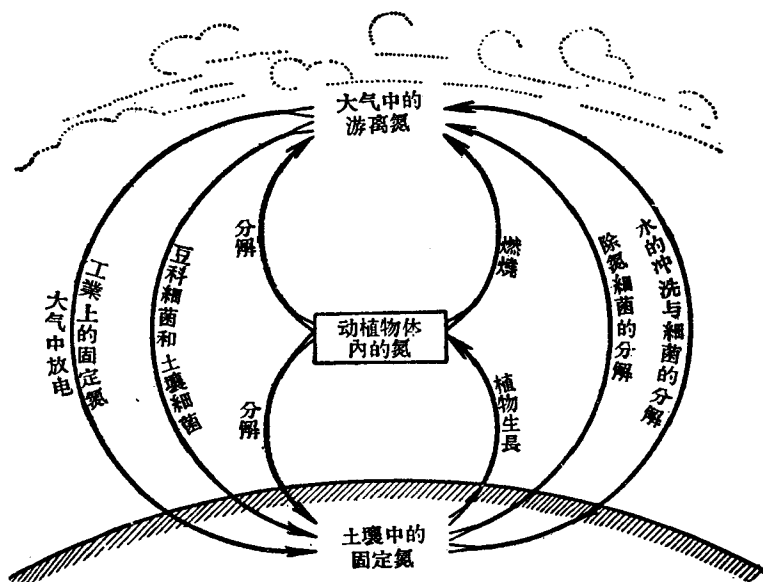


圖 91. 氮的循环

压可以变成液体甚至固体。

游离氮在一般条件下是相当不活泼的。高温时氮可以和许多元素(包括金属)互相化合,例如和镁生成 Mg_3N_2 , 和钙生成 Ca_3N_2 , 和铝生成 AlN , 和硼生成 BN 。氮和金属的化合物称为氮化物;它们可以看作是氮分子中的氢原子为金属取代而得的生成物。

§ 3. 氮的化合物

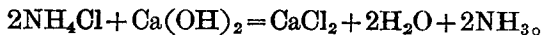
氨 NH_3 是氮和氢的主要化合物之一。

氨和由氨生成的盐,所谓铵盐[例如硫酸铵 $(NH_4)_2SO_4$ 和氯化铵 NH_4Cl] 在自然界中存量并不多。空气中有极少量的氨,而铵盐则在火山地区、土壤和天然水中出现。

含氮丰富的有机物,如角、蹄、羽毛、头发等等在干馏(加热时不通入空气)的时候都会生成氨。含有固定氮 1—2% 的煤炭和泥煤,在干

餾時其中的氮差不多有一半變成氨，可以用水或硫酸吸收。

實驗室中可將氨的水溶液 NH_4OH 或氯化銨與熟石灰的混合物加熱以制取氨氣（圖 92）：



把氨氣通過盛滿生石灰的圓筒可以使它乾燥。硫酸和氯化鈣不能用做氨的乾燥劑，因為它們能和氨生成化合物。

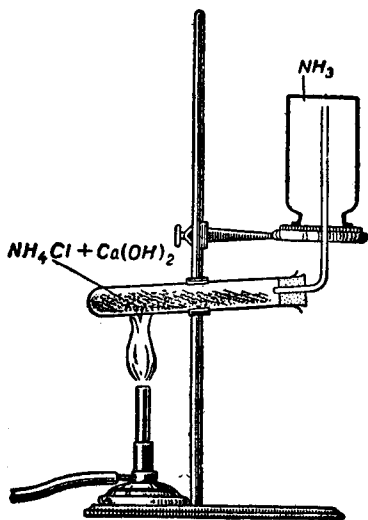


圖 92. 從銨鹽制取氨

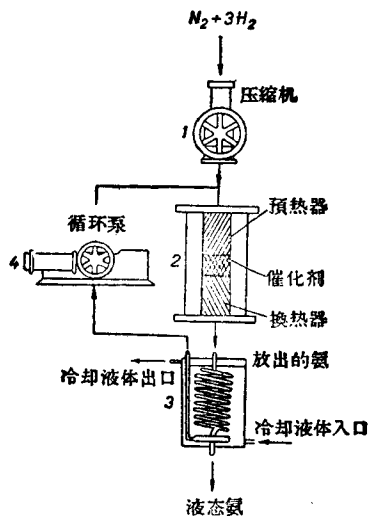


圖 93. 氨的合成圖解

目前用合成法（氮與氫直接化合）制得的巨量的氨每年共計有幾百萬噸。這個方法所根據的是高溫時氮和氫的平衡反應：



工廠裡面還有借著特殊的催化劑在溫度為 600° 、壓力自 300 到 800 大氣壓的情況下合成氨的方法。

工業上合成氨的裝置如圖 93 所示。

讓一定比例的、細心乾燥過的純淨氣體混合物進入壓縮機 1。再將這處於壓縮狀態的氣體通入接觸室 2，但在和催化劑接觸以前先要

把混合物加热。生成的氨随后在冷却器 3 中液化,与未起反应的混合物分开,而气体混合物再借着循环泵 4 的作用送入接触室。

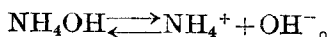
制得的氨是无色气体,带有氢氧化铵的特殊的刺激性臭味。它比空气轻得多;在标准状况时氨每升重 0.77 克。氨气在 10 大气压的压力下,或剧烈冷却(-33°)的情况下即液化成为无色液体。液态氨蒸发时要从周围的空間吸取大量的热。正由于这种性质,氨便在冷却机方面找到主要的用途,它在特殊的小室中能够维持 -20° 以下的温度。冷却室的温度可以根据人们的需要而变换。

氨气非常易溶于水:室温时 1 体积水可以溶解 700 体积的氨。氨溶在水中时会放出大量的热,这个情况指出了过程的化学性质。氨和水相互作用生成氢氧化铵 NH_4OH :



氨的浓水溶液中大约含有 35% 的 NH_3 , 比重为 0.88。市上出售的氨溶液一般都是冲稀的,成分为 25%, 甚至 10%。10% 的氨溶液通常称为“氨水”。

氨的水溶液具有碱性,因此氢氧化铵可以看作是一种碱,但它是弱碱,而且在水溶液中能部分离解,生成了氢氧离子 OH^- 和成为阳离子形态的铵离子 NH_4^+ :

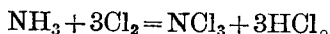


氢氧化铵是不稳定的,它又会分解而放出氨。因此氨的水溶液呈现了下列的复杂平衡:



由于氢氧化铵中的氨能够挥发,因此这个平衡便急速地向左移动。

氨与卤素反应生成了极不稳定的化合物。氨和过量的氯能起作用生成油状的、有强烈爆炸性的液体——三氯化氮 NCl_3 :



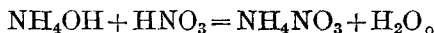
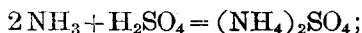
碘和 NH_3 的浓溶液生成了暗红色、有强烈爆炸性的碘化氮 NJ_3 粉

末。

对氮來說，它的加合反应是非常特征的。氨气在氯化氢气体中剧烈地冒烟，生成了氯化铵：

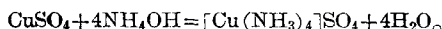


氨气或它的水溶液与酸作用时可以得到相应的铵鹽：

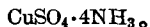


硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，硝酸铵 NH_4NO_3 以及磷酸铵 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 在農業上可以用作肥料。此外，硝酸铵还可以制造炸药。氯化铵 NH_4Cl 俗称“磷砂”，可应用于鍍錫和焊接工作。碳酸氢铵 NH_4HCO_3 在糖果工業上和家庭烤制面包时也常用到。

氨的特征反应是它和銅鹽的作用。在反应發生时有深藍色溶液出現。例如氨和硫酸銅的反应方程式为：



得到的化合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，也可以像其他許多氨的加合生成物一样簡單寫成：

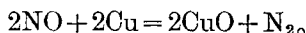


这种化合物称为氨合物。

在一般情況下氮和氧並不能作用生成化合物。但在高温以及適當的条件下氮和氧可以生成氧化氮 NO 。氮的氧化物除 NO 以外还有：一氧化二氮 N_2O 、亞硝酸酐 N_2O_3 、二氧化氮 NO_2 、硝酸酐 N_2O_5 。在标准狀況下，所有这些化合物多是气体，只有硝酸酐是固体。

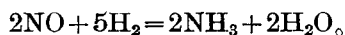
一氧化二氮 N_2O 是无色气体，略有臭味，吸入时有刺激神經的作用，因此也称为“笑气”。它可以用作施行小手術的麻醉剂。

其他的氮的氧化物，如氧化氮和二氧化氮也都有重要的实用价值。氧化氮 NO 是无色气体，比空气重些，微溶於水。当 NO 从赤热的銅上通过时能还原而放出游离氮：

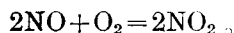


如果讓 NO 和 H_2 的混合物从灼热的鉑上通过，那末氧化氮可以还

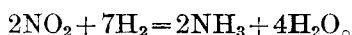
原为氮：



氧化氮和氧很容易生成黄褐色的二氧化氮 NO_2 气体：



在有灼热的铂催化剂存在时，二氧化氮可以被氢还原为氨：



实验室中多用稀 HNO_3 (1:1) 作用於铜片以制取氧化氮：

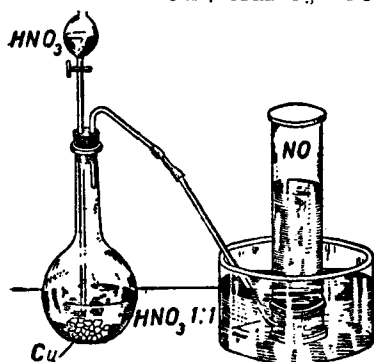
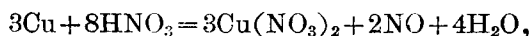
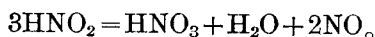


圖 94. 氧化氮的制取

如果以濃硝酸和銅作用，就会得到二氧化氮。

圖 94 所示为氧化氮的制取方法。

二氧化氮能吸收水分生成硝酸 HNO_3 和亞硝酸 HNO_2 的混合物。亞硝酸是不穩定的，它很容易分解，变成硝酸和氧化氮：



氧化氮在水中很难溶解，但是当它在空气中被氧化为二氧化氮时就極容易吸收水分，这个反应有着很大的实用价值，因为可以利用它來制取硝酸。

硝酸 HNO_3 是最重要的化学藥品之一。很早人們就曉得有硝酸。以前的制法是把濃硫酸与智利硝石 NaNO_3 一起加热，讓它們起作用：

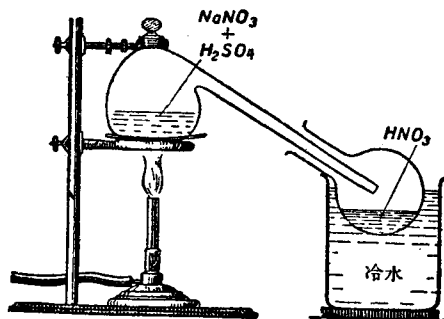
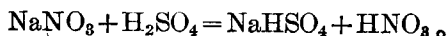
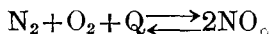


圖 95. 用硝酸鈉制取硝酸



現在这个方法只有在實驗室中才用到(圖 95)。

最早的合成硝酸是用电弧法制取的(1903 年),只有在非常高的温度下才能得到少量氧化氮:



从电弧法制取 NO, 要在特殊的电爐中讓空气通过电弧的火焰(圖 96)。温度在 2000° 以上时放出的气体混合物組成中有 1% 的氧化氮。为了防止 NO 反向离解, 这个混合物就要迅速冷却。得到的二氧化氮可以用水吸收。

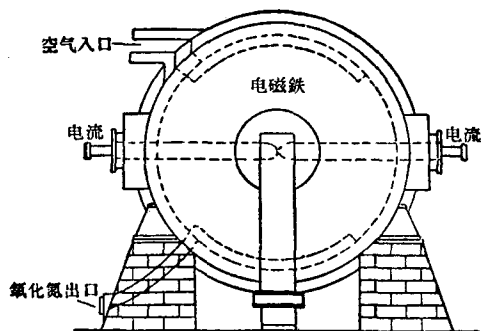
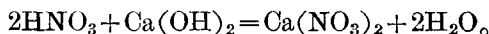


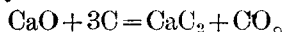
圖 96. 固定氮的电弧制法

我們可以看出, 在这个过程中有極大量的电能是白白消耗在气体混合物的加热上, 所以要在能夠得到十分廉价的水力發電的地方才可以採用电弧法。在用这种方法生產的工厂中, 制得的硝酸多用熟石灰來中和:

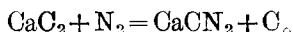


$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 用作氮肥。因为这种鹽里面还含有鈣, 所以它和智利硝石比起來是更有价值的肥料。

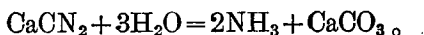
更經濟的制取固定氮的方法是氰氨鹽法, 把石灰和焦炭放在电爐中加热, 可以得到碳化鈣 CaC_2 :



在爐中温度为 1000° 时, 碳化鈣能和氮化合成氰氨基鈣 CaCN_2 :



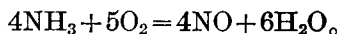
氰氨基鈣可以用作氮肥。氰氨基鈣在加压下受到水蒸气的作用能生成氨气:



在第一次帝国主义战争期间 (1914—1918 年), 氰氨基钙的产量从 30 万吨提高到 160 万吨, 它是西欧国家得到固定氮的主要来源之一。

氰氨盐制氨法是第二次世界大战中期工业上的新发展。由于它是非常经济的, 因此基本上排斥了其他一切方法。

目前在所有国家中制取硝酸的主要方法, 是利用空气中的氧使氨氧化的接触氧化法。这个过程的本质是加热到 500° 的氨和空气中氧的混合物, 当有铂存在时能氧化生成氧化氮:



前面已经说过, 氧化氮在空气中氧化变成二氧化氮, 二氧化氮溶在

水中却生成硝酸。

工厂内利用空气使氨氧化以制取硝酸的接触氧化法的装置如图 97 所示。

氨和空气的混合物先受到从接触反应器放出来的热能所预热, 进入迴转爐 1, 在爐中通

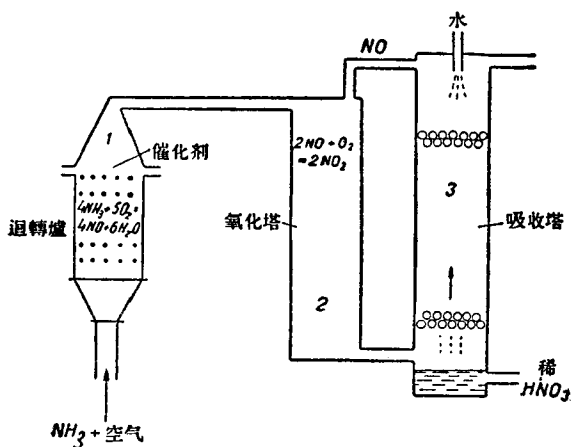
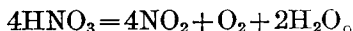


圖 97. 硝酸制取圖解

过了許多層由铂与铑的合金 (93% Pt + 7% Rh) 制成的網狀催化劑。得到的氧化氮在氧化塔 2 中为过量的空气所氧化, 变成二氧化氮。二氧化氮在吸收塔 3 中为水所吸收, 与水作用时放出的氧化氮又再进入氧化塔。从氨氧化得来的硝酸中含有 50—60% 的 HNO_3 。这种硝酸適合於制造氮肥。把它放在含有濃 H_2SO_4 的特殊仪器中蒸餾, 可以得到濃硝酸。

完全純淨的硝酸是無色液体，比重為 1.52。市上出售的硝酸由於含有它的分解產物而經常帶着黃色；露光或加熱都會加強酸的分解：



硝酸和水能以任何比例互相混和。實驗室用的硝酸比重為 1.42，含有 65.3% 的 HNO_3 。

硝酸的特性是它具有很強的氧化能力。除了鉑族金屬和金以外，它差不多可以和一切金屬作用。硝酸作用於生物體的組織和皮膚會留下黃色的斑痕。它的蒸氣是有毒的，使用它的時候應當特別謹慎。

HNO_3 是一元的強酸，它生成了一系列通式為 MeNO_3 的鹽，稱為硝酸鹽。

有許多種硝酸鹽如 NaNO_3 、 NH_4NO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，前面都已提到了。此外，硝酸鉀 KNO_3 主要用作肥料，也可以製造獵槍用的黑色火藥，即含 KNO_3 75%、炭 15%、硫 10% 的一種混合物。硝酸銀 AgNO_3 也有重要的實用價值，它可以用在醫藥上，可以作為製備照相和電影業需要的感光紙、感光軟片和玻璃底片的原料，還可以用來製造鏡子。

製造炸藥也要用到硝酸。在戰爭期間硝酸主要是消耗在國防事業上。大多數炸藥是用某些有機實質和濃硝酸與濃硫酸的混合物作用製成的。這樣製成的化合物稱為硝基化合物。

多數炸藥，例如低氮硝化纖維素和三硝基甲苯，在空氣中點火便燃燒，但是不爆炸。要使這些實質爆炸必須靠引爆物（雷管）的作用，雷酸汞 $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ 、疊氮化鉛 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 等等都可以做引爆物。輕微的撞擊就會使雷管爆炸，炸波的力能夠引起迅速的、強烈的震動，造成了分子的瞬息分解（爆炸）。

因此，硝酸工業在平時和戰時是同樣需要的。在斯大林五年計劃的年月裡，化學工業的強大發展，是保證蘇聯把不久之前自認為是化學最發達的國家的法西斯德國粉碎的主要因素之一。