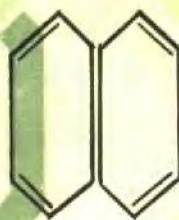
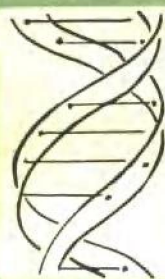
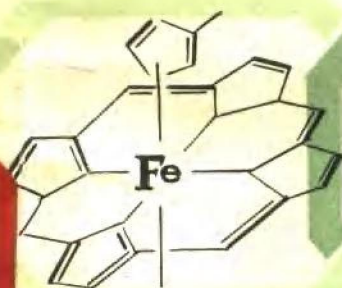


金属与代谢

朱寿珩 王宏康 编译

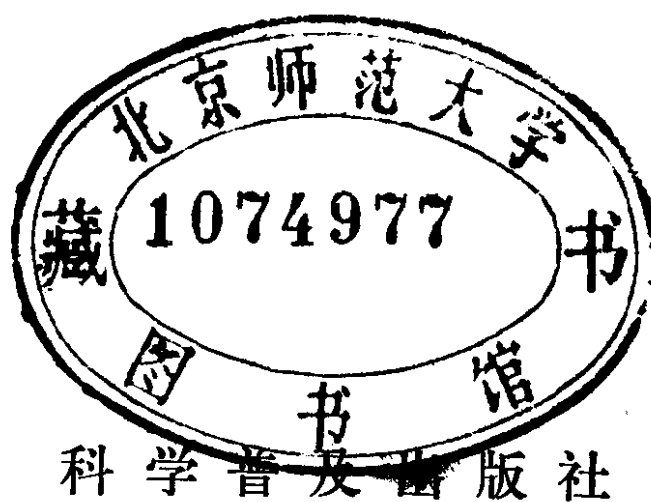


科学普及出版社

金属与代谢

朱寿珩 王宏康 编译

191/62/06



内 容 提 要

本书系根据 D. A. Phipps 著“金属与代谢”一书编译而成。适合高中及其以上水平的读者阅读。本书着重讨论金属的化学性质、生物功能以及两者间的关系；在讲述金属一般化学性质的基础上，按周期表的顺序依次讨论各族金属。本书与一般科普著作不同，不仅广泛联系实际，叙述引人入胜，而且涉及较多的生物无机化学知识。尽管起点不高，讨论问题却广泛而深入，使高中水平的读者不觉深，使从事专业的工作人员又不觉浅。因此，本书既能帮助高中及大学低年级学生巩固化学和生物化学的基本理论和知识，又可供从事化学、农业、畜牧业、医疗以及环境保护工作者学习到许多生命现象的化学基础，并有助于人们解决工作与生活中遇到的一些实际问题。

金 属 与 代 谢

朱寿珩 王宏康 编译

责任编辑：刘 渔

封面设计：窦桂芳

*

科学普及出版社出版（北京白石桥紫竹院公园内）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北 京 印 刷 一 厂 印 刷

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5% 字数：125 千字

1983年1月第1版 1983年1月第1次印刷

印数：1—4,300 册 定价：0.50元

统一书号：13051·1306 本社书号：0470

编 译 说 明

本书是根据[英]D.A.Phipps 所著《金属与代谢》一书材料编译的。

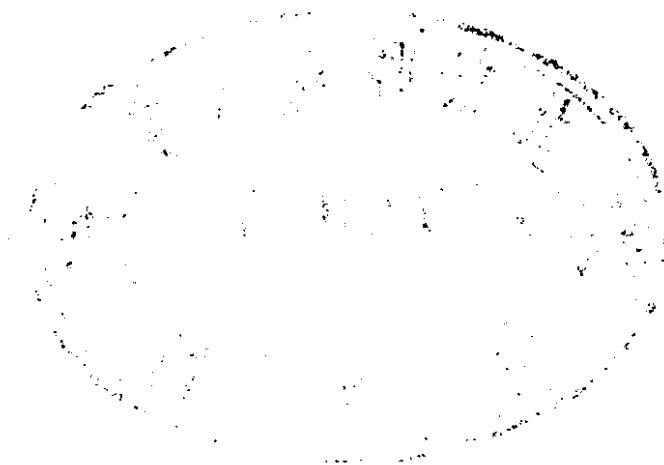
原书用浅显的语言介绍了各族金属原子结构与化学性质的关系，在此基础上联系农、牧、医实际，讨论了金属离子与生物代谢的密切关系。学习及从事化学、生物学工作的人将会对此感到兴趣，并从中得到新的知识，受到启发。

编译时，为适应具有高中文化水平的读者阅读，对一部分较难理解的章节加以修改、删减或补充，并力求文字写得生动一些。

编译时，必然引入一些编译者的看法或解释，如有谬误之处，请读者和专家批评指正。

目 录

1. 前言.....	1
2. 碱金属.....	34
3. 碱土金属.....	61
4. 锌、镉、汞.....	86
5. 过渡元素后面的主族金属.....	106
6. 过渡金属.....	118



1. 前 言

什么是金属？

我们的祖先早就认识到金、银、铜、铁、锡的共性，并把它们总称为“五金”。今天，在我们已经分离出来的一百多种元素里，大约有八十种通常被认为是金属。可是要给金属下个定义实在不容易。我们平常主要根据某些物理性质来判断一种元素是不是金属。比如，具有金属光泽、密度大、导电导热性强、熔点高、机械强度大等等，这些都是金属的标志。凡在那些古今中外公认的金属上面，我们都能看到这些标志。但是，要想给所有金属下个概括的科学定义，却是不容易的。当我们把一种元素划定是金属或是非金属时，难免有武断的地方。因为有些物理性质虽说是金属的特性，但不见得是金属独有的，有些非金属也会有。有时，我们认为某种元素无疑是金属，可是它也会有某些非金属的性质。比如碱金属吧，可以说是典型的金属了，可是它们的熔点相当低。谁都承认碳是标准的非金属，石墨虽是碳的一种，它却有很强的导电能力，可以做电池的电极。有时还会遇到一些元素，放在金属里不太合适，放在非金属里也不满意。人们在左右为难之后，索性把它们另归一类，起个名字叫“类金属”（如硼和硅）。

在科学领域中，这种情况是不足为奇的。在许许多多事物之中，根据它们的共性划一条界线，下一个定义是不容易的，因为每一个事物都有它的个性。而且在这么多事物里，

这一部分有这样一个共性，那一部分又有那样一个共性，我们究竟应该按哪一个共性来划界限呢？

上面讲的划分金属与非金属的办法只注意了物理性质，忽视了化学性质。也许按物理性质分类的方法对冶金、机械这些工作是合适的，但如果想研究动植物体内的金属的代谢和功能，这种分类方法就不合适了。因为我们需要考虑的往往是它们的化学性质。这么多的金属元素，各有自己丰富而又多变的化学性质，要根据化学性质定出一个能够概括它们的共性而又切实可行的化学分类法当然不容易。不过这样一个定义是非常需要的。

不同的人抱着不同的目的，可能对同一种东西下不同的定义。每一个定义都和目的有关系。我们要研究生物体里的金属，这些金属不是单质，而是金属阳离子。那么，针对我们的目的，不妨给金属下个定义，说它们是能够在对生物有意义的条件下失去电子形成阳离子的元素。当然，这并不是说金属只能按这种方式起作用，它也会按别的方式起作用，不过那些多半在没有生命的情况下才会发生。

周期性

每种金属有它特有的性质。十九世纪的化学家面对一大堆化学物质和一大堆化学反应（比起我们今天所知道的少多了）不知所措，只能死记硬背。虽然有些人尝试做了一些解释，但是因经不起实践的考验，大多夭折了。本来只要把它们性质比一比，就会看出，它们不是乱七八糟的，而是有规律的。不过早期人们对元素的了解还不够深，还不能看出隐藏在事实背后的规律。到十九世纪末，人们认识的化学元素多了，掌握的化学性质也多了，测出的原子量也多了。知识的积累正孕育着认识的飞跃。门捷列夫总结前人的经验，

发现元素及其化合物的性质随原子量增加而呈周期性地变化。他依此关系把元素排成周期表(图 1-1)，周期表展示了元素大家庭的亲缘关系和内在联系，它帮助我们理解和明了现有的大量实验结果。在门捷列夫时代，这个周期表还只是元素的家谱，人们还不明白：为什么元素的性质是如此呈周期性的变化。现在中学生都知道，所谓元素性质周期性的变化不过是核外电子分布方式(称为电子构型)周期性变化的反映而已。

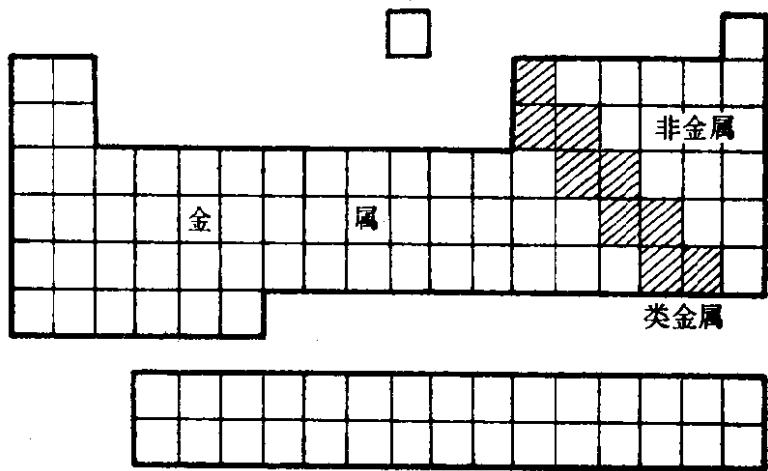


图 1-1 金属在周期表里的分布

金属离子是怎样形成的？

这个问题好回答，也不好回答。金属离子当然是从金属原子中拿走电子形成的。可是深追一下就不好回答了。从原子中拿走外层电子形成离子，必须克服原子核对最外层电子的吸引力。那就需要能量。需要多大的能量？能量从哪里来？这就不好回答了。因为这不仅要看原子的结构，还要看这个原子处在一个什么样的环境里。先来看最简单的情况——处在气体状态的原子，这里的原子都是互不相干的、自由运动的，在它的周围没有其它东西。把这种气态原子变成阳离子所需要贴补的能量是可以用实验方法测出的。拿走

第一个电子所需的能量叫第一电离能，拿走第二个电子所需的能量叫第二电离能。沿着周期表的顺序走下去，你会看出电离能的涨落也有周期性(图 1-2)。这是为什么呢？

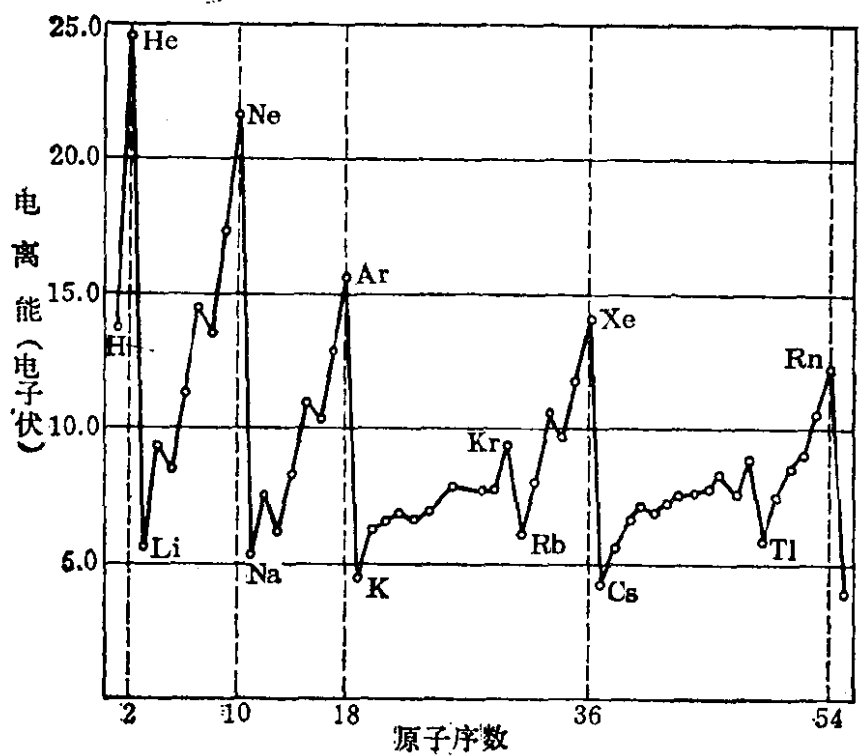


图 1-2 电离能随原子序数呈周期性变化

只有善于分析问题，才有可能解决问题。你不妨先分析一下，电离能高的元素有何共性？电离能低的元素有何特点？……稍微注意一下，就可看出，凡是电离能高的元素（原子的电子层结构稳定），它的原子或离子的各个电子轨道亚层都充满了电子。比如惰性气体原子的最外层 s 和 p 轨道亚层都已装满电子；碱金属离子也是 s 和 p 轨道亚层充满电子的。我们从中学就知道外层 8 个电子的惰性气体结构最稳定，价键理论就是根据这一点解释分子是怎样形成的。周期表里的主族金属都能形成与惰性气体电子结构相同的阳离

子，它们的各种反应都能用价键理论解释。这些离子因为已经建成了惰性气体结构，所以特别稳定，因此所有的碱金属阳离子都带一个正电荷，所有碱土金属离子都带两个正电荷。过渡金属就不同了，几乎每种过渡金属都可以形成几种不同的离子。例如铁可以形成 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子，铜可以形成 Cu^+ 和 Cu^{2+} 离子……。这些离子电子层结构不同，而且大多数不符合惰性气体电子结构，它们的外层电子数目不是 8 个， s 和 p 轨道亚层也并未都装满了电子。这样的离子的稳定性和环境有很大关系。要了解它们在生物化学过程中所起的作用，必须知道影响每种离子稳定性的因素。

从电离能数值可以看出来，要把气态原子变成阳离子是要付出很大代价的。把 1 摩尔（即 6.02×10^{23} 个）原子全变成阳离子，要几百到几千千焦的能量，相当于把几公斤到几十公斤的凉水煮开所需要的能量。所以只有在极高温下或是在放电的情况下，气态原子才能获得所需的能量变成离子。

然而，在水溶液里形成 1 个金属离子所需的能量就少多了。我们并不需要支付全部电离能，甚至还能赚回一些能量来。不光象钠、钾、镁这些电离能不大、容易形成阳离子的金属是这样，就连那些电离能高的金属也是这样。比如铜，它的第一电离能约有 700 千焦/摩尔，可是要叫 1 摩尔铜原子在水溶液里各失去 1 个电子，你只需要支付不到二十分之一的能量。是谁替我们支付了这一笔巨大的能量呢？原来，在水溶液里形成的金属离子立即和水分子结合在一起，形成水合离子，而在水合作用的过程中，可以放出不少的能量来。在能量的收支表上可清楚地看到，离子水合时放出的能量（水合能）是直接用来支付电离能的。实际上，在溶液里形成金

属离子的趋势大小,就看水合能和电离能的收支平衡情况了。从下图可看出,水合能比电离能大得愈多,形成水合金属离子的趋势愈大;如果水合能比电离能还大,除了交付电离能之外还有富余,那么就更容易形成离子了。反过来,如果水合能比电离能小得多,入不敷出,离子就很难形成了。

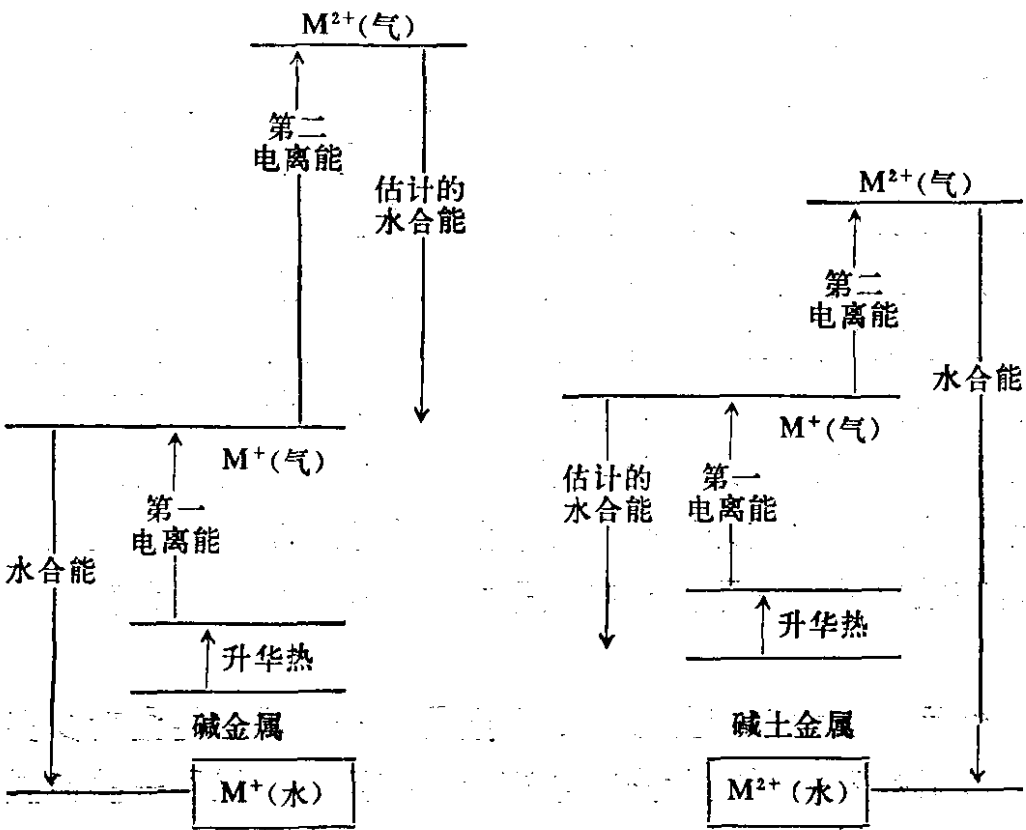


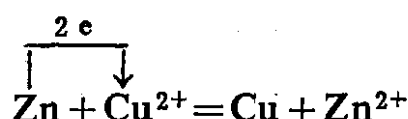
图 1-3 金属怎样在水溶液里形成水合离子

氧化还原电位——衡量得失电子趋势的标准

不仅江河湖海里的生物是在水溶液的环境中生存的,就是陆地上生长的生物(包括人类),它所需要的各式各样的生物化学反应也都是在水溶液环境中进行的。在这万物生长的世界中,一种金属可以有不同的价态^①,比如在我们身体里,铜有一价的,也有二价的;铁有二价的,也有三价的。它们

① 严格地说,应为“氧化数”。

在体内互相转化,就在互相转化中完成它们的重要生物功能。没有这种氧化还原,就没有血液的功能,就没有呼吸,就没有生命。大家早就知道,氧化还原反应的本质是氧化剂和还原剂争夺电子而发生的电子转移,在反应中,丢失电子的物质叫还原剂,因为它使对方还原;得到电子的物质叫氧化剂,因为它使对方氧化。比如把锌片插在硫酸铜溶液里时,锌片上很快镀上一层铜。在这个反应过程中,锌失去 2 个电子变成锌离子,铜离子获得这 2 个电子,变成铜原子;



大家可能已经学到不少的氧化还原反应,认识了不少氧化剂和还原剂。就拿有生命的世界来说,我们可以开出长长的一张氧化剂和还原剂的名单来,某些糖、氨基酸、维生素……都是还原剂,而氧、硝酸盐……都是氧化剂。铜、铬、铁、铝等金属低价离子是还原剂,高价离子是氧化剂。人们不免产生一些怀疑:一种物质在何时何处得到电子,又在何时何处丢失电子?在一个具体情况下,一种物质是不是稳定,会不会被氧化,或者会不会被还原?为什么在生物体内以及在生物生活的范围里,这么多氧化剂和还原剂混在一起,朝夕相遇而不致相互作用以至达到平衡(要知道,达到平衡就意味着生物体的死亡,生物圈的消灭)?具体地说,为什么在水果里的维生素C不氧化?为什么血红蛋白里的二价铁并不变成三价铁?为什么人每时每刻吸入的氧并不把身体里的所有还原性物质都“烧”光?简单地回答是:任何一种氧化剂并不是遇到任何一种还原剂都能发生氧化还原反应的。空气里的氮和氧不结合成二氧化氮,放

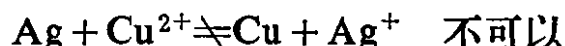
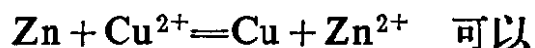
在露天的煤(碳)也很难氧化。接触空气的铝、铁、钠容易氧化，而金、银、白金就基本上不氧化。氧化剂和还原剂相遇，有些起反应，有些看来并不起反应。不过，有些反应并不是不能发生，只是因为速度太慢的缘故。比如煤在常温下氧化极慢，但点火就可以燃烧。但是，另外一些反应之所以不能进行，并不是因为这个原因。例如把金、白金烧到很高温度，也不会氧化。因为空气里的氧不可能从这些金属原子中夺得电子。这些情况告诉我们，氧化剂遇到还原剂不见得能起氧化还原反应，因为它们的氧化或还原能力有强弱。只有足够强的氧化剂才能去氧化某种还原剂，反过来说只有足够强的还原剂才能还原某种氧化剂。比如高锰酸钾是很强的氧化剂，就可以氧化过氧化氢； Fe^{3+} 虽然也是氧化剂，但是比较弱，因此氧化不了过氧化氢。

由此可见，需将氧化剂和还原剂的强弱予以比较，才能看出哪些氧化剂能氧化哪些还原剂。为此必需找出一种方法把氧化剂和还原剂的强弱用数字表示出来，就跟用温度表示凉热，重量表示轻重，尺寸表示长短一样。

要找到这把尺子并不容易。起码要设法解决两个问题：

第一，测量什么？人们在设计各种尺度去表示一种性质时，必须明确量什么，否则这个尺度就没有办法制订。比如，表示一个物体的冷热，我们量的是温度，为此我们制定了以水的冰点和沸点为基准的温标；又如表示一个溶液的酸碱性，我们量的是氢离子浓度，为此我们制定了氢离子浓度为 $10^{-7}M$ 作为中性的酸度标度。凡是暂时还找不到测量对象的性质，就不会有合适的尺度。比如气味，我们还不能制定一个测量臭气、香气以及种种气味的尺度，就因为我们还不明确测量什么东西。氧化能力或还原能力的强度用量度什

么来表示呢？让我们还回过去看锌与硫酸铜的反应，这个反应之所以能发生是因为锌的还原能力强。为什么银和硫酸铜不能发生类似反应呢？那是因为银的还原能力弱：



所谓还原能力的强弱，从本质上说，就是丢失电子的趋势大小。锌比铜容易丢失电子，所以锌能还原铜，而银不能。由此可见，可以用丢失电子的趋势大小来衡量还原能力，用获得电子的趋势大小来衡量氧化能力。因此，我们要测定的是从一种价态变成另一种价态时的得失电子趋势。

第二，怎样测定失去(或获得)电子的趋势。这要比测量高度、重量、温度难多了。因为我们要测量的是趋势，是能力。假如我要测定一个人的力气，就必须叫他的力气表现出来，比如叫他举起重物，与另外一个人较量等等，而单独对他一个人是无法测量的。我们只有让这种趋势表现出来才能测量它。

得失电子的趋势是怎样表现的呢？比如锌原子失去两个电子变成锌离子的趋势，必须在它遇到能接受这两个电子的另一物质(如铜离子或银离子等)时，才能测出来。可是把锌片放在硫酸铜溶液里时，是测不出得失电子的趋势的，因为电子直接在它们之间传递了。为此必须解决既要锌和铜离子接触，又要不让它们直接接触这样一个难题。如果把锌片浸在硫酸锌溶液里，把铜片浸在硫酸铜溶液里，当然它们各自有得失电子的趋势，但是谁都表现不出来；我们再用导线把铜片和锌片接上，并且在中间接个测量电子流动的仪器，还是测不出电子的转移趋势来，因为电路还没有连通；如果在两个溶液间也接一根导线，电路还是不通，因为导线只能传导

电子，而在溶液中电子是由离子带着跑的。怎么办呢？需要设计一个能叫离子通过的“电线”。在科学史中不只有那些引人入胜的大型的、精密的仪器设计，也有那些看来微不足道、却是凝结着多少思考结晶的小小实验手段。用“盐桥”来导通离子就是一个例子，象洗衣板、曲别针一样，是一个极为平凡但又极为巧妙的发明。它不过是一根U形玻璃管，里面装进去溶解有氯化钾(或其它盐类)的琼脂冻。把它的两只脚分别浸在两种溶液里时，就把电路接通了。因为盐桥可以让离子通过。如图 1-4 所示，导线中间接着一个伏特计，它测量的是这个电池的电动势，也就是 Zn^{2+}/Zn 和 Cu^{2+}/Cu 这两个电极的电位差，它代表了这两种金属失去电子的相对趋势。

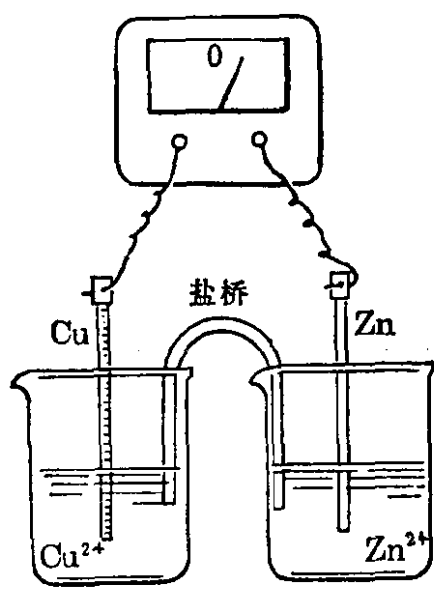
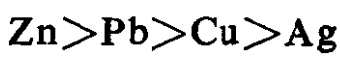


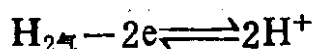
图 1-4 原电池

趋势。锌比铜容易失电子，所以电子从锌极往铜极流。如果把锌电极改成铅电极，虽然电子还是由铅极往铜极流，但是电位差就变得很小很小了，说明铅比锌失去电子趋势小。若把铅极改成银电极，电子流动方向就倒过来，由铜极流向银极，说明铜失电子趋势比银大了。就这样，我们可以给它们按失电子趋势排个队：



当然用这个方法可以把许许多多氧化剂还原剂都按得失电子趋势排成队。但是，这种排队法是笨拙的，而且有时是行不通的。如果在成千上万的氧化还原剂中，两两相比，那要做多少次比较才能排成队？如果我们遇到一个新的氧化剂或还

原剂,把它排在哪里?势必把它和队列中某些成员一一比较,这又要做多少工作!况且有时还不容易测定。最好的办法是有一个客观标尺。正如拿水的冰点当做摄氏温标的零,拿海平面当地球上高度标准的起点那样。化学家为得失电子趋势制定了一个标度,这个标度的基点就是标准氢电极的电位($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$)。所谓标准氢电极,是把1大气压的氢气通到 $[\text{H}^+]$ 为1M的溶液中去时,所表现的得失电子趋势:



我们规定 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ 为零。实际上我们并不知道氢电极的电位真正有多大,但是把它规定为零是可以的。把水的沸点人为规定为一百度,把结冰温度当成零度,这两个规定虽然是武断的,但有了这两个标准,我们就可以把各种不同物质的不同温度用这个标度来表示了。为了测定某种金属M失去n个电子变成 M^{n+} 离子的趋势大小,把这个金属电极浸在含 M^{n+} 离子的溶液中,组成一个 M^{n+}/M 电极。把这个电极和标准氢电极连起来,就有了电位差,测出来的电位差就是待测定电极的和标准氢电极的电位差:

$$\text{电位差} = E_x - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$$

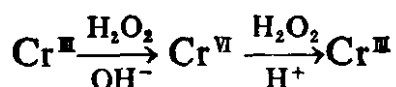
既然规定了 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ 为零,所以电池的电位差就等于被测定的电极电位了。用氢电极这把尺子,就可以把每种 M^{n+}/M 组成的电极电位测出来。浓度不同,电极电位也不同。为了统一起见,全世界的化学家认定:若物质的离子浓度以1M为准,则测出来的电极电位叫标准电极电位,用 E^0 表示。如 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ 、 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ ……。

E^0 代表一种物质由较低价态失去一定数目电子变成高价态的趋势,也代表由高价态得到电子变回低价态的趋势。 E^0 愈正,高价态愈容易得电子; E^0 愈负,低价态愈容易失

去电子。

知道了 E^0 ，就能知道氧化剂和还原剂的强弱；就能知道一种物质会不会被空气氧化；就能判断两种物质会不会发生氧化还原反应……。

有了这些 E^0 数值，我们可以了解到许多化学反应的情况。不妨举几个例子讲一讲。比方说，我们可以由此判断，某种金属在水溶液里是单质稳定，还是它的金属离子稳定。象金属钠，它的标准电极电位很负，就是说金属失去电子的趋势很大，所以金属钠不稳定，而 Na^+ 稳定。我们还可以把 Na^+/Na 和 Cu^{2+}/Cu 比一比，看哪个金属容易成阳离子，哪个容易由阳离子变成金属。因为前面说过， E^0 愈负表示愈容易丢失电子。而 $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0$ 比 $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ 更负些，所以金属钠容易变成钠离子；相反， $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$ 相当正，所以铜离子容易变成铜。我们还可以根据 E^0 判断一种物质能不能把另一种物质氧化。比如，我们可以判断过氧化氢在碱性溶液里，能把 Cr^{3+} 氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，因为 $E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$ 比 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0$ 大， H_2O_2 容易得电子， Cr^{3+} 比较容易失电子。不过必须注意，这样得到的结论往往只适用于一定条件。在某种条件下，过氧化氢是氧化剂；换一个条件，它可能是还原剂了。在碱性溶液里，过氧化氢可以把 Cr^{3+} 氧化成六价；而在酸性溶液里，过氧化氢又把六价铬还原成三价：



后面我们还要讨论这个反应。

利用 E^0 还可以研究许多有生物意义的氧化还原过程。