

高等学校教学用书

普通化学

第三册

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

第三册

И. Л. 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,譯本分四册出版。

参加本册翻譯和校对工作的为哈尔滨工業大学化学教研室潘家来、利建強、赵明瑜、具有为、余健、蕭滌凡、常紹淑、陆建培、于元甫、石桐、周定、罗懿、虞国琦十三位同志。

普 通 化 学

、 第 三 册

Н. Л. 格琳卡 著

哈 尔 濱 工 業 大 学 化 学 教 研 室 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版 北 京 宣 武 門 內 承 恩 寺 7 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

北 京 印 刷 一 厂 印 刷 新 华 書 店 發 行

統一書号 13040·214 开本 320×1168 1/32 印張 7 40/16 字數 178,000 印数 31,501—42,500

1956年12月新1版 1957年2月北京第3次印刷 定价(6)¥0.76

第三册目次

第十三章 空气、惰性气体	331
103. 大气的組成	33
104. 空气的物理性質	332
105. 惰性气体	334
第十四章 鹵素	339
106. 鹵素的通性	339
107. 自然界中的鹵素	340
108. 鹵素的物理性質	341
109. 鹵素的化学性質	342
110. 鹵素的制备及用途	346
111. 鹵素与氢的化合物	349
112. 鹵素的含氧化合物	356
113. 氧化-还原反应方程式的構成	364
第十五章 氧族	369
114. 氧族的通性	369
氧	370
115. 氧	370
116. 臭氧	372
117. 氧化物和氢氧化物	373
118. 过氧化氢	376
硫	379
119. 自然界的硫及硫的制备	379
120. 硫的性質及用途	382
121. 硫化氢	384
122. 金属硫化物	387
硫的含氧化合物	389
123. 亞硫酸酐及亞硫酸	389
124. 硫代硫酸	391
125. 硫酸	393

126. 硫酸	394
127. 焦硫酸	398
128. 硫酸的工业制备	399
129. 过硫酸	405
130. 催化作用	405
131. 硫与卤素的化合物	411
硒副族	411
132. 硒和碲	411
第十六章 氮族	414
133. 氮族的通性	414
氮	415
134. 自然界中的氮、它的制备及性质	415
氮与氢的化合物	416
135. 氨	416
136. 铵盐	420
137. 氨及铵盐的用途	422
138. 氨的制备	423
139. 联氨、氢叠氮酸	428
氮的含氧化合物	429
140. 氧化亚氮	429
141. 氧化氮	430
142. 二氧化氮	431
143. 亚硝酸	433
144. 硝酸	434
145. 苏联氮工业的发展	441
146. 自然界中氮的循环	443
磷	444
147. 自然界的磷、磷的制备及性质	444
148. 磷与氢的化合物及与卤素的化合物	447
149. 磷的氧化物与磷的酸	448
150. 磷肥料	451
砷副族	453
151. 砷	453
152. 锑	457
153. 铋	458

第十七章 碳族.....	460
154. 碳族的通性	460
碳.....	461
155. 自然界中的碳	461
156. 碳的同素异性现象	461
157. 吸附作用	465
158. 碳的化学性质、碳化物	470
碳的含氧化合物	471
159. 碳酐和碳酸	471
160. 一氧化碳	476
161. 碳与硫及氮的化合物	478
162. 热化学	479
163. 燃料及其种类	483
164. 气体燃料	486
165. 自然界中碳的循环	491
有机化合物	493
166. 有机化合物的通性	493
167. A. M. 布特列罗夫及其化学结构理论	496
168. 有机化合物分类的原则	500
169. 饱和烃	504
170. 不饱和烃	508
171. 环烃	514
172. 烃的卤素衍生物	519
173. 酒精或醇	520
174. 醚	523
175. 醛	523
176. 酮	525
177. 羧基酸	526
178. 醌	528
179. 胺、氨基酸及蛋白质	531
硅.....	534
180. 自然界中的硅、它的制备和性质	534
181. 硅与氢和卤素的化合物	536
182. 硅酐或硅石	537
183. 硅酸及其盐类	538
184. 玻璃	542
185. 陶瓷	546

186. 水泥	546
187. 硅的有机化合物	549
膠体	550
188. 物質的品态和膠态	550
189. 分散系	552
190. 膠体微粒的組成	556
191. 膠体溶液的制备	557
192. 膠体溶液的稳定性	558
193. 凝聚作用	561
194. 亲液膠体和憎液膠体	562
195. 膠冻的生成	564

人名对照表

第十三章 空气、惰性气体

103. 大气的組成 大气是許多气态物質的混合物。除了構成空气主要部分的氧和氮而外，在空气中含有少量十九世紀末才發現的所謂惰性气体，以及碳酸气和水蒸气。除上述气体外，空气里还含有或多或少的灰塵和一些偶然性的雜質。

氧、氮和惰性气体被看做是空气的固定組成部分，因为它們在空气中的含量到处都是一样的。相反地，碳酸气、水蒸气和灰塵的含量則可能随着不同的情况而改变。

碳酸气在自然界中由于木柴和煤炭的燃烧、动物的呼吸、各种物質的腐爛等而产生。在大工業中心中，工厂里燃烧巨量的燃料，所以大气中的碳酸气特別多。地球上某些地方，碳酸气由于火山活动的作用而放入空气中，同样也能从地下泉水中放出。

虽然碳酸气不断地进入大气中去，但是它在空气中的含量是相当稳定的，平均約为 0.03%（按体积計）。这是由于植物的生存活动以及碳酸气在水中的溶解度相当大的緣故。

水蒸气在空气中的含量各不相同。它是空气中最易变的部分。它的含量在百分之几到百分之点儿之間变动，这种变动随着地球上的部位及溫度而决定。溫度愈高，空气中含的蒸汽愈多。因此在冬季空气中湿气的含量比在夏季为少。

悬浮在空气中的灰塵主要是由構成地壳的無机物質的微粒、炭粒、植物的花粉、以及許多不同的細菌所組成。灰塵在空气中的含量是非常易变的：冬季少些，夏季多些。下雨之后，空气就变得清潔一些，因为雨滴將灰塵和細菌帶走了。

最后，在空气中帶有地方性的、偶然的雜質是指下列各种物質

而言:有机物遺骸腐爛后生成的硫化氫和氨、煅燒硫化矿或燃燒含硫的煤时生成的二氧化硫、由于大气中放电所产生的氮的氧化物等等。这些杂质通常只有微量,并且因为溶于雨水而經常从空气中除去。

如果只考虑空气中不变的組成部分,則空气的成分用下列数字表示为:

	百 分 含 量	
	按体积	按重量
氮	78.16	75.5
氧	20.9	23.2
惰性气体	0.94	1.3

104. 空气的物理性質 不含灰塵、碳酸气和水蒸气的純淨空气是完全無色透明、沒有嗅味的。在 0° 及760毫米压力下,一升純淨空气重1.293克。当溫度低于 -140° ,压力接近40气压时,空气凝縮为無色透明的液体,后者在約 -190° 时沸騰。

現在制备液态空气不是特別困难的事。有許多不同式样的机器用以完成这一目的。其中大多数是利用加压下的空气膨脹时溫度显著降低的原理来操作的(每减少一气压降低約 0.25°)。譬如,若將空气压縮至200气压,迅速膨脹至1气压,則它的溫度降低 50° 。溫度的降低用以預先冷却新加入的压縮空气。冷却了的压縮空气再經膨脹,冷却更为剧烈。这一操作重复几次,最后可以得到空气开始变为液体的低溫。

圖89表示了一种液态空气制备机的裝置。压縮机1用活塞將通过活門2进入机器的空气压縮至200气压。由于压縮所产生的热量,被冷却器3中的冷水所吸收。压縮空气經過冷却器进入在絕緣箱5中的蛇形管4。蛇形管是由兩根套入的,很長的、作螺旋狀弯曲的管子構成的。空气沿蛇形管的內管到达活門6,后者突然打开,將空气放入器皿7中,使之膨脹到常压。

这样冷却了的空气沿蛇形管的外管8回到压縮机中去,沿途冷却新的、迎面而来的压縮空气。当第二次打开活門6时,进入器皿的空气已經是經過

前一部分冷空气所预冷过的。因此它膨胀后的温度比前一部分空气的温度愈低。并且它将更为剧烈地冷却下一部分空气。这样不断循环，直到在蛇形管的内管中的空气开始变为液体而流入器皿7中。压缩一经开始，全部过程便是连续不断的。

直接从机器中所得的液态空气，由于含有二氧化碳、冰等杂质的微粒，通常呈浑浊，后者易经滤纸滤去。

虽然空气的沸点很低（常压下约 -190° ），液态空气可以

在夹壁的开口玻璃器中储藏相当长久，夹壁之间的空气用抽气机除去（图90）。夹壁之间的“真空”是最好绝热体，因而外部的热传给液态空气非常慢。为了更加减弱从外部来的热流，器皿的夹壁在内部用银复盖起来。

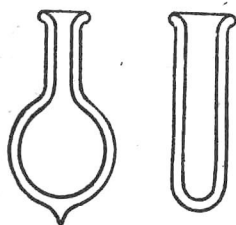


图90. 储藏液态空气的器皿。

许多物质经液态空气冷却以后，完全改变了它们的性质。譬如，锌和锡变得很脆，很容易变为粉末；铅质的铃也发出清脆的声音；冻过后的橡皮球，如果扔到地上，则像玻璃一样碎为粉末。

因为氧的沸点（ -183° ）比氮的沸点（ -196° ）高，故氧比氮易

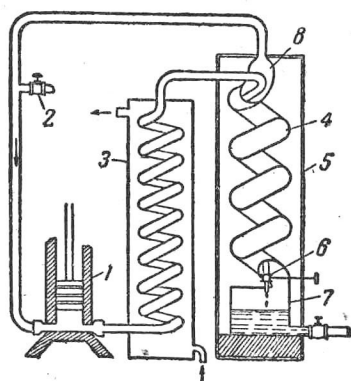


图89. 制备液态空气的机器：

- | | |
|----------|-----------|
| 1—压缩机； | 2—进气活门； |
| 3—冷却器； | 4—蛇形管； |
| 5—箱； | 6—放气活门； |
| 7—空气膨胀器； | 8—蛇形管的外管。 |

在液态空气中，酒精、乙醚及许多气体容易变为固态。例如，如果将二氧化碳通过液态空气，它生成像雪一样的白絮。水银置入液态空气，变为硬的、有延展性的金属。

许多物质经液态空气冷却以后，完

变为液体。因此,液态空气比大气含有更多的氧^①。儲藏的时候,由于氮的揮發,液态空气含氧更为增加。

把將熄的小木片投入液态空气中,它便像在純氧中一样,明亮地燃燒起来;燒紅了的鋼笔尖在液态空气中燃燒發出眩目的火光。

液态空气在現时大量地生产着,因为可以用分級蒸餾的方法从中制得氧和氮,以供工業上应用。

105. 惰性气体 直到上世紀末,人們認為空气只为由氧和氮所組成。但是 1894 年,英国物理学家雷萊注意到从空气中得到的氮的比重,比从其化合物中制得的純氮的比重要大一些。前者 1 升重 1.2572 克,后者 1 升重 1.2505 克。雷萊的發現引起了化学教授萊姆賽的兴趣,他認為重量的差殊是由于氮中混有某种更重的气体杂质。他們兩位科学家都从事了大气氮的研究。为了从中分离出所預言的气体,萊姆賽利用了氮与鎂加热时化合生成 Mg_3N 的能力。他將大气氮多次通过裝有灼热的鎂的管子,在殘余物中,他得到少量重的、不与上述金屬化合的气体。雷萊用的是另一个方法,他以电火花作用于氮和氧的混合物,在这种情况下,氮与氧化合成 NO , 然后又变为 NO_2 ; 后者被碱液吸收。結果他也从大气氮中分出少量的气体,这种气体在电火花作用时并不与氧化合。

这样,在空气中便發現了一种新的,当时所未知的气体,名叫氩。

氩 Ar 是无色气体,为空气重的一倍半:在标准状况下,1 升重 1.7809 克。氩的原子量为 39.944。在化学方面,氩的性质完全迟钝,它的名称即由此而得(希臘語,氩意即不活动的)。它在任何情况下不与任何元素化合。

随氩之后,又發現了四个气态元素:氦 He、氖 Ne、氙 Kr 和

^① 液态空气的成分可以用下列数值近似地表示:氧 54%、氮 44% 及惰性气体 2%。

氦 He ，它們在空气中含量甚微。因为它们像氦一样，沒有和其他元素进行反应的能力，与氦一起被称为惰性气体。同时，惰性气体还有另外一个特征，就是它們的分子仅由一个原子所組成，換句話說，它們的原子不能結合成分子。

除了上述元素而外，属于惰性气体的还有在研究放射性蜕变时所發現的元素氡 Rn ，有时也叫做鐳射气或射气。显然，它是不含于大气中的。

惰性气体是在門德雷耶夫表中每一周期結束的那些元素，它們一起形成所謂周期系的零族。除氦而外，它們的原子最外層都含有八个电子，形成非常稳定的系統。由两个电子所組成的氦的外壳也同样稳定(第 19 表)。因此惰性气体的原子既無付出电子的傾向，也無結合电子的傾向。

第 19 表 惰性气体

元素名称	符 号	原 子 量	原子序数	各 層 电 子 的 分 布					
氦	He	4.003	2	2					
氖	Ne	20.183	10	2	8				
氩	Ar	39.944	18	2	8	8			
氪	Kr	83.80	36	2	8	18	8		
氙	Xe	131.3	54	2	8	18	18	8	
氡	Rn	222	86	2	8	18	32	18	8

因为惰性气体不与任何元素化合，所以它們的原子量不能用 § 22 所述的一般的方法来测定。为了求得它們的原子量，采用了完全不同的、純粹物理的方法，这个方法是根据在測定分子中原子的数目的原理的。

根据气体动力論，气体在定压时的热容(C_p)与在定容时的热容(C_v)之比，对所有單原子的蒸气或气体而言，应该等于 1.67:

$$\frac{C_p}{C_v} = 1.67$$

的确，測得了汞蒸气的这一比值为 1.67，而汞的分子可以用其他方法証明是由一个原子所組成的。

分子中原子数目增加, C_p/C_v 的值减少: 对于二原子气体而言, 其值等于 1.41, 对三原子气体而言——等于 1.31 等等。热容的比值可以简单地从声音在该气体中传播的速度大小来计算, 速度大小等于: $v = \sqrt{\frac{p}{d}} \times \gamma$; 其中 p 为气体的压力, d 为气体的密度, 而 $\gamma = C_p/C_v$ 。按照物理书上所叙的昆德方法, 总共利用几个立方厘米的气体, 便不难测出声音的速度。

由此, 测定了该简单气体的 C_p/C_v 的比值, 我们便知道它的分子由几个原子组成。

用这一方法证明了惰性气体的分子由一个原子所组成, 因而它们的分子量便等于它们的原子量。

惰性气体的物理性质以及它们在空气中的含量如第 20 表所列。

第 20 表 惰性气体的物理性质和它们在空气中的含量

性 质	氦 He	氖 Ne	氩 Ar	氪 Kr	氙 Xe	氡 Rn
1 升气体重(克).....	0.18	0.90	1.78	3.74	5.89	9.73
熔点(°C)	-272.2	-248.6	-189.4	-157	-111.5	-71
沸点(°C)	-268.9	-245.9	-185.8	-152.9	-108	-61.8
在 1000 体积空气中的 大概含量.....	0.005	0.018	9.323	0.001	0.00008	—

从上表所引的数据可见, 惰性气体的原子量或原子序数愈小, 它们的熔点和沸点愈低, 沸点最低的是氦, 最高的是氡。

根据沸点的不同, 可以将惰性气体相互分离。

所有惰性气体的晶体成等轴晶系, 形成面中心立方格子(见 171 页图 55)。

虽然惰性气体与其他元素不发生反应, 但在低温时惰性气体的分子可以与水分子结合, 这时得到不稳定的, 水合物形式的化合物。这些水合物的形成是由于: 从水的强极化分子所产生的电力的影响下, 惰性气体的非极性分子被极化, 从中产生诱导偶极, 因而吸引水的分子。

惰性气体的原子量愈大, 它们的水合物愈稳定。对氦和氖, 一般还未能制得其水合物。最稳定的是氙的水合物, 但 0° 时, 只有在增大压力 (1.45 大气压) 下, 它才能存在。所有这些水合物都含有六个水分子。

也曾有人制得了重的惰性气体与某些有机物质(如酚、甲苯等)生成的、较稳定的分子化合物(1940年B. A. 尼基金)。

惰性气体中最有趣的是氦。氦的发现史可以作为一个辉煌的范例,来说明科学以及它在探讨自然时所采用的工具的威力。氦最初是在1868年研究大气光谱和太阳红焰时被发现的。在这些光谱中发现了一条鲜黄色的线,这样的黄线在当时地球上已知的元素光谱中还未曾遇到过。这条线的存在说明在太阳上有一种新的、地球上尚未发现的元素,为了纪念太阳,这元素被称为氦。经过差不多30年以后;在加热稀有的克列威矿石(клевеит)时,得到了一种与太阳上发现的氦相同的气体。因此,太阳上的氦远比地球上的氦发现得早。

除氦以外,氦是所有气体中最轻的一个。它的重量不到空气的七分之一。

很长一段时期,氦一直是唯一的不能液化的气体。直到1908年才终于得以将氦转化为液体,它在 -268.9° 沸腾。蒸发液态氦时得到了世界上最低的温度,总共只比绝对零度高零点几度。

1926年氦首次被转化为固态。固态氦是透明的物质,在 -272.2° 及26大气压下熔化。

地球上不单是大气中有氦。在某些地区,有大量的氦与所谓“天然气”(各种可燃气体的混合物)一起由地壳内部放出来。许多矿泉泉水中也放出氦。

因为氦很轻而且不活泼,所以可用来代替氢装在气球里。虽然它比氢气重两倍,但是它的浮力总共只比氫小8%。与氢相比,氦的主要优点在于它不会燃烧。因此,用氦来代替氢,就消灭了一切起火或爆炸的危险。不过制备氦的困难仍然阻碍着它不能在航空上广泛采用。

把氦装在供潜水手呼吸用的装置里是氦的一项很重要的用

途。供应給潜水手的人造空气中,用氦来替氮时,可以大大延長潜水手在水底的时间,并显著減輕出水后因压力的变化而引起的病狀。

液态的氦用以获致很低的溫度。

其他惰性气体中有实际用途的是氩和氖。由于氩很不活潑而且傳热性極小,所以用它和氮的混合物充填电灯泡。同样,把氩裝在广告灯的管狀灯泡里,它就發出淺藍色的光。氖用来充填广告管时,發出燦爛的橙紅色光輝。此外,氖气管在电器工業上用作整流器、降压器及其他用途。

第十四章 鹵素

第 21 表

元 素 名 称	符 号	原 子 量	原子序数	各層电子之分布				
氟	F	19.00	9	2	7			
氯	Cl	35.457	17	2	8	7		
溴	Br	79.916	35	2	8	18	7	
碘	I	126.91	53	2	8	18	18	7

106. 鹵素的通性 元素氟、氯、溴、碘称为鹵素，它們位于周期系的第七族，且構成这一族的主副族^①。鹵素的名称就其字义来說是“成鹽族”，这些元素所以被称为鹵素，是因为它們能直接与金屬化合生成典型鹽类，例如 NaCl。

所有鹵素原子的外層有七个电子。因此它們特別容易与一个电子結合，变为負一价的离子，这就說明了它們是典型的非金屬（見 § 56）。因此鹵素的負价为一。鹵素也能显示正价，并且其最大的正价显然应为七。可是就目前所知，只有在氯及碘的化合物中，鹵素才具有最大的正价。溴的最高价为五，而氟仅有負价。

含正价鹵素的化合物（鹵素的含氧化合物）一般較含負价鹵素的化合物为不稳定，它們几乎不存在于自然界中。

鹵素最外电子層構造的相同，使它們相互之間有許多共同性，这些共同性表現在它們的化学性質上，也表現在由它們組成的化合物的类型及性質上。但是鹵素間所有这些共同性也有着質的差別。我們研究鹵素时，將不是个别的，而是把它們放在一起研究，这样使我們容易看出它們之間有些什么不同。

① 用人工方法制备的第 85 号元素——砹也属于这一副族。

107. 自然界中的鹵素 鹵素在自然界中只以化合物的状态存在,主要是成为氢鹵酸的鹽类。其原因是鹵素的化学活度很大。

氟常以螢石矿 CaF_2 的状态存在于自然界中, CaF_2 所以命名为螢石^①,是因为熔煉生鉄时,有时將它加到鉄矿中去,使生成易熔矿渣的緣故。在分布得相当广的磷矿,如磷酸鈣石,尤其是磷灰石中,也含大量的氟。

食鹽或氯化鈉是最重要的氯的天然化合物,它是制备其他氯的化合物的主要原料。大部分鹽存在于海洋的水中,这些水中鹽的含量約为 3% 左右。許多湖水和泉水中也溶有相当大量的食鹽。在某些死水湖中,鹽的含量达到了飽和的限度(約 26%),鹽由其中析出,沉于湖底。例如,在伏尔加河下部沿岸(Нижнее Поволжье)地帶的爱尔頓湖(Эльтонское озеро)及巴斯昆查湖(Баскунчакское озеро)就是这样的,从其中所采出的沉集于湖底的鹽称为“湖鹽”。

鹽也以固体状态存在,它在地壳的某些地方構成所謂岩鹽的龐大岩層。在苏联烏克蘭社会主义共和国的阿尔且姆也夫区(Артемевский район)和烏拉尔南部契卡洛夫(Чкалов)附近均产很潔淨的岩鹽,这些地区岩層的厚度达 100 米以上。南高加索、卡查赫斯坦、西伯利亞也都有岩鹽層。

除了食鹽以外,在自然界中还有大量其他氯的化合物,例如,含于海水中并使其具有苦味的氯化鎂、成鉀石鹽 KCl 和光鹵石 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 矿石状态的氯化鉀等等。

溴和氯一样,在自然界中多半与金屬元素鉀、鈉及鎂化合成化合物状态而存在。溴的化合物通常与氯的化合物一同存在,但数量要少得多。在海水和某些湖水中含少量的金屬溴化物。苏联克

① 螢石俄文名为 плавиковый шпат,其字根有“熔化”之意(譯者注)。