

毛主席语录

知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。

农村是一个广阔的天地，在那里是可以大有作为的。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

《青年自学丛书》编辑说明

毛主席教导我们：“知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。”几年来，成千上万的知识青年，响应毛主席的伟大号召，满怀革命豪情，奔赴祖国的农村和边疆。他们认真读马、列的书，读毛主席的书，积极投入批林整风，朝气蓬勃地战斗在三大革命运动的第一线，坚定地走同工农相结合的道路，对建设社会主义新农村作出了贡献，阶级斗争和路线斗争的觉悟有了很大提高。无产阶级英雄人物不断涌现，一代革命青年正在茁壮成长。这是毛主席革命路线的伟大胜利。

按照毛主席关于“要关怀青年一代的成长”的教导，为了适应广大下乡上山知识青年自学的需要，特编辑、出版这套《青年自学丛书》。丛书以马列主义、毛泽东思想为指导，内容包括哲学、社会科学、自然科学的一些基本知识和鲁迅作品选。我们希望，这套丛书的出版，能对下乡上山知识青年的学习起积极作用，有助于他们进一步提高路线斗争觉悟、政治理论水平和文化科学水平，在又红又专的道路上阔步前进，更好地适应建设社会主义新农村和各项事业发展的需要。

我们对大力支持这套丛书的出版工作的有关单位和作者，表示衷心的感谢，并欢迎广大读者对这套丛书提出意见和批评，以便改进。

上海人民出版社

编者的话

青年自学丛书《无机化学》分上、下二册，着重介绍化学基本概念、碱酸盐、化肥和农药、物质结构以及化学平衡、电离平衡、氧化还原反应、土壤、钢铁等基础知识。

本书主要供上山下乡知识青年自学用。因此，在内容编排上，注意由浅入深，由易到难和避免不必要的重复。在编写中，我们力求坚持唯物论的反映论，批判唯心论的先验论，努力做到由现象到本质，理论联系实际，贯彻少而精的原则，此外，文字上力求简明扼要，通俗易懂。为了便于自学，书中多配插图，每节有习题，章末有复习题，并附有学习指导，书末有题解。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，业务水平有限，编写时间仓促，对广大知识青年了解也不够，因此，书中一定存在不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

在本书编写过程中，得到各级领导的关心、广大工农兵的协助和知识青年的广泛支持，在此表示感谢。

一九七四年四月

编者的话

《无机化学》分上、下二册，着重介绍化学基本概念、酸碱盐、化肥和农药、物质结构以及化学平衡、电离平衡、氧化还原反应、电化学、钢铁等基础知识。

本书主要供知识青年自学用。因此，在内容编排上，注意由浅入深，由易到难和避免不必要的重复。在编写中，我们力求坚持唯物论的反映论，批判唯心论的先验论，努力做到由现象到本质，理论联系实际，贯彻少而精的原则，此外，文字上力求简明扼要，通俗易懂。为了便于自学，书中多配插图，每节有习题，章末有复习题，并附有学习指导，书末有题解。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，业务水平有限，对反映近代化学学科理论和成就重视不够，因此，书中一定存在不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

在本书编写过程中，得到各级领导的关心、广大工农兵的协助和知识青年的广泛支持，在此表示感谢。

一九七八年十月

目 录

绪言	1
第一章 空气 氧气	6
第一节 空气	6
第二节 氧气	11
第三节 分子和原子	17
第四节 原子的组成	19
第五节 元素 同位素	26
第六节 分子式 化合价	30
学习指导	38
第二章 水 氢气	40
第一节 水	40
第二节 氢气	54
第三节 化学方程式	62
第四节 克原子、克分子、气体克分子体积、气体方程式	73
学习指导	90
第三章 溶液	92
第一节 溶液	92
第二节 溶解和结晶	96
第三节 溶液的浓度	108
第四节 溶液的性质	128
学习指导	139
第四章 几种重要的无机化工原料	141
第一节 烧碱和碱	142
第二节 硫酸和酸	149
第三节 食盐和盐	159

第四节	几种重要的金属、非金属及其氧化物	166
第五节	单质、氧化物、碱、酸、盐之间的相互关系	183
	学习指导	190
第五章	化学反应速度和化学平衡	191
第一节	合成氨工业简介	191
第二节	化学反应速度	196
第三节	化学平衡	210
第四节	合成氨最合适反应条件的选择	226
	学习指导	231
第六章	化肥和农药	233
第一节	化肥和农药在农业生产上的重要性	233
第二节	氮肥	237
第三节	磷肥	251
第四节	钾肥	267
第五节	无机农药	274
第六节	常用化肥的鉴别	283
	学习指导	301
第七章	元素周期律和原子结构	302
第一节	元素周期律和元素周期表	302
第二节	原子结构	318
第三节	原子结构与元素周期律的关系	340
	学习指导	352
第八章	分子结构和化学键	353
第一节	化学键	353
第二节	离子键	356
第三节	共价键	365
第四节	键的极性和分子的极性、元素的电负性	376
第五节	化合价的本质	384
	学习指导	388
附录		389

目 录

第九章 电解质溶液	399
第一节 强电解质和弱电解质	399
第二节 弱电解质的电离平衡	406
第三节 中和与水解	427
第四节 沉淀和溶解	440
第十章 卤素 氧化还原	457
第一节 氯及其重要化合物	458
第二节 卤素及卤化氢性质的变化规律	472
第三节 氧化还原	487
第十一章 电镀 电化学 络合物	507
第一节 无氰镀锌简介	508
第二节 电化学基础	514
第三节 化学运动与电运动的转化	535
第四节 络合物知识	549
第十二章 硅及硅酸盐材料	568
第一节 硅	568
第二节 二氧化硅 硅酸	576
第三节 硅酸盐材料	587
第十三章 钢 铁	614
第一节 生铁的冶炼	615
第二节 钢的冶炼	623
第三节 钢铁的分类、性能及用途	633
第四节 钢的热处理	642
第五节 钢铁的腐蚀和防腐	648

第六节	铁及其化合物	656
第十四章	过渡元素	673
第一节	过渡元素在周期表中位置及原子结构特征	674
第二节	锰的化合物	676
第三节	铬及其化合物	682
第四节	钛及其化合物	691
第五节	过渡元素的通性	697
第六节	稀土元素	704
第十五章	放射性同位素及其应用	711
第一节	人类对放射性认识的发展	711
第二节	放射性同位素的特性和制备	713
第三节	放射性同位素在农业上的应用	725
第四节	放射性同位素在工业、医学、地质上的应用	733

第九章 电解质溶液

在工农业生产和科学实验中,我们经常碰到酸、碱、盐的物质。可是却不理解,为什么同浓度的酸,有些较强,有些较弱?为什么可以用缓冲溶液控制溶液的酸碱性?为什么有些化肥的水溶液显酸性、有的显碱性?为什么检验某些化肥可以通过物质的沉淀和溶解来进行?类似这些问题,从本质上来说,都涉及到电解质在水溶液中的矛盾运动以及各种电解质之间的相互作用。本章将在一定的感性认识和实践的基础上,运用与化学平衡有关的基本知识,学习电解质溶液的理论。根据对立统一这个宇宙的根本规律,分析酸、碱、盐等电解质在水溶液中存在的一些矛盾,以及它们运动和转化的规律。以此来指导我们的实践,也为后面有关章节的学习打下理论基础。

第一节 强电解质和弱电解质

一、强电解质和弱电解质

“对于物质的每一种运动形式,必须注意它和其他各种运动形式的共同点。但是,尤其重要的,成为我们认识事物的基础的东西,则是必须注意它的特殊点,就是说,注意它和其他运动形式的质的区别。”

我们知道酸、碱、盐都是电解质,在水中能电离,其水溶液都具有导电性。然而,对于不同电解质来说,在电离的共性中

还有其本身的特殊性。从图 9-1 的实验中可以看到，它们在水中的电离程度和导电能力是不一样的。

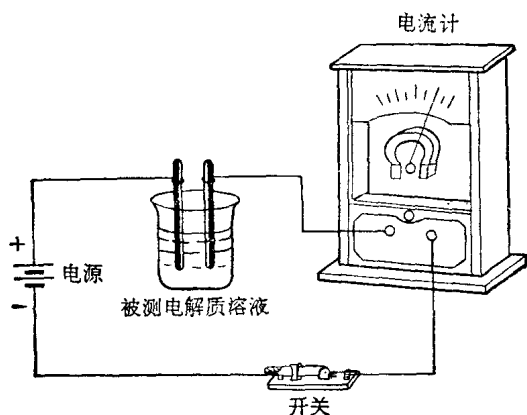


图 9-1 电解质导电实验

取五只容器，分别放入同体积 $0.1M$ 的盐酸、醋酸、氢氧化钠、氨水以及氯化钠溶液，然后插入电极，接通电源，发现电流计指针偏转的程度不同。用盐酸、氢氧化钠和氯化钠溶液进行试验时，指针的偏转角度大，说明导电能力强；而用醋酸和氨水时，指针的偏转角度小，导电能力弱。导电能力的强弱，是和溶液中单位体积内自由运动的离子数目有关。在同体积的溶液中，离子数目愈多，导电能力愈强；反之则愈弱。那么，为什么同体积、同克分子浓度具有相同分子数的不同电解质，在溶液中电离出来的离子数目却会不同呢？也就是为什么盐酸、氢氧化钠和氯化钠在水中的电离程度比醋酸和氨水大？

“每一物质的运动形式所具有的特殊的本质，为它自己的特殊的矛盾所规定。”即由电解质自身的特殊本质所决定。如

离子键化合物 NaCl , 在晶体中存在着钠离子和氯离子之间吸引和排斥矛盾的斗争, 并处于以吸引为矛盾的主要方面的相对平衡状态。当 NaCl 晶体投入水中时, 具有极性水分子就被晶体表面的离子吸引而作定向的排列, 即极性水分子以负电性的一端与 Na^+ 离子相吸引, 而正电性的一端与 Cl^- 离子相吸引。当水分子和离子之间的吸引超过 Na^+ 离子和 Cl^- 离子之间的吸引时, 就使原来以吸引为矛盾的主要方面转化为以排斥为矛盾的主要方面。这时, 在晶体表面的 Na^+ 离子和 Cl^- 离子与 NaCl 晶体间的离子键, 由松弛而断裂, 成为水合离子 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ 、 $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_y$ 而扩散到溶液中去。习惯上为简便起见, 就只用简单的 Na^+ 离子和 Cl^- 离子来表示。图 9-2, 就是离子键化合物 NaCl 的电离过程。

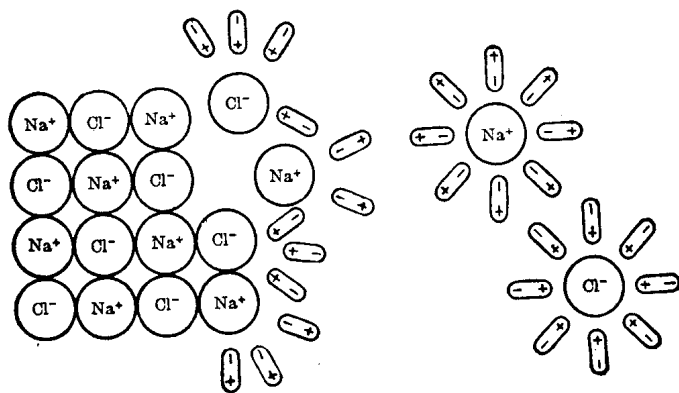


图 9-2 食盐晶体的电离示意

对于强极性共价键化合物氯化氢, 当溶于水时, 在极性水分子的作用下, 使氯化氢分子中的偶极距离拉长, 原来的强极性键的 HCl 分子逐渐转变而趋向离子键化合物, 最后成为自

由运动的水化氯离子和水合氢离子^① H_3O^+ ，而扩散到溶液中去。如图 9-3 所示。

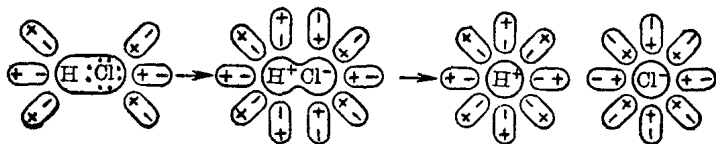
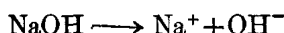
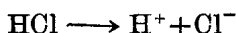
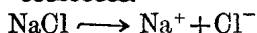
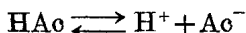


图 9-3 氯化氢分子的电离示意

一般来说，典型离子键的化合物，如强碱(NaOH 、 KOH 等)，绝大部分的盐(NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等)以及一些强极性共价键的化合物(HCl 、 HNO_3 等)，它们在水中受极性水分子的作用，能够完全电离成离子，我们称这种在水溶液里能全部电离成离子的电解质为强电解质。其电离方程式表示如下：

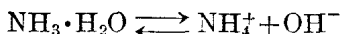


关于那些具有弱极性共价键的化合物，如醋酸 HAc ^②、 H_2CO_3 、 NH_3 、 HgCl_2 ，它们在水中，受水分子作用时，只有部分电离成离子，大部分仍以分子状态存在于溶液中，在溶液中已电离的离子，由于离子的运动，又会相互作用而重新结合成分子，分子和离子共处于一个统一体中，我们称这种在水溶液里只能部分电离的电解质，叫做弱电解质。弱电解质的电离是一个可逆的过程，其电离方程式则可表示如下：



① 水合氢离子 H_3O^+ ，即水合氢离子，因氢离子半径很小，必与一个水分子结合而成 H_3O^+ 离子的形式存在，为简便起见，仍用 H^+ 表示。

② 醋酸 HAc 是 CH_3COOH 的简写，它是一种有机酸，其中 Ac^- 表示 CH_3COO^- 。



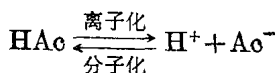
由于强电解质在水溶液中的电离程度比弱电解质大，因此在相同条件(如温度、浓度)下，单位体积强电解质的溶液中所含的离子数目多，导电能力就强。对于酸(或碱)来说，在相同浓度下，若生成的 H^+ (或 OH^-) 离子浓度越大，则酸性(或碱性)越强，象 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等是强酸；反之， HAc 、 H_2CO_3 等是弱酸。

应该指出，强电解质和弱电解质是没有界限的，它们之间存在着一系列中等强度的电解质。如在强酸和弱酸之间存在着 H_3PO_4 、 HNO_2 、 H_2SO_3 等中强酸。

二、电 离 度

电解质在水溶液中的电离程度，可以用电离度来表示。

弱电解质在溶液中的电离过程是可逆的。在这个过程中，始终存在着电解质分子的离子化和离子的分子化之间的斗争。当两者速度相等时，矛盾的双方就达到暂时的统一，建立了暂时的相对的平衡状态，即动态平衡。这种在溶液中未电离的分子与电离生成的离子之间所建立的平衡称为电离平衡。例如醋酸的电离：



在平衡状态下，已经电离的溶质分子数与溶质分子总数(包括已电离的分子数和未电离的分子数)之比，就叫做电离度。用符号“ α ”代表，并以百分数来表示：

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{溶质分子总数}} \times 100\%$$

例如：0.1M HAc 水溶液在 18°C 时，每 10000 个 HAc 分子

中有 134 个分子电离成离子, 则 HAc 的电离度为 1.34%。电离度通常由电解质溶液的电导测定而求得。表 9-1 列出了几种弱电解质的电离度。

表 9-1 几种 0.1M 弱电解质的电离度(18°C)

电解质	电离度 α (%)	电解质	电离度 α (%)
氢氟酸	8.5	亚硝酸	6.5
醋酸	1.34	氨水	1.34
氢氰酸	0.014	酚	0.008

从表中看出, 不同弱电解质, 在相同条件下的电离度是不同的, 电解质越弱, 电离度越小。

电离度不仅与电解质的本性有关, 还与溶液的浓度、温度及溶剂的性质有关。同一弱电解质, 浓度越稀, 离子相互碰撞而结成分子的机会越少, 电离度越大, 见表 9-2。

表 9-2 不同浓度醋酸溶液的电离度(室温)

溶液的浓度(M)	0.2	0.1	0.02	0.001
电离度 α (%)	0.934	1.34	2.96	12.4

温度一般对电解质的电离度影响不大。溶剂分子的极性越大, 弱电解质的电离度也就越大。因此, 某一电解质的电离度, 必须指明溶液的浓度、温度和溶剂等因素。如果以水为溶剂, 一般就不注明了。

强电解质在水溶液中是完全电离的, 它们的电离度似乎应该等于 100%。但是由实验测得强电解质的电离度都小于 100%, 见表 9-3。

表 9-3 0.1N 强电解质的表观电离度(18°C)

电 解 质	表观电离度(%)	电 解 质	表观电离度(%)
HCl	92	NaOH	84
HNO ₃	92	KOH	89
H ₂ SO ₄	61	NaCl	84
ZnSO ₄	40	KCl	86

这是为什么呢？由于离子间的吸引和排斥作用所致。在弱电解质溶液中，离子浓度一般很小，离子间的相互制约作用可以忽略不计。而在强电解质溶液中，离子浓度较大，相反电荷的离子间由静电引力而产生的相互制约作用就较大，离子在溶液中不能完全自由运动。从表观来看，就好象电解质不是完全电离似的，所以从实验测得的强电解质电离度都小于100%。这样测得的电离度不表示已电离的分子百分数，而只能反映溶液中离子间相互制约作用的大小。为了与实际的电离度有所区别，我们把这种电离度称之为表观电离度。溶液的浓度越稀，表观电离度越接近于实际的电离度。

习 题

1. 举例说明离子键化合物和强极性键化合物在水溶液中的电离过程。
2. 电解质溶液导电性的强弱与物质的分子结构有何关系？
3. 试用电离观点解释强酸和弱酸、强碱和弱碱在酸碱性上的区别？
4. 何谓电离度？电解质的电离度和溶液的浓度有何关系？为什么？
5. 有1升0.1M的NaCl溶液，已知其表观电离度为84%，问有多少克NaCl电离成离子？
6. 有0.1M的某电解质溶液1升，其中有0.0065克分子的电解质电离成离子，问该电解质的电离度为多少？

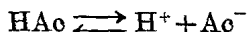
第二节 弱电解质的电离平衡

实践证明，土壤超过一定的酸、碱度，植物就不能生长。如棉花要求在中性、微碱性（即 pH 为 7~8）土壤中生长较适宜；而水稻则在中性、微酸性（pH 为 6~7）土壤较适宜。电镀液只有在适宜的酸、碱度下才能保证镀层的质量；甚至人体的血液也不可超出一定的酸、碱度，否则就会致病。所以溶液的酸、碱度控制，在人们生产斗争和科学实验中都有着非常重要的作用。那么什么是溶液的酸、碱度？溶液的酸、碱度又怎样衡量、测定和控制呢？它们的基本原理是什么？这一切都与电解质的电离特性有着密切的关系，尤其是受弱电解质在溶液中的矛盾运动所支配。

一、弱电解质的电离平衡及其移动

(一) 电离常数

弱电解质在一定条件下，电离达到动态平衡时，溶液中各组分的浓度之间的关系，与其他化学平衡一样，可根据质量作用定律导出。例如醋酸在溶液中的电离：



达电离平衡时，以 $[\text{HAc}]$ 表示平衡时未电离的 HAc 分子浓度，用克分子浓度（克分子/升或 M ）表示； $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 分别表示平衡时 H^+ 和 Ac^- 离子的浓度，用克离子^①浓度（克离子/升或 M ）表示。当正反应速度和逆反应速度相等时，则有如下的关系：

^① 克离子的概念和克原子、克分子相似，由于电子质量很小，常不加考虑。例如 1 克原子 H 为 1 克，1 克离子 H^+ 也是 1 克。

$$k_1[\text{HAc}] = k_2[\text{H}^+][\text{Ac}^-]$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{k_1}{k_2} = K_i$$

K_i 称为电离平衡常数, 简称电离常数。上式说明了电离生成离子浓度的乘积对未电离分子浓度之比应等于一个常数。

对于不同电解质, 在一定温度下, 实验测得 K_i 值是不同的, 见表 9-4。

表 9-4 一些常用弱电解质的电离常数 (18~25°C)

化 合 物	级 数	电 离 常 数
砷 酸 H_3AsO_4	K_1	5.62×10^{-3}
	K_2	1.70×10^{-7}
	K_3	3.95×10^{-12}
硼 酸 H_3BO_3	K_1	7.3×10^{-10}
醋 酸 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$		1.76×10^{-5}
甲 酸 HCOOH		1.77×10^{-4}
草 酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	K_1	5.90×10^{-2}
	K_2	6.40×10^{-5}
碳 酸 H_2CO_3	K_1	4.30×10^{-7}
	K_2	5.61×10^{-11}
次氯酸 HClO		2.95×10^{-8}
氢氰酸 HCN		4.93×10^{-10}
铬 酸 H_2CrO_4	K_1	1.8×10^{-1}
	K_2	3.2×10^{-7}
氢氟酸 HF		3.53×10^{-4}
亚硝酸 HNO_2		4.6×10^{-4}
磷 酸 H_3PO_4	K_1	7.52×10^{-3}
	K_2	6.23×10^{-8}
	K_3	2.2×10^{-13}
氢硫酸 H_2S	K_1	9.1×10^{-8}
	K_2	1.1×10^{-12}
亚硫酸 H_2SO_3	K_1	1.54×10^{-2}
	K_2	1.02×10^{-7}
氨 水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		1.79×10^{-5}

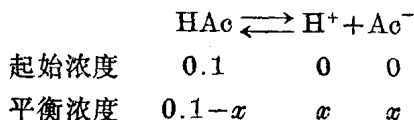
对于同一弱电解质的稀溶液来说，电离常数和一般化学平衡常数一样，不因浓度的改变而改变，却随温度而变化。例如在 20°C 时醋酸的 K_i 是 1.75×10^{-5} ，在 50°C 时为 1.63×10^{-5} ，所以电离常数只是在一定温度时是一个特征值，条件不同，常数不“常”。不过，和化学平衡常数有所不同，温度对 K_i 的影响不大，这是由于大部分的电解质在电离过程中没有显著的热量变化，故在室温范围内，可不考虑温度对 K_i 的影响。

电离常数和电离度都能反映弱电解质的电离程度，但电离度却随浓度改变而变化，而电离常数则基本不变，所以用 K_i 表示酸、碱的强弱更具有其特征性。它们之间可以互相换算。

根据弱酸和弱碱的电离常数及其起始浓度，可以计算平衡时溶液中的 H^+ 和 OH^- 离子以及各种其他离子的浓度。

[例] 求 0.1M HAc 溶液中 H^+ 离子浓度为多少？

设平衡时，已电离的 HAc 克分子浓度为 x ，则：



因此
$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x \cdot x}{0.1 - x} = 1.76 \times 10^{-5}$$

由于 K_i 很小，在溶液中已电离的 HAc 分子很少， x 相对于 0.1 来说，数值很小，则 $0.1 - x$ 可近似地等于 0.1 (但当 $K_i > 10^{-4}$ 或溶液浓度极低时，则 x 不能忽略，否则误差太大)。

于是
$$\frac{x^2}{0.1} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1.76 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-3} \text{M}$$

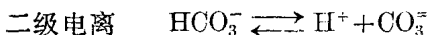
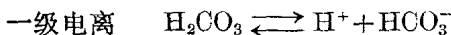
即 $0.1M$ HAc 溶液中 H^+ 离子浓度为 1.33×10^{-3} 克离子/升。

同样方法,可计算出 $0.1M$ 氨水中 $[OH^-]$ 应为:

$$K_t = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{NH_3 \cdot H_2O} = \frac{x^2}{0.1-x} \approx \frac{x^2}{0.1} = 1.79 \times 10^{-5}$$

即 $x = [OH^-] = 1.34 \times 10^{-3} M$

醋酸和氨水是一元弱酸和一元弱碱。此外,还经常碰到在弱电解质的分子中含有几个可以置换的氢原子(或 OH^-)的酸(或碱),称为多元酸(或多元碱)。例如 H_2CO_3 、 H_2S 和 H_2SO_3 是二元酸, H_3PO_4 是三元酸。多元酸不同于一元弱酸,在溶液中的电离是分步进行的。如 H_2CO_3 的电离过程如下:



当达到平衡时,上列两步电离都建立了平衡,每一步电离都有其相应的电离常数,分别以 K_1 和 K_2 表示,在 $25^\circ C$ 时为:

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.3 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.61 \times 10^{-11}$$

很清楚, K_2 比 K_1 要小约 1 万倍,也就是二级电离要比一级电离困难得多。这是因为带两个负电荷的 CO_3^{2-} 离子对 H^+ 离子的吸引,要比带一个负电荷的 HCO_3^- 离子对 H^+ 离子的吸引要强得多;又由于第一步电离出来的 H^+ 离子也会与第二步电离出来的 CO_3^{2-} 离子结合生成 HCO_3^- 离子,又抑制了 HCO_3^- 离子的电离作用。

由此可见,溶液中的 H^+ 离子极大部分是由一级电离产生的,多元酸的强弱主要决定于一级电离常数 K_1 的大小。根

据表 9-4 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 H_3PO_4 、 HAc 的 K_1 值，就可知道它们的酸性依次减弱。

在计算溶液中的 $[\text{H}^+]$ 时，应该是溶液中 H^+ 离子的总浓度。但由于 $K_1 \gg K_2$ ，二级电离所消耗的 $[\text{HCO}_3^-]$ 很少，可近似地认为 $[\text{HCO}_3^-] \approx [\text{H}^+]$ ，故可仅由 K_1 计算而得。至于求 $[\text{CO}_3^{2-}]$ ，则须按 K_2 计算，这时 $[\text{CO}_3^{2-}] \approx K_2$ 。

由于多元酸的电离是分步进行的，所以当它们和碱作用时，往往首先得到的是酸式盐。如生产化肥磷铵，用 H_3PO_4 吸收氨时，首先生成的是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，最后生成 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 。

(二) 电离平衡的移动

“任何静止、任何平衡都只是相对的”。弱电解质的电离平衡和其他的化学平衡一样，也是暂时的、相对的，当外界条件有了改变，电离平衡便发生了移动。一般情况下，温度的变化对电离平衡的移动影响较小。而离子浓度的改变所引起的平衡移动，却具有重要的实际意义。尤其是在溶液中加入与弱电解质具有相同离子后引起平衡的移动，在工农业生产中是经常碰到的。

那么，离子浓度的改变，对平衡移动究竟会发生什么影响呢？

在两只烧杯中分别加入 100 ml 0.1M HAc ，再加两滴甲基橙指示剂，此时溶液显红色，表明 HAc 溶液呈酸性。然后在一只烧杯中，再加入 0.82 克固体 NaAc ，并不断搅拌，发现溶液明显地变为黄色，表明酸性减弱。

为什么在 HAc 中加入 NaAc 后，溶液的酸性会减弱呢？

这是因为 NaAc 是强电解质，在溶液中能全部电离成 Na^+ 和 Ac^- 离子。当它加入到 HAc 中后，在原来的醋酸溶液中，

增加了与电离产物相同的 Ac^- 离子，与溶液中的 H^+ 离子结合生成 HAc 分子，从而使醋酸的电离平衡向生成 HAc 分子的方向移动，直到建立新的动态平衡。在新的平衡情况下，溶液中各离子和分子的浓度与原来平衡时的浓度不同，溶液中 H^+ 离子浓度相应减小，酸性就降低，而 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 却相应地增大。

同样，如果在氨水中加入一些强电解质氯化铵，也可使电离平衡向生成氨水的方向移动，使氨水中的 OH^- 离子浓度降低。

这种在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质，由于平衡移动而使弱电解质的电离度降低的现象，叫做同离子效应。

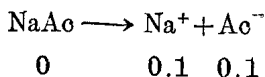
由于同离子效应而使 H^+ 离子浓度降低的程度，可以通过如下计算来说明：

(1) 先计算原来 0.1M HAc 溶液的氢离子浓度。

由前面计算出 0.1M HAc 的 $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-3}$ 克离子/升。

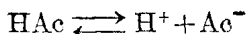
(2) 再计算加入 NaAc 固体后，溶液中氢离子浓度。

由于加入 NaAc 固体的量很少，溶液的体积改变可以忽略不计。在 100 ml 溶液中加入 0.82 克 NaAc (分子量为 82) 后，溶液中的 NaAc 浓度为 0.1M ，它完全电离能产生 0.1 克离子/升的 Na^+ 及 Ac^- 离子：



这 0.1M 的 Ac^- 离子，使 HAc 的电离平衡向生成 HAc 分子方向移动，重新建立了新的平衡。假定此时溶液中已电离的 HAc 分子的浓度为 x ，则 H^+ 离子的浓度也为 x ，可由下式求

得:



新平衡时的浓度 $0.1-x$ x $x+0.1$

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x(x+0.1)}{0.1-x} = 1.76 \times 10^{-5}$$

由于醋酸的 K_a 值很小, 溶液中的 H^+ 离子浓度 x 相对于 0.1 来说是很小的数值, 因而

$$[\text{HAc}] = 0.1 - x \approx 0.1M,$$

$$[\text{Ac}^-] = x + 0.1 \approx 0.1M。$$

故

$$\frac{x(x+0.1)}{0.1-x} \approx \frac{x \cdot 0.1}{0.1} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-5}$$

计算结果表明: 由于同离子效应引起平衡移动的结果, 氢离子浓度由 1.33×10^{-3} 克离子/升降低到 1.76×10^{-5} 克离子/升, 即浓度降低了 75 倍。

同离子效应在生产中有着广泛的应用。例如利用它可以调节溶液的 H^+ 和 OH^- 离子浓度, 创造某些化学反应或生物化学反应所需要的酸、碱性条件, 抑制盐类的水解, 以及改变物质的溶解度, 促使某些离子从溶液中沉淀出来等等。这些将在以后几节中讨论。

二、溶液的酸、碱度和 pH 值

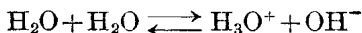
学习了弱电解质的电离平衡及其移动以后, 那么究竟怎样制约和支配电解质溶液的酸、碱度? 为什么溶液的酸、碱度可以用 pH 值来表示? 又为什么用 pH 值既可表示溶液的酸性, 又可表示溶液的碱性呢?

唯物辩证法的宇宙观认为“……而每一事物的运动都和

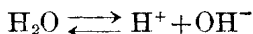
它的周围其他事物互相联系着和互相影响着”。既然物质的酸、碱性通常是在其水溶液中表现出来，所以它既由电解质本身的特性所决定，也和电解质周围的其他事物——水这个弱电解质的电离平衡有着密切关系。为此，我们从水的电离平衡着手，来认识电解质溶液的酸、碱性，然后在这基础上再讨论水溶液的 pH 值含义，以及 pH 值的测定方法。

(一) 水的离子积常数

纯水在一般情况下，几乎是不导电的，如用精密仪器测定，发现它还是具有微弱的导电能力，这就说明水是一种极弱的电解质，存在着下列的电离平衡：



一般简写为：



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

在 22°C 时，测得纯水中的 H^+ 和 OH^- 离子的浓度都是 10^{-7} 克离子/升，这就是说一升水中仅有 10^{-7} 克分子的水电离，这个数值与电离前一升水中具有 55.5 克分子①水的数值相比是极小的。因此，电离前后水的克分子浓度可以认为几乎不变，看作是个常数。于是可将上式中 $[\text{H}_2\text{O}]$ 与 K_i 合并成另一个新的常数 K_w ，并改写为：

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_i[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

K_w 称为水的离子积常数。它表明在一定温度下，纯水（或稀的水溶液）中 H^+ 和 OH^- 离子浓度的乘积是一个常数。如果将纯水的 H^+ 和 OH^- 离子浓度代入上式，即可算出 K_w 。

① 一升水重 1000 克，水的克分子量为 18 克，所以一升水中具有 $\frac{1000}{18} =$

55.5 克分子，纯水的浓度为 55.5 克分子/升。

的值:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

由实验求得,在不同温度时,水的离子积常数如表 9-5 所示。

表 9-5 不同温度时水的离子积常数

温度 (°C)	K_w	温度 (°C)	K_w
0	1.3×10^{-15}	25	1.27×10^{-14}
18	7.4×10^{-15}	50	5.6×10^{-14}
22	1.00×10^{-14}	100	7.4×10^{-13}

K_w 的值和其他弱电解质电离常数一样,随着温度而改变,但由于水电离时吸收的热量较多,因此温度对 K_w 的影响较大。为简便起见,在常温时,一般就以 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 的值进行计算。

K_w 的值不因浓度而变化,它体现了水溶液中 H^+ 和 OH^- 离子浓度这对矛盾的内在联系。不管溶液为中性、酸性还是碱性,在一定温度下, H^+ 和 OH^- 离子的浓度的乘积始终等于水的离子积 K_w , 也就是说 K_w 制约着溶液中 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的相对变化。

例如,在纯水或中性溶液中,不是没有 H^+ 和 OH^- 离子,而却是两者共处于一个统一体中,互相依存,互相制约,只不过浓度相等而已,即 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ 克离子/升。当外界条件发生变化,如在纯水中加入酸,溶液中 $[\text{H}^+]$ 增加,使水的电离平衡向生成水的方向移动,从而抑制了水的电离,结果溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 就相应降低,一直到 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ 时,又重新建立了平衡。这时溶液中的 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, H^+ 离子成为矛盾的主要方面,取得了支配地位,而使溶液显示酸性。如果加入盐酸后,溶液浓度成为 $0.1M$ 时,根据 K_w 即可算出相

应的 $[\text{OH}^-]$ ，由于盐酸电离产生的 $[\text{H}^+] = 0.1M$ ，远较水电离生成的 H^+ 离子为多，故后者可以忽略不计，溶液中的 $[\text{H}^+]$ 就认为等于盐酸电离出来的 H^+ 离子，则 $[\text{OH}^-]$ 为：

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13} \text{ 克离子/升}$$

相反，当在水中加入碱时，由它电离生成的 OH^- 离子在溶液中成为矛盾的主要方面，取得了支配地位， H^+ 离子浓度相应减少，使溶液呈现碱性。

这就说明了，凡是在水溶液中，不论是酸性、中性还是碱性， H^+ 和 OH^- 离子都同时存在，只不过相对浓度有所不同。根据 K_w 的数值，知道了其中一种的离子浓度，就可算得另一种离子的浓度，而且可以统一用 $[\text{H}^+]$ （或 $[\text{OH}^-]$ ）来表示溶液的酸、碱性。

在常温下，酸性溶液中

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ 克离子/升}$$

中性溶液中

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ 克离子/升}$$

碱性溶液中

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ 克离子/升}$$

而 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ 克离子/升，则是量转化为质的关节点。

(二) 溶液的 pH 值

溶液的酸、碱度，可以用 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 来表示。但我们常常碰到某些溶液的酸度或碱度是很小的，如土壤、微生物生长的培养基、血液以及有些化学反应的溶液，它们的 H^+ 离子浓度只有10的负几次方，例如 $0.1M \text{HAc}$ 溶液中 $[\text{H}^+] = 1.33 \times 10^{-3}$ 克离子/升，血液中的 $[\text{H}^+] = 3.98 \times 10^{-8}$ 克离子/升，这时用 $[\text{H}^+]$ 表示或比较溶液的酸、碱度显然是不方便的，而

且对于极稀的溶液中离子的浓度只需要知道它的数量级,即它的方次数就可以了。为此,通常采用 $[H^+]$ 的负对数来表示溶液的酸、碱度,这就是 pH 值。

$$pH = -\log [H^+]$$

[例 1] 0.1M HAc 溶液的 $[H^+] = 1.33 \times 10^{-3}$ 克离子/升, 其 pH 值是:

$$\begin{aligned} pH &= -\log (1.33 \times 10^{-3}) \\ &= -\log 1.33 - \log 10^{-3} \\ &= -0.12 + 3 = 2.88 \end{aligned}$$

[例 2] 0.1M 氨水的 $[OH^-] = 1.34 \times 10^{-3}$ 克离子/升

其 $[H^+] = \frac{10^{-14}}{1.34 \times 10^{-3}} = 7.46 \times 10^{-12}$ 克离子/升

则

$$\begin{aligned} pH &= -\log (7.46 \times 10^{-12}) \\ &= -\log 7.46 - \log 10^{-12} \\ &= -0.87 + 12 = 11.13 \end{aligned}$$

[例 3] 纯水的 $[H^+] = 10^{-7}$ 克离子/升, 则

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

由此可见,在酸性溶液中 $pH < 7$; pH 值越小,酸性越强。

中性溶液中 $pH = 7$;

碱性溶液中 $pH > 7$; pH 值越大,碱性越强。

关于 pH 值、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 和溶液酸、碱性的关系可用图 9-4 表示。

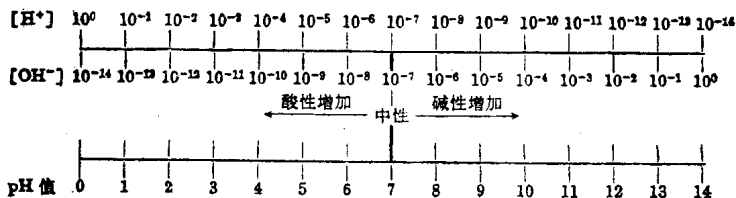


图 9-4 pH 值、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 和溶液的酸、碱性

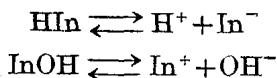
溶液的酸、碱性也可以用 $[\text{OH}^-]$ 表示,同样 $[\text{OH}^-]$ 的负对数可用 pOH 表示。因为 $[\text{H}^+][\text{OH}^-]=10^{-14}$,所以 $\text{pH}+\text{pOH}=14$ 。

用 pH 值表示溶液酸、碱性的范围,通常是在 $0\sim 14$ 之间。当 $\text{pH}<0$,即 $[\text{H}^+]>1$ 克离子/升,和 $\text{pH}>14$,即 $[\text{OH}^-]>1$ 克离子/升时,则仍然用 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 来表示。例如 10M HCl 就不用 $\text{pH}=-1$ 表示, 10M NaOH 也不用 $\text{pH}=15$ 来表示。

(三) pH 值的测定和指示剂

在工农业生产和科学实验中,常需要测定和控制溶液的 pH 值。测定溶液 pH 值的方法很多,精确的可用 pH 计,近似的常用酸、碱指示剂或 pH 试纸。

酸、碱指示剂是能在不同 pH 范围内的溶液中显示不同颜色的一类物质。最常用的有酚酞、石蕊、甲基橙和甲基红等。它们大都是一种有机弱酸(以 HIn 表示)或有机弱碱(以 InOH 表示),在溶液中其分子和离子具有不同的颜色,在水溶液中存在下列的电离平衡关系:



当酸、碱指示剂遇到不同 pH 值的溶液时,在 H^+ 和 OH^- 离子的作用下,使平衡发生移动,溶液中离子和分子的数量比例(In^-/HIn)发生了变化,当数量的变化达到某一范围时,指示剂在溶液中就呈现出不同的颜色。

例如酚酞,它是一种很弱的有机酸, $K_a=10^{-9}$ 。在酸性溶液中,主要以无色的酚酞分子 HIn 存在,红色的阴离子 In^- 很少,这时溶液为无色。若逐渐加入 OH^- 离子,平衡就向生成红色离子 In^- 的方向移动。当溶液的 pH 值为8时,阴离

子的数量增加到可以目测的数量(一般来说,当一种颜色相当于另一种颜色的 $\frac{1}{10}$ 浓度时,即 $\frac{In^-}{HIn} = \frac{1}{10}$, 才能看到这种颜色的存在), 溶液就开始呈现出粉红色; 随着 OH^- 离子浓度的增加, 红色逐渐变深, 在 $pH=8\sim 10$ 之间, 就可以看到颜色的变化; 当 $pH>10$ 后, 无色酚酞分子已大部分离解为红色阴离子 ($\frac{In^-}{HIn} > \frac{10}{1}$), 所以溶液的红色也就不再变深。这种 pH 值在 $8\sim 10$ 之间, 使酚酞指示剂变色的范围, 称为酚酞的变色范围。

不同指示剂的变色范围不同, 表 9-6 为几种常用酸、碱指示剂的变色范围。

表 9-6 常用酸、碱指示剂的变色范围

指示剂	pH 变色范围		
甲基橙	<3.1 红色	3.1~4.4 橙色	>4.4 黄色
甲基红	<4.4 红色	4.4~6.2 橙色	>6.2 黄色
石蕊	<5.0 红色	5.0~8.0 紫色	>8.0 蓝色
酚酞	<8.0 无色	8.0~10.0 粉红色	>10.0 玫瑰色

如果在某一溶液中加入二滴酚酞, 溶液呈现无色, 只说明该溶液的 $pH<8$; 若再在此溶液中加入二滴甲基红, 溶液呈现黄色, 这就说明了溶液的 pH 在 $6.2\sim 8$ 之间。所以单用一种指示剂只能测得某一范围的 pH 值, 不易测得较具体的 pH 值。假如使用两种或两种以上的指示剂配制而成的混合指示剂, 则在不同 pH 值的溶液中, 会显示不同的颜色, 从而指示出不同的 pH 值。例如用麝香草酚蓝、甲基红、溴麝香草酚蓝、酚酞等几种指示剂配制而成的混合指示剂, 可测定不同酸、碱性土壤的 pH 值(见表 9-7)。

表 9-7 土壤分析用混合指示剂的变色范围

pH	4	5	6	7	8	9	10
颜色	红	橙	黄	黄绿	青绿	蓝	紫

在实际使用中,为简便起见,常采用 pH 试纸(滤纸浸入混合剂中经凉干而制成)测定溶液的 pH 值,当试纸沾到不同 pH 值的溶液时,就会显出不同的颜色,将它与标准色板比较,就可测得溶液的 pH 值。市售的 pH 试纸分广泛 pH 试纸和精密 pH 试纸两种。广泛 pH 试纸测定的 pH 范围从 1~14,在比色板上有 14 个 pH 数值,每个 pH 值显示出一定的颜色。精密试纸测定的范围比较狭而精确,我们可根据所测 pH 值的范围选用不同的规格。

(四)pH 值的控制——缓冲溶液

生产上经常应用缓冲溶液来控制 and 稳定溶液在一定的 pH 值范围内。例如电镀厂控制某种镀锌溶液的 pH 值在 5.8~6.4 时,常采用 HAc 和 NaAc 组成的缓冲溶液来抵御外来酸、碱或稀释的情况下所引起 pH 值的变化。5406 菌肥生产常采用 K_2HPO_4 和 KH_2PO_4 作为缓冲溶液。什么是缓冲溶液?为什么它能抵御外来酸或碱的影响,而能维持一定的 pH 值?

1. 缓冲溶液

取五只 100 ml 的烧杯,在甲、乙、丙三只烧杯中分别加入含有 HAc 和 NaAc 各为 0.1M 浓度的混合液 90 ml;在丁、戊两只烧杯中各加入 90 ml 蒸馏水。分别用广泛 pH 试纸测定五只烧杯中溶液的 pH 值,这时 HAc 和 NaAc 溶液的 pH 值近于 5,蒸馏水的 pH 值近于 7。

然后，在甲、丁两只烧杯中各加入 0.01M HCl 溶液 10 ml ，这时测得丁烧杯溶液的 pH 降低到 3，而甲烧杯的溶液仍近于 5。在乙、戊两烧杯中各加入 0.01M NaOH 溶液 10 ml ，这时在戊烧杯中的溶液 pH 上升到 11，而乙烧杯的溶液仍近于 5。在丙烧杯中加入 10 ml 蒸馏水， pH 也仍近于 5。实验结果归纳如下：

表 9-8 缓冲溶液与纯水中加酸、碱后的 pH 变化

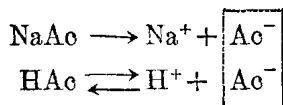
	甲	乙	丙	丁	戊
烧杯内物质 (90 ml)	HAc+NaAc	HAc+NaAc	HAc+NaAc	H_2O	H_2O
pH 值	近于 5	近于 5	近于 5	7	7
加酸、碱或水 (10 ml)	HCl	NaOH	H_2O	HCl	NaOH
pH 值	近于 5	近于 5	近于 5	3	11

实验证明：在纯水中加入少量的酸或碱，溶液的 pH 便发生急剧的变化；而在 HAc-NaAc 溶液中加入少量酸、碱或加水稀释时，溶液的 pH 值却几乎不变。这就说明了 HAc-NaAc 溶液具有抵御外来少量酸、碱或稀释的影响，而使溶液 pH 值比较稳定的作用，这种作用叫做缓冲作用。象这种具有缓冲作用的溶液叫做缓冲溶液。

2. 缓冲作用的内在根据

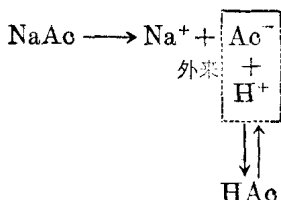
“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”现在就从 HAc-NaAc 缓冲溶液的内部矛盾运动，来分析具有缓冲作用的内在根据。

在含有 HAc 和 NaAc 的溶液中，存在着下列的电离关系：

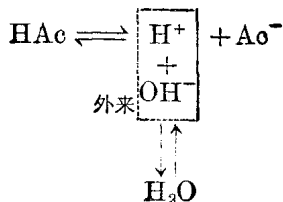


NaAc 全部电离生成 Na^+ 和 Ac^- 离子, 由于 Ac^- 的同离子效应, 使 HAc 的电离平衡向生成 HAc 的分子方向移动, 抑制了 HAc 的电离, $[\text{H}^+]$ 降低, 而在这溶液中相对地就存在着大量的 HAc 分子和 Ac^- 离子, 这就决定了缓冲溶液具有缓冲作用的关键, 是一事物不同于他事物的特殊本质。

当在此溶液中加入少量强酸时, 增多的 H^+ 离子就会和溶液中大量的 Ac^- 离子结合生成难电离的 HAc 分子, 平衡就向生成 HAc 分子方向移动, 使溶液中的 $[\text{HAc}]$ 增多, $[\text{Ac}^-]$ 减少, 而 $[\text{H}^+]$ 却很少改变。



如加入少量强碱时, 则增多的 OH^- 离子就会和溶液中的 H^+ 离子结合生成更难电离的 H_2O 分子, 使 $[\text{H}^+]$ 减少, 但由于溶液中存在着大量的 HAc 分子, 它又部分电离为 H^+ 和 Ac^- 离子, 补充了 H^+ 离子。反应的结果, $[\text{HAc}]$ 减少, $[\text{Ac}^-]$ 增多, 而 $[\text{H}^+]$ 几乎维持不变。

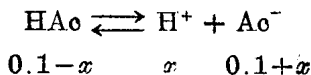


至于加水稀释时，虽然会减少 $[H^+]$ ，但另一方面却增加了HAc的电离度。由于NaAc浓度降低，削弱了 Ac^- 的同离子效应的作用，而促使电离度相对地增加，从而又增加了 $[H^+]$ ，因此缓冲溶液的 $[H^+]$ 也几乎不变。

对于上述实验中，溶液pH值的变化情况，还可通过下面的计算定量地阐明缓冲溶液具有的缓冲能力。

(1) 首先计算未加入酸、碱和水以前的pH值：

在各为 $0.1M$ HAc-NaAc的溶液中，存在着下列的平衡关系，假定平衡时已电离的[HAc]为 x ，则各物质的浓度为：



由于NaAc同离子效应的影响，电离的HAc分子很少，即 x 很小，而相对地存在着大量的HAc分子和 Ac^- 离子，因此溶液中

$$[\text{HAc}] = (0.1-x)M \approx 0.1M = \text{酸的浓度}$$

$$[\text{Ac}^-] = (0.1+x)M \approx 0.1M = \text{盐的浓度}$$

由于
$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{HAc}}$$

因此
$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.1}$$

$$= 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 5 - \log 1.76 = 4.75$$

(2) 然后计算甲、丁烧杯中溶液的pH值：

(甲) 在90ml各为 $0.1M$ HAc-NaAc溶液中，加入 $0.01M$ 10ml HCl后，体积可认为是100ml，达平衡时溶液中各物质的浓度为：

[HAc]：原有缓冲溶液中[HAc]为 $0.1M$ ，加入HCl后，

该 $[\text{HAc}]$ 被稀释为 $0.1 \times \frac{90}{100} M$, 但却又增加了 H^+ 和 Ac^- 离子结合而新生成的 $[\text{HAc}] = 0.01 \times \frac{10}{100} M$, 因此

$$[\text{HAc}] = 0.1 \times \frac{90}{100} + 0.01 \times \frac{10}{100} = 0.091 M$$

$[\text{Ac}^-]$: 同样, 原有的 $[\text{Ac}^-]$ 为 $0.1 M$, 由于 HCl 的加入, $[\text{Ac}^-]$ 被稀释了 $\frac{90}{100}$ 倍, 不同的是减少了与 H^+ 离子结合的 $[\text{Ac}^-]$, 即 $0.01 \times \frac{10}{100} M$, 因此

$$[\text{Ac}^-] = 0.1 \times \frac{90}{100} - 0.01 \times \frac{10}{100} = 0.089 M$$

所以加入 HCl 后, 缓冲溶液中的 $[\text{H}^+]$ 为:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.091}{0.089}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5} M$$

$$\text{pH} = 5 - 0.26 = 4.74$$

(丁) 在 90 ml 水中, 加入 $10 \text{ ml } 0.01 M \text{ HCl}$ 后, 总体积也认为是 100 ml , HCl 的浓度稀释了 $\frac{10}{100}$ 倍, 溶液中 $[\text{H}^+]$ 为:

$$[\text{H}^+] = 0.01 \times \frac{10}{100} = 0.001 = 10^{-3} M$$

$$\text{pH} = 3$$

从以上计算结果可知, 在缓冲溶液中加入少量酸时, 其 pH 值无显著的变化; 而纯水没有缓冲能力, 加入少量酸后, 溶液的 pH 值从 7 下降到 3。同理通过类似计算, 在缓冲溶液中加入少量碱时, pH 值也几乎不变。

至于在 90 ml HAc-NaAc 溶液中, 加 10 ml 水稀释后, 由

于 $[\text{HAc}]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 降低的倍数相等, $\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$ 的比值不变, 达到平衡时各离子的浓度为:

$$[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-] = 0.1 \times \frac{90}{100} = 0.09M$$

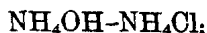
$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.76 \times 10^{-5}M$$

$$\text{pH} = 4.75$$

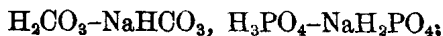
以上讨论了醋酸及其盐的混合溶液之所以具有缓冲作用, 是由于抗酸 (Ac^-) 和抗碱 (HAc) 的一对物质 (称为缓冲对) 的大量存在。由此推知, 当缓冲对中任一物质被外来的酸、碱部分作用或几乎全部耗尽时, 缓冲能力就会逐渐降低, 甚至消失, 溶液的 pH 值也将发生显著的变化。所以说, 缓冲溶液的缓冲能力不是无限的, 我们在使用时, 不可以加入大量的酸或碱。一般来说, 组成缓冲溶液的物质浓度适当大些, 缓冲能力就高些; 当然也不宜过大, 太大会造成不必要的浪费, 且会引入杂质离子, 一般以 $0.1 \sim 1M$ 为宜。

根据弱酸及其盐 ($\text{HAc}-\text{NaAc}$) 的缓冲溶液具有缓冲作用的原理, 可以推知下列几类物质也都可以组成缓冲溶液:

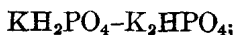
弱碱及其盐: 如



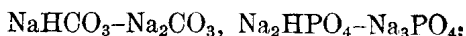
多元酸及其酸式盐: 如



两种酸式盐: 如

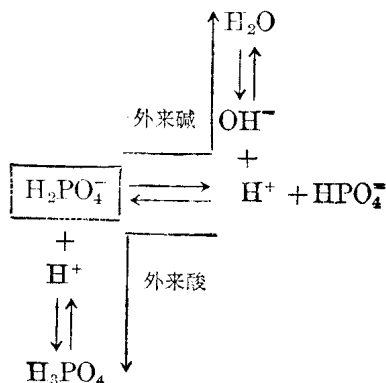


酸式盐和正盐: 如



此外, 某些多元酸盐如 KH_2PO_4 等单独存在时就有缓冲

能力，因为在溶液中存在着大量的 H_2PO_4^- 离子，它本身就既能抗酸也能抗碱。当外来酸或碱时，就发生着如下的矛盾运动：



当外来 OH^- 离子时， H_2PO_4^- 离子的电离平衡就会向右移动，以补充由于与 OH^- 离子作用而消耗的 H^+ 离子；当外来 H^+ 离子时，就会与 H_2PO_4^- 离子结合生成 H_3PO_4 ，并且也能使上述平衡向左移动，所以溶液的 pH 值均不发生显著的变化。

有些有机物，如蛋白质分子中，同时具有抗酸的氨基和抗碱的羧基的基团，其水溶液也具有缓冲作用，故用蛋白胨作培养基时，就不需要另加缓冲溶液。

当然，由不同缓冲对所组成的缓冲溶液，因其相应的弱酸（或弱碱）在溶液中矛盾运动的特殊性（ K_a 值不同），它们的 pH 值是不同的；对于同一缓冲对组成的缓冲溶液来说，酸（或碱）及其盐的浓度比值不同时，pH 值也会不同。所以我们在实际工作中应根据具体要求选择适当的缓冲对，选择适当的浓度来配制缓冲溶液。常用的缓冲溶液的 pH 范围和配

制方法,都可以从有关的化学手册中查得。

当我们了解了缓冲溶液具有缓冲作用的原理后,就不难理解在日常生活和生产实践中接触到的一些现象,实际上都是某些缓冲体系在起作用。例如土壤溶液中由于含有 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 、腐殖酸和其他有机酸及其盐、植物残体的蛋白质氨基酸等组成较复杂的缓冲体系,当施入碱性或酸性肥料后,土壤的 pH 值不会发生显著的变化,从而保证了植物的生长。又如人体的血液就是 pH 值维持在 7.4 左右的缓冲溶液,尽管吃进的食物中含有酸或碱,体内的代谢作用又会不断产生酸性物质,但依靠血液中主要由 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 所组成的缓冲溶液,可使 $[\text{H}^+]$ 能维持在正常范围内。如果水与电解质的平衡失调, pH 高于或低于 7.4 时,人体就会发生病变。除此之外,人们也经常能动地应用缓冲溶液于工农业生产中,象涤棉织物的漂白,就是用含 HAc-NaAc 的缓冲溶液以控制漂白液的 pH 值;用缓冲溶液控制溶液的 pH 值,以保证有关反应的进行;在分析化学中分离或鉴定某些离子等等,这些就不详细讨论了。

习 题

1. 电离常数表示什么意义?改变溶液的浓度和温度,弱电解质的电离常数是否变化?
2. 何谓多元酸?多元酸在溶液中的电离特点怎样?水溶液中的 $[\text{H}^+]$ 主要取决于哪一级电离?为什么第二、第三级电离常数比第一级电离常数小得多?如在某生产中需要较浓的酸根离子时,应使用多元酸溶液还是多元酸盐的溶液?
3. 什么叫做同离子效应?在氨水中加入 NH_4Cl 或 NaOH 将会发生什么变化?
4. 何谓水的离子积常数?水中加入少量的酸或碱后,水的离子积常数

有否变化?

5. $0.2M$ NaOH 和 $0.2M$ 氨水的溶液中 $[OH^-]$ 和 $[H^+]$ 各为多少?
6. 什么叫做 pH 值? 将下列 $[H^+]$ 换算成 pH 值, pH 值换算成 $[H^+]$:
 $[H^+]$ (1) 2.4×10^{-2} (2) 5×10^{-6} (3) 8×10^{-10}
pH 值 (4) 3.24 (5) 7.52 (6) 10.25
7. 酸、碱指示剂能测定 pH 值的原理是什么?何谓指示剂的变色范围?如某溶液的 $pH=6$, 分别滴入 (1) 甲基橙 (2) 甲基红 (3) 石蕊 (4) 酚酞, 问溶液各显示什么颜色?
8. 什么叫做缓冲溶液? 组成缓冲溶液需具备什么条件? 下列溶液是否具有缓冲作用? 为什么?
(1) 各为 $0.1M$ 的 H_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的溶液;
(2) 各为 $1M$ 的 HCl 和 NH_4Cl 溶液;
(3) 一升水中加入 $0.1M$ 的 HAc 和 $0.1M$ $NaAc$ 各一滴。
9. $NH_3 \cdot H_2O-NH_4Cl$ 的缓冲溶液是如何起缓冲作用的? 在含有氨水和 NH_4Cl 各为 $0.1M$ 的缓冲溶液, 其 pH 值为多少? 在一升缓冲溶液中加入 $0.1M$ NaOH 10 毫升, 问溶液的 pH 值为多少? 如果在一升水中加入 10 毫升 $0.1M$ NaOH 时, 溶液的 pH 值是多少?

第三节 中和与水解

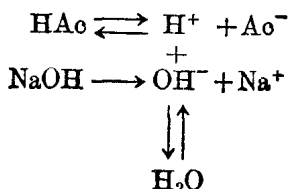
前面我们讨论了强酸、强碱和盐等强电解质的电离过程, 以及弱酸、弱碱和水等弱电解质的电离平衡及其移动。当它们共存在一起时, 这种互相联系、互相斗争、互相制约的平衡及其转化的矛盾运动, 在本节的酸、碱中和与盐类水解中还将进一步讨论。中和与水解的理论在工农业生产中应用很广。它对我们了解土壤和化肥的某些性质, 如何改良土壤、合理使用化肥方面都有一定的作用; 在工业上则用它来分析、提纯和制备有关的产品。

一、中和反应与物质的酸、碱性

酸和碱作用生成盐和水的反应，称为中和反应。由于酸在水溶液中能电离出 H^+ 离子，碱在水溶液中能电离出 OH^- 离子，因此酸碱中和反应的实质就是酸中的 H^+ 离子和碱中的 OH^- 离子结合而成难电离 H_2O 分子的反应。

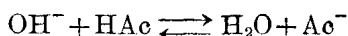
我们已经知道，酸和碱有强弱之分，同样浓度的强酸和弱酸的溶液中，氢离子浓度相差很大。但是，如果我们用体积相同(如 20 ml)、当量浓度相等的强酸(如 0.1N HCl)和弱酸(0.1N HAc)进行中和反应时，却发现它们所需要强碱(如 0.1N NaOH)的量是相等的(均为 20 ml)，完全符合当量定律的规律。

这是因为在没有滴入 NaOH 之前的醋酸溶液中，存在着醋酸的电离平衡，当逐滴加入 NaOH 时，加入的 OH^- 离子和 H^+ 离子结合生成 H_2O 分子，因而就破坏了在原有条件下醋酸的电离平衡：



这种“个别运动趋向于平衡，而整体运动又破坏个别的平衡。”就使 HAc 分子不断电离， H^+ 离子不断放出，直到 HAc 分子电离出的 H^+ 离子全部被中和时为止。所以醋酸和盐酸，虽然一个是弱酸、一个是强酸，但只要它们的体积和当量浓度相同，两者能给出的 H^+ 离子数目是一样多，中和所需要的强碱量(克当量数)总是相等的。不过，它们和强碱的具体中和过

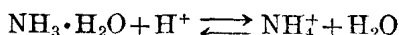
程有所不同,对于强碱(NaOH)和弱酸(HAc)的中和反应,用下列离子反应方程式①表示:



而强碱(NaOH)和强酸(HCl)的中和反应,就用下列离子反应式表示:



同理,用强酸中和碱时,不论强碱或弱碱,只要它们的克当量数相等,中和所需要强酸的克当量数也是相等的。例如测定化肥氨水的浓度时,就是利用盐酸和氨水的中和反应来进行定量分析的。盐酸中 H^+ 离子的加入不断打破原来氨水的电离平衡,一直到其电离出的 OH^- 离子全部中和为止。其离子反应式可写成:



至于弱酸、弱碱的中和反应,虽然它们也是等当量作用,但是由于反应物都是弱电解质,在水溶液中不能完全电离,故这种中和反应进行得较差,一般不用来中和滴定的。在分析化学上,利用中和反应定量地测定酸和碱的浓度,叫做中和滴定法。

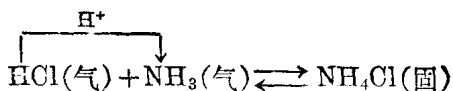
毛主席教导我们:“客观现实世界的变化运动永远没有完结,人们在实践中对于真理的认识也就永远没有完结。”随着人们对酸、碱认识的逐渐深入,发现某些酸、碱之间的反应不

- ① 电解质在溶液中的反应是离子间的反应,用离子反应式表示既简明又更能反映出这类反应的特殊性。书写时,弱电解质或难溶物质,由于以未电离的分子或未溶解的固体存在,故保留为分子的形式,易溶的强电解质写成离子的形式。如 NaOH 和 HAc 的反应为:



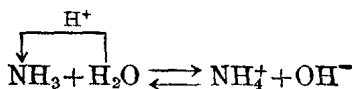
然后消去未参加反应的物质(方程式两边相同的 Na^+ 离子),即得离子反应方程式。

仅在水溶液中可以进行，就是在气态或在液态的非水溶剂中也能进行。如氯化氢和氨在甲苯中的反应，虽然它们并不产生 H^+ 和 OH^- 离子，但也能象在水溶液中一样进行酸碱中和反应而生成 NH_4Cl 。

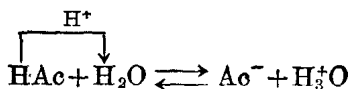


显然，用电离观点就不能解释了，于是人们就提出了酸碱质子理论：凡能夺取质子的物质都称为碱；能放出质子的物质都称为酸。在上述这个反应中， HCl 分子能放出质子，它是酸； NH_3 分子能夺取质子，它是碱。因此， HCl 和 NH_3 分子的中和反应实质上是争夺质子的过程。

根据酸碱质子理论，某些物质(如 HCO_3^- 、 H_2O 等)在不同条件下，可以放出质子作为酸，也可夺取质子作为碱。例如， NH_3 溶于水时，水表现为酸：



而当 HAc 溶于水时，水就表现为碱：



由此可见，在不同条件下，某物质所呈现酸性或碱性不是固定不变的，而应该是在争夺质子的化学反应中表现出来。

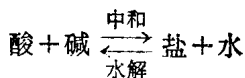
酸碱质子理论的建立，标志着人们通过实践，对酸和碱的含义的认识进一步扩大和深化了。但这并不意味着对酸、碱认识的结束，近代又提出了概括酸、碱范围更广的“软硬酸碱理论”，在这里我们就不再介绍了。

二、盐类的水解

克当量数相等的酸和碱中和可以生成盐。那末,盐的水溶液是否都是中性的呢?当用广泛 pH 试纸检验 $0.1M$ 的 NaCl 、 NH_4Cl 、 Na_2CO_3 、 NH_4Ac 等水溶液的 pH 值时,发现 NaCl 溶液 $\text{pH}=7$,呈中性;而 NH_4Cl 溶液 $\text{pH}<7$,呈酸性; Na_2CO_3 溶液 $\text{pH}>7$,呈碱性; NH_4Ac 溶液的 pH 虽然等于 7,但有氨和醋酸的气味,这使我们感到似乎有点奇怪,为什么盐的水溶液并不都是中性?

如果我们不是孤立地去看问题,而是从事物的内部,从一事物对他事物的关系去研究事物的发展,即从盐的组成以及和盐发生关系的水去分析,便可发现上述盐中除 NaCl 外,它们有一个共同的特点,就是都由弱酸的阴离子(如 Ac^- 、 CO_3^{2-})或由弱碱的阳离子(如 NH_4^+)组成的。当它们溶于水时,电离出来的离子(如 Ac^- 、 CO_3^{2-} 或 NH_4^+ 等)和水电离生成的 H^+ 或 OH^- 相互作用形成难电离的弱电解质——弱酸或弱碱,使水的电离平衡发生移动,从而改变了溶液中 H^+ 和 OH^- 离子的相对浓度,溶液就显示酸性或碱性。

这种盐的离子与水电离出来的 H^+ 离子和 OH^- 离子作用,生成弱电解质的反应,叫做盐的水解。盐的水解反应是酸碱中和的逆反应。



由于形成盐的酸和碱的强弱不同,因此不同类型盐的水解也各有差异,溶液的酸、碱性也各不相同。

(一)强酸弱碱盐的水解

以 NH_4Cl 水溶液为例。 NH_4Cl 在水溶液中完全电离成

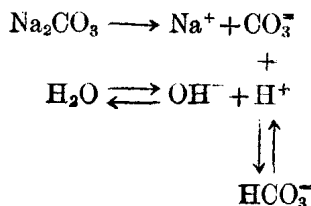
这个反应反映了强酸弱碱盐的水解与强酸弱碱中和的对立统一关系。由于 H_2O 比 $NH_3 \cdot H_2O$ 更难电离，所以中和反应的进行较为有利，是矛盾的主要方面；而它的对立面——铵盐的水解就受到抑制，水解程度不大。在 $25^\circ C$ 时， $0.1M NH_4Cl$ 溶液中仅有 0.01% 的分子发生了水解，相当于每一万个分子中只有一个分子水解。

由于强酸弱碱盐水解后会使溶液显酸性，所以长期使用 NH_4Cl 、 $(NH_4)_2SO_4$ 肥料，除了会产生生理酸性外，水解作用也会使土壤的酸性增加，故使用一段时期后，就需施加一定量的石灰去中和。

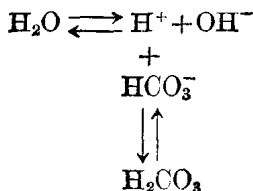
(二) 弱酸强碱盐的水解

这类盐的水解情况，与强酸弱碱盐相似。现以 Na_2CO_3 的水解为例说明之。

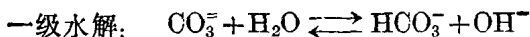
Na_2CO_3 和 H_2O 能电离产生四种离子： Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 和 OH^- 离子，它们相互碰撞时， CO_3^{2-} 和 H^+ 离子结合生成较难进一步电离的 HCO_3^- 离子，溶液中的 $[H^+]$ 减少，水的电离平衡向离子化方向移动， $[OH^-]$ 就相对地增加， Na_2CO_3 溶液就显示碱性，整个反应可表示如下：



由于 Na_2CO_3 是二元酸的盐，水解产生的 HCO_3^- 离子遇到溶液中的 H^+ 离子，还能进一步结合成难电离的弱酸，进行二级水解：



其水解离子方程式为:



Na_2CO_3 的水解同样说明了弱酸强碱盐的水解与强碱弱酸中和的对立统一关系。由于 H_2O 比 HCO_3^- 离子难电离(当然比 H_2CO_3 更难电离), 所以矛盾的主要方面还是以中和反应为主, 水解程度也是不大的。

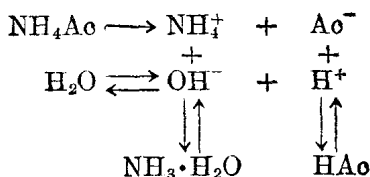
与上述强酸弱碱盐类似, 在组成弱酸强碱的盐中, 弱酸的电离常数越小, 盐的水解程度越大, 溶液的碱性越强。由于 H_2CO_3 的一级电离常数 ($K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$) 比二级电离常数 ($K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$) 大得多, 所以 Na_2CO_3 溶液水解主要是一级水解, 二级水解可以忽略不计。其他多元弱酸盐如 Na_2S 、 Na_3PO_4 等的水解, 也都以一级水解为主。溶液的碱性主要取决于一级水解。

Na_2CO_3 水解会使溶液显示碱性, 在日常生活中用它来去除油污, 但另一方面有些盐碱地因含有 Na_2CO_3 而使土壤显示强碱性, 却不利于农作物的生长。农村中常用的草木灰肥料, 其钾素主要以 K_2CO_3 形态存在, 水解会产生碱, 故它不能与铵态氮肥、人粪尿、厩肥、堆肥混合储放, 也不应该用草木灰垫猪牛栏, 以免产生挥发性氨而降低肥效。

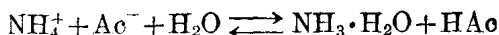
(三) 弱酸弱碱盐的水解

以 NH_4Ac 为例说明之。当它溶于水时, NH_4^+ 和 Ac^- 离

子都能分别和水中的 H^+ 、 OH^- 离子作用生成两种弱电解质氨水 $NH_3 \cdot H_2O$ 和醋酸 HAc , 整个反应用下式表示:



其水解离子方程式为:



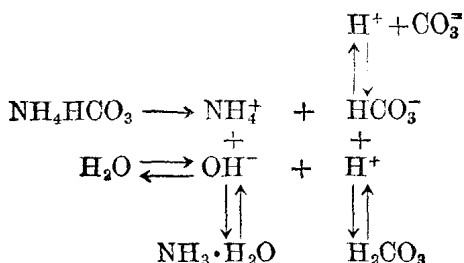
这时, 溶液中同时存在着氨水、醋酸和水的电离平衡。溶液的酸、碱性取决于 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HAc 的相对强弱。由于 $25^\circ C$ 时, $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HAc 的电离常数都近于 1.8×10^{-5} , 所以水解后, H^+ 和 OH^- 的离子浓度基本相等, 使溶液呈中性。如果弱碱的电离常数大于弱酸(如 NH_4CN), 则溶液中的 $[OH^-] > [H^+]$, 溶液呈碱性; 相反, 如果弱酸的电离常数大于弱碱(如甲酸铵), 则溶液中的 $[H^+] > [OH^-]$, 溶液就呈酸性。

由于弱酸弱碱盐水解生成的两种产物都是弱电解质, 因此比起强酸弱碱盐和弱酸强碱盐的水解反应来说, 水解程度要大得多, 但它们与水相比, 一般情况下, 毕竟水更难电离, 故在中和与水解反应这一对矛盾中, 矛盾的主要方面仍以中和为主。

关于多元酸和弱碱生成的盐, 如 NH_4HCO_3 的水解就更复杂了。

NH_4HCO_3 和 H_2O 也能电离出四种离子: NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 H^+ 和 OH^- , 它们相互碰撞时, HCO_3^- 和 H^+ 离子结合生成 H_2CO_3 , NH_4^+ 和 OH^- 离子结合生成 $NH_3 \cdot H_2O$ 。此外, 电离出来的 HCO_3^- 离子又能进一步电离生成 H^+ 和 CO_3^{2-} 离子, 其反应可

表示如下：



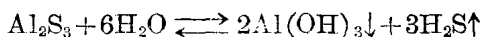
在 NH_4HCO_3 溶液中，同时存在着四种平衡，因此它们之间的互相斗争、互相制约的矛盾运动显得更为复杂。溶液的酸、碱性不仅取决于由水解产生的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_2CO_3 两种弱电解质电离常数的大小，还与阴离子 HCO_3^- 的电离常数有关。由于 HCO_3^- 离子的电离常数很小，产生的 H^+ 离子很少，而 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数 ($K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.79 \times 10^{-5}$) 比 H_2CO_3 的一级电离常数 ($K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$) 大，使溶液中的 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ 。因此， NH_4HCO_3 虽然是酸式盐，但它的水溶液却带有微碱性。碳铵是一种较好的肥料，尤其适用于酸性土壤中施用。

至于强酸强碱盐如 NaCl ，则几乎不发生水解反应，溶液呈中性。

通过以上各种盐的水解反应的分析，可以知道强酸弱碱盐的溶液呈酸性， $\text{pH} < 7$ ；弱酸强碱盐的溶液显碱性， $\text{pH} > 7$ ；弱酸弱碱盐在溶液中的酸碱性，取决于生成相应酸碱的相对强弱。因此，在酸碱中和达到等当量时，其溶液不一定呈中性，故中和滴定时必须选用合适的指示剂。强酸与弱碱中和时，一般选用酸性范围变色的指示剂，如甲基橙；强碱中和弱酸时，一般选用酚酞。

组成盐的酸或碱越弱，则盐的水解程度越大。如果盐类

水解后生成的酸和碱都很弱，且难溶于水，或具有挥发性时，则平衡向着水解的方向移动，甚至可使该盐几乎完全水解，例如：



又如泡沫灭火器内分别装有 NaHCO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 两种溶液，当这两种溶液相混时，反应十分激烈，放出大量的 CO_2 ，这种反应也属于完全水解。

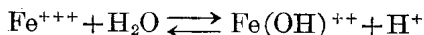
三、中和与水解的互相转化

通过中和与水解反应的分析，使我们认识到中和与水解是矛盾着的两个方面，其中中和反应主要是由于酸中 H^+ 离子和碱中 OH^- 离子相互作用生成难电离的水分子；而水解反应则是因为盐类离子和水电离出的 OH^- 和 H^+ 离子相互作用，生成的产物中至少有一个是难电离的弱电解质，即弱酸或弱碱，从而使盐溶液显示不同的酸性或碱性。中和与水解它们互相依存、互相斗争，并同时存在于电解质溶液这个统一体中，当中和反应取得了支配地位，进行得比较完全时，水解反应就受到抑制，进行得比较微弱；相反，当水解反应上升为矛盾的主要方面，则中和反应的进行就困难得多。然而，由于水的电离常数一般总是比弱酸和弱碱的电离常数小，因此在中和与水解这一对矛盾中，中和反应常成为矛盾的主要方面，中和与水解的平衡，一般总是强烈地移向中和（即生成水）的一方，盐的水解程度都是很小的。

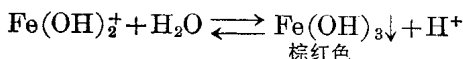
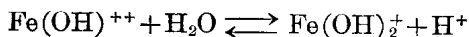
中和与水解这对矛盾，不但在一定条件下，共处于一个统一体中，而且在一定条件下可以互相转化。实验证明，当外界条件发生变化，例如改变溶液的温度、盐的浓度和加酸或加碱，就会引起平衡的移动，从而促进或抑制水解的进行。

(一) 温度

中和反应是放热反应，它的逆反应——盐的水解就是吸热反应。又由于水的电离常数随着温度升高增大的比例要比弱酸或弱碱大，所以升高温度将促进盐的水解。例如 FeCl_3 水溶液，在常温时，它微弱地水解，使溶液显黄色，这时 FeCl_3 的水解主要以一级水解为主。

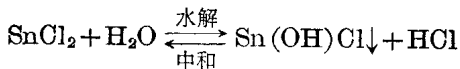


如果将黄色的 FeCl_3 溶液加热煮沸，发现溶液变浑加深，这是由于水解速度加快，平衡向水解方向进行，生成棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀之故。



(二) 加入酸或碱

在盐溶液中加入水解产物，平衡就向中和方向转化，从而抑制水解；若在盐溶液中移走水解产物，平衡就向水解方向转化，从而促进水解。例如在土壤分析测定速效磷时，需要配制用作还原剂的氯化亚锡 SnCl_2 溶液，由于 SnCl_2 易于水解而生成难溶于水的碱式氯化亚锡 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ ，使溶液浑浊不能使用。



为了抑制水解，在配制溶液时，必须用盐酸来溶解，以增加水解产物酸的浓度，使平衡向中和方向转化，从而制得透明的 SnCl_2 溶液。

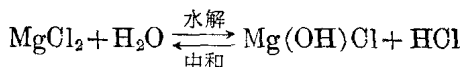
(三) 盐的浓度

盐的水解与浓度有关，一般盐的浓度越稀，越有利于水解

的进行。如果将配好的氯化亚锡溶液加水稀释,发现有白色沉淀 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 生成。为了防止 SnCl_2 溶液的水解,在配制时,先用盐酸溶解,然后常用甘油去稀释,制得 SnCl_2 的甘油溶液。

这些事实告诉我们,在一定的条件下中和与水解是可以互相转化的,人们正是利用这种转化的可能性,能动地为三大革命实践服务。

例如在上册讨论镁的冶炼时,曾提到不能用加热方法由含水的 MgCl_2 制得无水 MgCl_2 ,因为加热更会促使 MgCl_2 水解,生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$,



$\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 又进一步分解生成 MgO ,因此在 MgCl_2 的产品中就混有 MgO 杂质。在生产上为了防止 MgCl_2 水解,有时采用高温的 HCl 气体去除水分,同时也抑制水解反应的进行,使平衡向中和方向移动,从而制得无水的 MgCl_2 产品。

相反,在沿海地区,盐卤很多,如果需要从盐卤中的 MgCl_2 来土法生产 MgO 和盐酸时,那么,我们就要利用水解,促进水解进行到底。将卤块加热到熔化,并使温度上升到 300°C 以上,则 MgCl_2 全部水解生成 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$,然后再升高温度到 500°C ,碱式盐就进一步分解生成 MgO 和 HCl 气体,生成的 HCl 气体用水吸收即可制得盐酸。

习 题

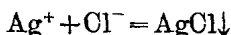
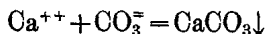
1. 中和反应的实质是什么?举例说明强酸与强碱、弱酸与弱碱之间的中和反应有何不同?
2. 何谓盐类水解? KCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 K_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 能否发生

水解反应? 写出有关水解离子方程式。

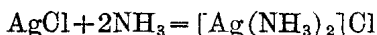
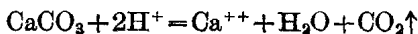
3. 等克当量的氨水和盐酸中和后, 溶液是否显中性? 为什么?
4. 泡沫灭火器的外筒是铁制的, 内有一玻璃容器, 在容器内外分别盛有 NaHCO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 使用时只要将筒倒置, 使它们相互混合, 便可产生大量的 CO_2 用以灭火。这是基于什么原理? 试用化学方程式表示。并说明在备用时两种溶液各应分别放在何处?
5. 在实验室中配制 FeCl_3 溶液时, 应先用盐酸溶解, 为什么?
6. 按 pH 值大小, 排出下列相同浓度的 NaCl 、 NaAc 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NaCN 溶液的次序。
7. 土壤胶体具有吸附和取代离子的性能, 在含 Al^{+++} 离子较多的土壤中, 当施入中性肥料 KCl 时, 会使土壤的酸性增加, 为什么?

第四节 沉淀和溶解

以上几节主要讨论了强、弱电解质溶液的矛盾运动, 分析了工农业生产有关酸、碱、盐在溶液中的某些反应, 这些反应都发生在一个均匀的液体中。但是我们还经常碰到另外一种反应, 例如将 CaCl_2 和 Na_2CO_3 两种溶液混合, 就有白色的 CaCO_3 沉淀产生; 在鉴定化肥中的 Cl^- 离子时, 加入 AgNO_3 溶液, 也便有白色的 AgCl 沉淀生成:



这种由于物质的相互作用, 在溶液中析出溶解度很小的固体物质的反应, 叫做沉淀反应。如果再在上述具有沉淀的溶液中分别加入盐酸和氨水, 则发现沉淀又溶解了。

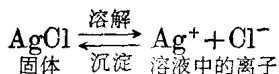


沉淀和溶解在工农业生产和科学实验中都有着广泛的应

用。在工业生产中,利用沉淀反应来制备我们所需要的产品,或者除掉某些杂质。例如:电解制备氯气和烧碱用的饱和食盐水,一般都采用 Na_2CO_3 和 NaOH 作为沉淀剂,使盐水中的杂质 Ca^{++} 和 Mg^{++} 离子,分别生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而除去。在化学分析中,也常利用沉淀的生成和溶解来进行物质的分离、鉴别或测定,如在上册的化肥鉴别中,就遇到许多沉淀和溶解的反应。那么,在怎样的条件下才能使沉淀产生?在怎样的条件下沉淀得更完全?在什么情况下生成的沉淀又会溶解?本节将要重点讨论的溶度积原理,就是人们在生产实践中,考察了沉淀和溶解的运动规律后得到的理性认识。根据溶度积原理了解沉淀和溶解之间的矛盾斗争及其转化的普遍规律,从而指导我们的实践。

一、溶解度和溶度积

AgCl 是难溶的物质,若把它投入水中,在 25°C 时,100 克水中只能溶解 0.000179 克,但被溶解的这部分 AgCl 在溶液中却能完全电离成 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子,我们称这种物质为难溶的强电解质,一般称为难溶电解质。 AgCl 是离子型晶体,在水溶液中,束缚在固体表面上的 Ag^+ 和 Cl^- 离子受水分子的作用,有一部分以水化离子的形式溶解到水中;同时已溶解的 Ag^+ 和 Cl^- 离子在不断地运动着,其中一部分撞到 AgCl 固体表面时,又被相反电荷离子吸引而沉淀在表面上。在已溶解的 Ag^+ 和 Cl^- 离子和未溶解的 AgCl 固体之间,存在着溶解和沉淀的矛盾的对立统一过程:



在一定条件下,当溶解和沉淀的速度相等时,便建立了固体和

溶液之间的动态平衡。这个平衡的特点：是难溶电解质的固体和溶液中离子之间的溶解-沉淀平衡。它和其他动态平衡一样，都服从质量作用定律。

实验证明，物质的粒子越细，其溶解速度越快。因此，在一定温度下，AgCl 固体的溶解速度与它的表面积 S 成正比：

$$V_{\text{溶解}} = k_1 S$$

k_1 为比例常数，仅与温度有关。

另一方面，AgCl 的沉淀速度，同溶液中 Ag^+ 与 Cl^- 离子的浓度以及 AgCl 固体的表面积 S 成正比（这是因为离子相互碰撞的机会与固体碰撞的机会越多，沉淀速度越快的缘故），所以

$$V_{\text{沉淀}} = k_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] S$$

k_2 为比例常数，也仅与温度有关。

当沉淀与溶解的速度相等，达到动态平衡时：

$$V_{\text{溶解}} = V_{\text{沉淀}}$$

$$k_1 S = k_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] S$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{k_1}{k_2} = K_{sp}$$

K_{sp} （有的书用 L 表示）表示难溶电解质的饱和溶液中，有关离子浓度的乘积，在一定温度下是一个常数。它的大小与物质的溶解度有关，反映了难溶电解质的溶解能力，所以称它为难溶电解质的溶度积常数，简称为溶度积。上式中的 K_{sp} 就是难溶电解质 AgCl 的溶度积，一般可用 $K_{sp\text{AgCl}}$ 表示。

又根据实验结果知道，如果难溶电解质溶解后能电离出两个或两个以上相同离子时，如 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + 2\text{OH}^-$ ，则各离子的浓度应以方程式中各离子的相应系数为指数，

Mg(OH)₂ 的溶度积应为:

$$K_{sp, \text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2$$

溶解度与溶度积都是衡量物质溶解能力的一个定量标志。溶解度一般表示易溶物质, 而溶度积则一般表示难溶物质, 溶解度与溶度积同样都与温度有关。表 9-9 列出室温时某些难溶电解质的溶度积。

在一定温度下, 难溶电解质的溶度积和溶解度之间可以互相换算求得。

[例 1] AgCl 在 25°C 时的溶解度^①为 1.8×10^{-3} 克/升, 试求 AgCl 的溶度积。

计算溶度积时, 离子浓度的单位均以克离子/升(或 M) 表示; 所以 AgCl 饱和溶液的浓度就需换算成克分子/升。AgCl 的分子量为 143.4, 故 AgCl 浓度为:

$$[\text{AgCl}] = \frac{1.8 \times 10^{-3}}{143.4} = 1.25 \times 10^{-5} M$$

每 1 克分子 AgCl 溶解后, 就能生成 1 克离子的 Ag^+ 和 1 克离子 Cl^- , 因此 AgCl 的饱和溶液中有关离子的浓度为:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.25 \times 10^{-5} M$$

则

$$\begin{aligned} K_{sp, \text{AgCl}} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= 1.25 \times 10^{-5} \times 1.25 \times 10^{-5} \\ &= 1.56 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

[例 2] AgI 在 25°C 时的溶度积等于 1.5×10^{-16} , 求它的溶解度。

设 AgI 在 25°C 时的溶解度为 x 克分子/升, 在饱和溶液中的 $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = x$ 克离子/升, 则:

① 物质的溶解度通常是指在一定温度下, 物质在 100 克水中达到饱和时所溶解的克数。此外, 也可用溶液浓度溶质克/100 克饱和溶液、溶质克/升饱和溶液或溶质克分子/升饱和溶液等表示之。

表 9-9 某些难溶电解质的溶度积

物 质	温度(°C)	溶 度 积①
AgCl	25	1.56×10^{-10}
AgBr	25	7.7×10^{-13}
AgI	25	1.5×10^{-16}
AgCO ₃	25	6.15×10^{-13}
Ag ₂ CrO ₄	25	9.0×10^{-12}
Ag ₂ S	18	1.6×10^{-49}
Al(OH) ₃	18~25	1.3×10^{-33} *
BaCO ₃	25	8.1×10^{-9}
BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	18	1.2×10^{-7}
BaCrO ₄	18	1.6×10^{-10}
Ba ₃ (PO ₄) ₂	18~25	3.4×10^{-23} *
BaSO ₃	18~25	8×10^{-7} *
BaSO ₄	25	1.08×10^{-10}
CaCO ₃	25	8.7×10^{-9}
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	25	2.57×10^{-9}
CaSO ₄	25	2.45×10^{-5}
CuS	18	8.5×10^{-45}
Fe(OH) ₂	18	1.64×10^{-14}
Fe(OH) ₃	18	1.1×10^{-36}
FeS	18	3.7×10^{-19}
HgS	18	$4 \times 10^{-53} \sim 2 \times 10^{-49}$
Hg ₂ Cl ₂	25	2×10^{-18}
MgCO ₃	12	2.6×10^{-5}
Mg(OH) ₂	18	1.2×10^{-11}
Mn(OH) ₂	18	4×10^{-14}
MnS	18	1.4×10^{-15}
PbCO ₃	18	3.3×10^{-14}
PbI ₂	25	1.39×10^{-8}
PbS	18	3.4×10^{-28}
PbSO ₄	18	1.06×10^{-8}
Zn(OH) ₂	18~25	1.2×10^{-17} *
ZnS	18	1.2×10^{-23}

有*的数据摘自 11 期兰格化学手册,其余均摘自 55 期物化手册。

① 溶度积是有单位的,在实际使用时常被略而不提。

$$K_{spAgI} = [Ag^+][I^-] = x^2 = 1.5 \times 10^{-16}$$

$$x = 1.2 \times 10^{-8} \text{ 克离子/升}$$

∴ AgI 的溶解度为 1.2×10^{-8} 克分子/升。

[例 3] 铬酸银 Ag_2CrO_4 在 $25^\circ C$ 时的溶解度为 1.3×10^{-4} 克分子/升, 求 Ag_2CrO_4 的溶度积。

由于每一克分子 Ag_2CrO_4 溶解后, 可以生成 2 克离子 Ag^+ 和 1 克离子 CrO_4^{2-} , 因此饱和溶液中 Ag^+ 离子的浓度应为 Ag_2CrO_4 分子浓度的两倍, CrO_4^{2-} 离子的浓度即为 Ag_2CrO_4 的分子浓度。

$$[Ag^+] = 2 \times 1.3 \times 10^{-4} M$$

$$[CrO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} M$$

$$\begin{aligned} \text{因此 } K_{spAg_2CrO_4} &= [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \\ &= (2 \times 1.3 \times 10^{-4})^2 (1.3 \times 10^{-4}) \\ &= 9 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

从以上三例的计算看出, 比较相同类型的 $AgCl$ 和 AgI , 其溶度积大, 则溶解度亦大; 而不同类型的 $AgCl$ 和 Ag_2CrO_4 , 由于计算溶度积时, 离子浓度的乘方不同, 所以不能用它们的溶度积值来比较溶解度的大小。

难溶电解质的溶度积, 可由它在饱和溶液中的离子浓度来计算, 但实际上, 大部分都可以从化学手册中查得。

根据溶度积的大小, 可以比较物质溶解能力的大小, 但更重要的是人们可以利用它来判断、控制沉淀的生成和溶解。

二、沉淀和溶解的相互转化-溶度积的应用

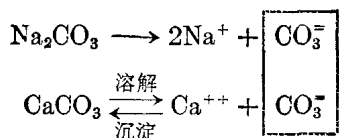
(一) 沉淀和溶解的转化

在一定条件下, 沉淀和溶解共处于一个统一体中, 达到暂时的动态平衡。当改变条件, 矛盾着的两方面就“依据一定的

条件,各向着其相反的方面转化”,事物的性质也就随着起变化。

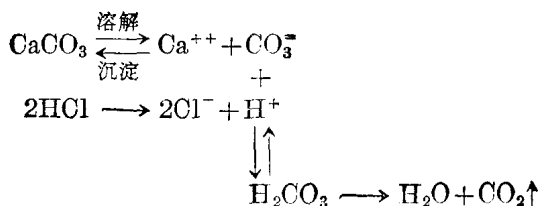
例如,在一定温度下,含有固体的 CaCO_3 溶液中,若 $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = K_{sp\text{CaCO}_3}$, 这时沉淀和溶解处于动态平衡,其溶液为 CaCO_3 饱和溶液。

如果在上述饱和溶液中,加入 Na_2CO_3 , 即增加了相同的 $[\text{CO}_3^{--}]$, 使 $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] > K_{sp\text{CaCO}_3}$, 这时平衡就向着生成 CaCO_3 沉淀的方向转化,溶液为过饱和溶液。



随着 CaCO_3 沉淀的不断析出,溶液中 $[\text{Ca}^{++}]$ 逐渐减少,直到 $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = K_{sp\text{CaCO}_3}$ 时, CaCO_3 的沉淀和溶解又达到了新的平衡。不过,这时在饱和溶液中的 $[\text{CO}_3^{--}]$ 比旧平衡时的 $[\text{CO}_3^{--}]$ 增加,而 $[\text{Ca}^{++}]$ 却减少,也就是 CaCO_3 的溶解度降低了。这种在电解质的饱和溶液中,加入含有共同离子的其它强电解质,可使原有电解质的溶解度降低,我们也称之为同离子效应。食盐水的精制,就是利用加入过量的沉淀剂 Na_2CO_3 , 使溶液中 Ca^{++} 除去得比较完全。

相反,如果在含有 CaCO_3 固体的饱和溶液中加入 HCl , H^+ 离子就和 CO_3^{--} 离子结合生成难电离的 H_2CO_3 。 H_2CO_3 又分解放出 CO_2 , 溶液中的 $[\text{CO}_3^{--}]$ 降低了,这时 $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] < K_{sp\text{CaCO}_3}$, 平衡就向着溶解方向移动,溶液为不饱和溶液,随着 CaCO_3 的不断溶解,溶液中的 $[\text{Ca}^{++}]$ 逐渐增加,直到建立了新的平衡为止。如果加入足量的盐酸,则可使 CaCO_3 全部溶解,其反应过程可表示如下:



通过以上讨论，根据溶度积可以判断难溶电解质在溶液中的沉淀生成和溶解。例如在 CaCO_3 溶液中：

当 $[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = K_{sp, \text{CaCO}_3}$ 时，是饱和溶液，溶液和固体物质处于暂时的动态平衡状态；

$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] > K_{sp, \text{CaCO}_3}$ 时，是过饱和溶液，沉淀从溶液中析出；

$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] < K_{sp, \text{CaCO}_3}$ 时，是不饱和溶液，没有沉淀析出，溶液中如有固体，则继续溶解。

因此，溶度积是难溶电解质沉淀和溶解相互转化的“关节点”，在这关节点上，量转化为质。我们掌握了促使沉淀和溶解这对矛盾的关节点，就可以根据生产实践的需要控制溶液中有关离子的浓度，使离子浓度的乘积大于或小于溶度积，从而达到沉淀生成或溶解的目的。

(二) 溶度积的应用

1. 沉淀的生成

例如，在 KCl 溶液中含有杂质 $[\text{Ca}^{++}]$ 为 0.017 克离子/升，如果在 1000 毫升的溶液中加入与杂质等当量的固体 K_2CO_3 沉淀剂，问 (1) 是否有沉淀生成？(2) 这时的 $[\text{Ca}^{++}]$ 为多少？(3) 要使 $[\text{Ca}^{++}]$ 降低到 10^{-5} 克离子/升以下（在一般的化学分析上，当溶液中残留的离子浓度低于 $10^{-5} M$ 时，认为沉淀已“完全”），问溶液中 $[\text{CO}_3^{--}]$ 应为多少？(4) 应加多少克 K_2CO_3 ？

(1) 加入等当量的 K_2CO_3 后, 溶液中含有的 $[Ca^{++}]$ 和 $[CO_3^{--}]$ 均为 0.017 克离子/升(溶液的体积变化忽略不计), 则:

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] = 0.017 \times 0.017 = 2.89 \times 10^{-4}$$

而

$$K_{sp}CaCO_3 = 8.7 \times 10^{-9}$$

显然溶液中的 Ca^{++} 和 CO_3^{--} 离子浓度的乘积大大地超过了 $CaCO_3$ 的溶度积, 因此应有 $CaCO_3$ 沉淀生成。

(2) 析出沉淀后, 溶液为 $CaCO_3$ 的饱和溶液, 其中含有的 $[Ca^{++}]$, 可由溶度积计算而得。

$$[Ca^{++}][CO_3^{--}] = 8.7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{++}] = [CO_3^{--}] = \sqrt{8.7 \times 10^{-9}}$$

$$= 9.3 \times 10^{-5} \text{ 克离子/升}$$

(3) 要使 $[Ca^{++}]$ 控制在 10^{-5} 克离子/升以下, 则溶液中的 $[CO_3^{--}]$ 应控制在:

$$[CO_3^{--}] = \frac{8.7 \times 10^{-9}}{10^{-5}} = 8.7 \times 10^{-4} \text{ 克离子/升}$$

(4) 溶液中加入的 K_2CO_3 , 应由生成 $CaCO_3$ 沉淀所消耗的 CO_3^{--} 离子, 以及溶液中残留的 CO_3^{--} 离子, 这两部分所决定。

生成 $CaCO_3$ 沉淀所需的 $[CO_3^{--}]$, 可根据沉淀前后 $[Ca^{++}]$ 的差值来计算, 为:

$$0.017 - 10^{-5} \approx 0.017 \text{ 克离子/升}$$

所需的 K_2CO_3 为:

$$0.017 \times 138 (K_2CO_3 \text{ 克分子量}) = 2.35 \text{ 克}$$

溶液中还残留的 $[CO_3^{--}]$ (即为(3)计算的结果), 所需的 K_2CO_3 为:

$$8.7 \times 10^{-4} \times 138 = 0.12 \text{ 克}$$

故应加入的 K_2CO_3 为 $2.35+0.12=2.47$ 克

生产上为了确保 $[Ca^{++}]$ 控制在 10^{-5} 克离子/升以下，加入的 K_2CO_3 一般总是过量的。但也必须指出，沉淀剂并不是越过量越好，有时加入过多的沉淀剂，反而会引起沉淀的溶解度增加。

以上讨论的是在溶液中只有一种离子能产生沉淀的情况，如果在溶液中有两种或两种以上的离子都能与加入的试剂发生沉淀反应，这时它们产生沉淀的先后次序又是怎样呢？

例如在 20 ml 含有 $[Cl^-]$ 为 5×10^{-3} 克离子/升， $[CrO_4^{--}]$ 为 1×10^{-2} 克离子/升的混合溶液中，当逐滴加入 0.5N $AgNO_3$ 溶液时， $AgCl$ 与 Ag_2CrO_4 谁先沉淀？

根据溶度积原理，生成 $AgCl$ 与 Ag_2CrO_4 沉淀时所需的 $[Ag^+]$ ，可分别计算如下：

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp, AgCl} = 1.56 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2[CrO_4^{--}] = K_{sp, Ag_2CrO_4} = 9 \times 10^{-12}$$

沉淀 $AgCl$ 所需的 $[Ag^+]$ ：

$$[Ag^+] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-3}} = 3.1 \times 10^{-8} M$$

沉淀 Ag_2CrO_4 所需的 $[Ag^+]$ ：

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{9 \times 10^{-12}}{1 \times 10^{-2}}} = \sqrt{9 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5} M$$

计算结果表明：生成 $AgCl$ 沉淀所需的 $[Ag^+]$ 比生成 Ag_2CrO_4 沉淀所需的 $[Ag^+]$ 要小得多，故在滴入 $AgNO_3$ 的过程中，白色的 $AgCl$ 将首先沉淀出来；随着沉淀的进行，溶液中 $[Cl^-]$ 不断减小，而 $[Ag^+]$ 将不断增加，当溶液中 $[Ag^+]$ 达到 $3 \times 10^{-5} M$ 时，砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀才开始出现。因此，在

含有两种或两种以上离子的混合溶液中，离子浓度的乘积首先达到 K_{sp} 的难溶电解质先生成沉淀，后达到的就后沉淀。象这种先后分次沉淀的现象，叫做分步沉淀。它在实际生产和科学实验中有着广泛的应用。例如在分析电解 KCl 盐溶液或土壤中 Cl^- 离子的含量时，就是以 K_2CrO_4 为指示剂，用 $AgNO_3$ 滴定 Cl^- 离子的含量而测得的。

2. 沉淀的溶解

在工农业生产及化学分析中，常在具有难溶电解质沉淀的溶液中加入某种物质，使它与难溶电解质的离子发生反应，生成弱电解质、气体、络离子，或者发生氧化还原反应等等，从而减少溶液中难溶电解质的离子浓度，使离子浓度的乘积小于它在该温度时的溶度积，这样难溶电解质就溶解了。

(1) 生成弱电解质：在上册讨论到要检验化肥中 SO_4^{2-} 离子时，若有 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等杂质离子存在时，当滴入 $BaCl_2$ 溶液后，它们都会生成相应的白色的钡盐沉淀。为了确定是否是硫酸钡，在具有这些沉淀的溶液中，再加入盐酸， $BaCO_3$ 、 $BaSO_3$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 等都溶解了，而 $BaSO_4$ 却不溶于盐酸中，这是什么原因呢？

CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 是弱酸或中强酸的酸根，当加入足够的强酸 HCl 时， CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子易与 H^+ 离子结合生成相应的弱酸或中强酸分子，从而使各离子浓度的乘积小于它们相应的 K_{sp} ， $BaCO_3$ 、 $BaSO_3$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 等沉淀就溶解了。

至于 $BaSO_4$ 沉淀，当加入 HCl 后，不会减少溶液中 SO_4^{2-} 离子的浓度，不能使 $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] < K_{spBaSO_4}$ ，所以就不溶解了。

如果在具有 $BaCO_3$ 、 $BaSO_3$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 沉淀的溶液中加入 HAc ，又会怎样呢？我们发现 $BaCO_3$ 是慢慢地溶解了，而

- 用溶度积原理解释：
 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不溶于水而溶于盐酸；
 - AgCl 沉淀不溶于水，而溶于 HNO_3 和稀 HCl ；
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不溶于水，能溶于 NH_4Cl 溶液中。
- 在欲电解的食盐水中，常含有 Ca^{++} 和 Hg^{++} 等杂质离子，为什么要同时加入 NaOH 和 Na_2CO_3 两种沉淀剂来除去？生成的沉淀为什么不是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 ，而是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 ？
- 在含有 Cl^- 离子的某溶液 20 毫升中，加入数滴 K_2CrO_4 指示剂，用 $0.5N$ AgNO_3 溶液滴定，当滴入 3.2 毫升时，开始产生砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，问某溶液中含有氯离子为多少克离子/升？
- 某溶液中含有杂质 Fe^{+++} 离子浓度为 $0.01M$ ，要使 Fe^{+++} 离子开始以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出，溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 应为多少？溶液的 pH 值至少控制在多少以上？若要控制剩余的 $[\text{Fe}^{+++}]$ 小于 $10^{-6}M$ 以下，溶液的 pH 值至少控制在多少以上？
- 试用 Na_2CO_3 溶液处理 AgI 沉淀，能否使其溶解？用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液处理沉淀能否转化？为什么？

复 习 题

- 试比较 K_1 、 K_w 和 K_{sp} 的异同点。
- 电离度和电离常数有何联系和区别？
- 同离子效应对弱电解质的电离平衡和物质的溶解度有何影响？并举例说明之。
- H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子的电离常数哪一个大？ HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子的水解程度哪一个大？为什么？
- 相等重量的两份 CaCO_3 粉末，分别放在相等体积的 $1M\text{HCl}$ 和 $1M\text{HAc}$ 溶液中，问 CaCO_3 的溶解度是否相等？为什么？
- 某厂为了除去 ZnSO_4 溶液中的铁（假定 ZnSO_4 溶液浓度为 $2M$ ， Fe^{++} 的含量为 $0.02M$ ），先用氧化剂将 Fe^{++} 氧化成 Fe^{+++} ，然后调节其 pH 值，使其成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而分离之，问(1)溶液的 pH

值范围应控制在多少? 偏高偏低有何不当? (2) 如不将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 能否在阻止 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀析出的前提下, 将 Fe^{2+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀形式除去之?

7. 计算:

- (1) $0.1M$ 氨水的 pH 为多少?
- (2) $0.1M \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100 毫升中, 加入固体 NH_4Cl 2 克, 问溶液的 pH 值为多少?
- (3) $0.1M$ 氨水中加入等体积 $0.1M \text{MgCl}_2$, 有无沉淀产生?
- (4) 在(2)中加入等体积 $0.1M \text{MgCl}_2$, 有无沉淀产生?

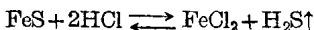
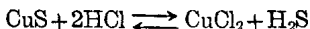
8. 下列说法是否正确, 为什么?

- (1) 在 H_2S 溶液中的 $[\text{H}^+]:[\text{S}^{2-}] = 2:1$;
- (2) 相同克分子浓度的 H_3PO_4 和 Na_3PO_4 , 在溶液中含有相同的 $[\text{PO}_4^{3-}]$;
- (3) $0.1M$ 和 $0.2M$ 的 HAc , 其 K_i 都等于 1.76×10^{-5} ;
- (4) $0.1M \text{HCl}$ 稀释一倍, 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 就降低一倍; $0.1M \text{HAc}$ 稀释一倍, 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 也降低一倍;
- (5) $1M$ 的 HAc 溶液中 $[\text{H}^+]$ 比 $0.5M$ 的 HCl 溶液的 $[\text{H}^+]$ 多一倍; 用相同浓度的强碱滴定时, 所需的碱量也多一倍。
- (6) 凡是离子浓度的乘积就是溶度积。

9. 下列反应能否进行? 若能进行, 以离子方程式表示之:

- | | |
|--|---|
| (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \longrightarrow$ | (2) $\text{MgSO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow$ |
| (3) $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ | (4) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow$ |
| (5) $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow$ | (6) $\text{HAc} + \text{NaCl} \longrightarrow$ |
| (7) $\text{AgCl} + \text{NaI} \longrightarrow$ | (8) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \longrightarrow$ |

10. 下列两个化学反应:



为什么第一个反应基本上向左进行, 第二个反应基本上向右进行?

学习指导

一、目的要求

1. 运用对立统一这个唯物辩证法的基本观点, 分析电解质溶液中的矛盾运动, 从而了解酸、碱、盐等水溶液的性质及它们在水溶液中进行反应的本质。同时, 通过电解质溶液中矛盾运动的分析, 进一步加深领会对立统一观点是宇宙的根本规律。

2. 掌握水溶液中弱电解质的电离平衡及难溶电解质的沉淀溶解平衡及其转化的规律; 并通过这些规律进一步理解同离子效应、pH 值、缓冲溶液、中和与水解等以及它们在工农业生产中的应用。

3. 学会运用各种常数结合实际问题进行初步计算; 通过计算有助于对原理的理解。

二、内容提要

要研究酸、碱、盐等电解质在水溶液中的反应本质, 就要研究电解质溶液的矛盾运动。根据电解质在水溶液中运动形式不同, 可有强电解质、弱电解质和难溶电解质等。弱电解质和难溶电解质在水溶液中的矛盾运动是本章的重点。其中弱电解质的电离平衡及其移动是基础, 掌握了这种规律, 其他如水的离子积、溶液的 pH 值、酸碱中和与盐类水解, 沉淀和溶解等矛盾运动也就易于理解, 所以整章的讨论首先从弱电解质开始。

1. 本章首先从不同电解质导电性强弱这一感性认识出发, 了解具有不同结构的强、弱电解质在水溶液中具有不同运动形式, 因而表现出不同的性质。强电解质溶于水, 能完全电离, 弱电解质在水溶液中仅部分电离。为了衡量强弱电解质的电离程度, 又引出了电离度和表观电离度的概念。

2. 电解质的离子化和分子化之间的矛盾对立统一运动, 是弱电解质在水溶液中运动的特征。为了掌握其运动规律, 就要研究弱电解质达到动态平衡时的相对静止状态, 运用化学平衡的原理导出弱电解质的电离常数。从不同电解质电离常数的大小, 可以判断酸、碱的强弱和化学反应进行的方向和程度等。基于平衡都只是相对的、暂时的, 条件

的改变又将促使弱电解质电离平衡的转化，着重讨论了生产中应用较广的浓度对平衡移动的影响，而引出了同离子效应。

在讨论一般弱电解质的基础上，分析了水这个特殊的弱电解质，导出了水的离子积常数， H^+ 和 OH^- 离子浓度的乘积总是等于常数(随温度而变)。从水的离子积常数分析了不同电解质溶液中的 H^+ 和 OH^- 离子的相对浓度，引出了酸碱度的表示方法，氢离子浓度和 pH 值，以及它们的计算。接着又讨论了实际生产中如何测定 pH 值和控制 pH 值，理解指示剂的变色原理和变色范围、缓冲作用的原理、组成等。

3. 在讨论弱电解质的矛盾运动基础上，再进一步分析中和与水解这对矛盾的对立统一运动。从酸碱中和的实质是酸中 H^+ 离子和碱中 OH^- 离子作用生成弱电解质水开始，逐步扩大到非水溶液的体系，从而进一步认识到酸碱中和的实质乃是质子的传递。

从不同盐的水溶液显示不同酸、碱性实例出发，分析不同类型的盐，在水溶液中发生水解的矛盾运动。在发生水解的盐溶液中，不仅存在着水的电离平衡，同时还存在弱酸或弱碱的电离平衡。因此，必须从它们的差异去分析，才能了解中和与水解这对矛盾的总体，知道盐类水解的程度和盐溶液的酸、碱性。

在工农业生产中更有实际意义的是通过改变温度、浓度或加入其他物质的途径，使中和与水解这对矛盾各向着其相反方向转化，从而达到促进水解或抑制水解的目的。

4. 沉淀和溶解之间的矛盾运动是讨论难溶电解质饱和溶液中有关离子和未溶解的固体之间的对立统一。根据质量作用定律导出处于动态平衡时的溶度积常数，它是难溶电解质沉淀和溶解相互转化的“关节点”。我们运用溶度积的原理，在实践中改变外界条件，控制溶液中的离子浓度，可促使沉淀生成或溶解，以达到鉴别、测定和分离离子的目的。

第十章 卤素 氧化还原

在工农业生产及日常生活中，我们常常接触到许多含氯的化合物，例如盐酸、漂白粉、二二三、六六六等有机氯农药和聚氯乙烯塑料薄膜等。有时要用含溴、含碘的药物来治疗某些疾病，如含有溴化钾、溴化钠和溴化铵的水溶液——三溴合剂可用作镇静剂；而含碘2%的酒精溶液——碘酒常用作皮肤消毒剂。当我们为了防治龋齿时会被推荐使用含有氟化物的牙膏来刷牙……如此等等。在所有这些化合物中都分别含有氟、氯、溴、碘等元素，这些元素的性质十分相似。而且随着从氟到碘的次序，其物理性质和化学性质也有一定的递变规律，它们构成了周期表中的第七主族元素。由于它们的化学性质都很活泼，容易与金属单质直接化合生成典型的盐，因此称做卤素，即成盐元素的意思，习惯上用“X”来表示。

卤素在自然界中存在很广，一般以卤化物MX存在于地壳中，如氟以萤石(CaF_2)、冰晶石(Na_3AlF_6)存在；氯以 NaCl 、 MgCl_2 等氯化物存在于海水、井盐和岩盐中，溴化物常与氯化物共存，但数量少得多；碘主要存在于海水中，海洋植物有选择吸收碘的能力，所以在海带、海藻中都富集有碘。此外，在第七主族中还有一个元素砹，它是一个放射性元素；是镭、锕或钍的蜕变产物之一，其半衰期很短，在地壳中存量极少，本章不拟讨论。

随着三大革命运动实践的发展，卤素在工农业生产和国防科研上越来越得到广泛的应用。例如，氯是有机物合成和

无机物制备工业的重要原料；而氟可以用来制造具有特殊耐高温、低温性能、耐化学腐蚀和优良电气性能的氟塑料、氟橡胶及氟润滑油等；碘除了制造药物和治疗甲状腺肿大等缺碘症外，近年来还用于制造新型电光源——碘钨灯；溴主要用于制备药物和照相感光材料外，近年来还逐渐代替碘制造溴钨灯。

毛主席教导我们说：“就人类认识运动的秩序说来，总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物。”因此，本章拟在物质结构和元素周期律的基础上，首先讨论卤素中较重要且典型的元素氯及其重要化合物，然后再以此理论为指导进一步讨论卤素及其重要化合物的一般性质和递变规律。这样，我们就不仅认识了卤素及其化合物的性质，而且更深刻地认识了这些理论的实践意义。

因为卤素单质 X_2 的制备都是由天然卤化物 MX 氧化而得，而卤素化学性质活泼，易与金属反应，由 $X_2 \rightarrow 2X^-$ 而表现出强氧化性，因此在讨论卤素的制备、性质、用途时都涉及无机化学反应中的一类重要反应，即氧化还原反应。本章将在上册第二章的基础上进一步讨论氧化还原反应的性质，并介绍氧化还原反应方程式的配平方法。

第一节 氯及其重要化合物

一、单 质 氯

(一) 氯气的制取

氯位于元素周期表中第三周期第七主族，其最外层电子数为 7，电子层构型为 $3s^2 3p^5$ 。它极易夺取一个电子而形成较为稳定的 8 电子结构。所以氯是很活泼的非金属，常以化合

态广泛存在于自然界。单质氯是以 NaCl、KCl 等氯化物为原料, 将其中的氯离子氧化而得。

工业上大量制取氯气一般是采用电解饱和食盐水的办法, 当在电解槽(示意如图 10-1)中通以直流电后, 在阳极区产生 Cl_2 , 在阴极区产生 H_2 和 NaOH 。

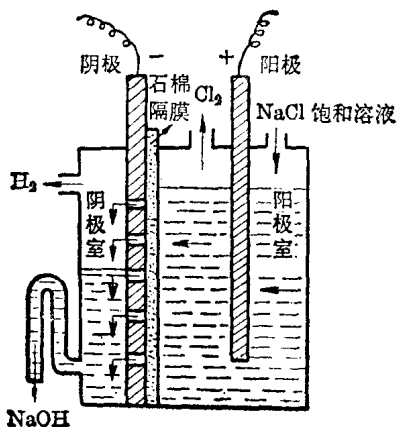
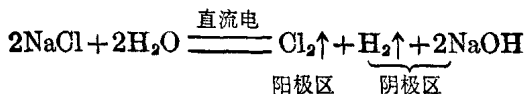


图 10-1 隔膜电解槽电解食盐水示意



这种基于电解食盐水制取氯气、氢气、烧碱以及以氯气为原料的各种氯产品的工业称为氯碱工业。由于电解生成的 Cl_2 与 NaOH 会进一步反应, 生成 NaClO 、 NaClO_3 等。



同时 Cl_2 与 H_2 混合可能发生爆炸, 因此, 在电解槽中的阳极区与阴极区之间必须用隔膜隔开。

在实验室中制取少量 Cl_2 时是用固体二氧化锰或高锰酸

钾 KMnO_4 等作为氧化剂与浓盐酸反应而将 Cl^- 离子氧化成为 Cl_2 :



其实验装置与图 2-6、2-7(1) 相似, 由于 Cl_2 比空气重, 故在收集时可采用瓶口向上的排空气集气法。

(二) 氯的性质与用途

1. 物理性质

在通常情况下 Cl_2 是一种黄绿色的气体, 在标准状况下每升 Cl_2 重 3.21 克, 比空气重 2.5 倍。 Cl_2 具有剧烈的刺激性气味, 有毒。

氯气在加压或冷却时容易变成液体, 在常温下只要加压到 6~8 个大气压或常压下冷却到 -34°C , 氯气就会转化成黄绿色的油状液体, 称为液氯。因液化后体积大为减小, 故常把它盛在漆成绿色的液氯钢瓶中贮存和运输。

2. 化学性质与用途

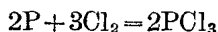
氯气的化学性质很活泼, 几乎能同所有的金属, 大多数非金属以及 H_2 等直接化合, 还能同水和许多化合物发生反应。

(1) 与金属反应: 上册中已提到金属钠能在氯气中燃烧生成 NaCl 。同样, 将烧红的铁屑放入氯气中也能反应生成 FeCl_3 。由于各种金属电负性不一样, 它们形成氯化物的键型也不一样。一般说来, 电负性较小的碱金属、碱土金属的氯化物是离子型化合物, 其熔融体能导电, 常可利用熔盐电解法以制取相应的金属, 如金属镁就是由熔融无水 MgCl_2 的电解制得。但由于一般离子型化合物的熔点、沸点都很高, 故须另外加入熔剂以降低其熔点, 使 MgCl_2 易于熔融。电负性较大的金属(如钛 Ti 、锆 Ge 等)氯化物, 其化学键的共价型较为显著,

熔点、沸点都较低，因而在金属的冶炼中，人们利用这种性质，从矿石中提炼出有价值的金属。例如，工业炼钛就是在高温下通 Cl_2 ，使金红石(TiO_2)矿中的 Ti 以气态 TiCl_4 的形式挥发出来，然后用镁等活泼金属把 TiCl_4 还原为金属钛。工业上把这一类通过氯化物提取金属的方法叫做氯化冶金法。

大多数金属卤化物易溶于水，而重金属的卤化物却难溶于水并具有特征的颜色，如 AgCl (白)、 AgBr (浅黄)、 AgI (黄)，可用以鉴别卤离子。

(2) 与非金属反应：氯能同除了 C、N、O 外的非金属直接化合，如磷可在 Cl_2 中燃烧。



生成的 PCl_3 是有机合成工业中的重要氯化剂。

一般非金属的氯化物都是共价型化合物。

(3) 与水反应： Cl_2 稍溶于水，在常温常压下，1 体积水中约可溶解 2.5 体积的 Cl_2 ， Cl_2 的水溶液称为氯水。反应如下：



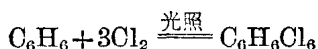
氯气有毒是由于 Cl_2 被人们吸入后与呼吸器官的粘膜接触并与其中水分发生上述反应，生成的 HClO 能氧化并破坏粘膜组织；而生成的盐酸也会刺激粘膜，致使呼吸器官发炎，产生咳嗽、呼吸困难等症状。如吸入量多，严重中毒时会引起肺水肿以至于窒息致死^①。

由于上述反应生成的 HClO 可以杀菌和氧化许多有机色素，使有色物质变成无色，故常用氯气消毒水和漂白织物、纸

^① 当发生氯中毒时，应迅速把患者抬到空气新鲜的地方，并让患者吸入酒精和乙醚的混合蒸气作为解毒剂，吸入氨也有解毒作用。为防止 Cl_2 中毒，在制造 Cl_2 车间里的空气中游离 Cl_2 含量应不大于 1 毫克/米³。

浆等。应该指出,使用氯气时要适当控制其含量,以免由量变引起质变。

(4) 与有机物(如碳氢化合物)反应: Cl_2 可以和多种碳氢化合物反应,制备许多常用的医药、农药等。这类反应是有机化学中的重要反应,称为卤化反应。例如苯和 Cl_2 在光照射下生成农药六六六是一种有效的杀虫剂。

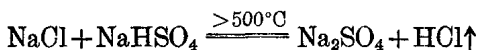


此外, Cl_2 还大量用于生产氯丁橡胶、聚氯乙烯塑料、有机溶剂和合成纤维等工业中。

二、氯化氢及盐酸

氯化氢是无色并具有强烈刺激性气味的气体,由于它在水中的溶解度非常大,在 20°C 时,1 体积水约能溶解 480 体积 HCl ,其水溶液即为盐酸。对于 HCl 的水溶性可以用上册所介绍氨溶于水的实验(图 6-1)来类比。

在实验室中,制取氯化氢气体可用挥发性小的浓硫酸与食盐作用而得:



工业上大量生产氯化氢时,是将氯气与氢气在一定条件下直接化合而制得。我们可以通过下述实验观察其反应情况,收集氢气和氯气各一瓶,将氯气倒扣在氢气瓶上,如图 10-2(1)所示,然后抽去中间玻璃片,使 H_2 和 Cl_2 混合均匀(2),这时看不到明显的化学反应,如用湿布包裹集气瓶,并把瓶口移近火焰(3),混合气体立即反应并发出强烈的爆鸣声。若用光(如紫外线)照射混合气体,也可使之发生反应:

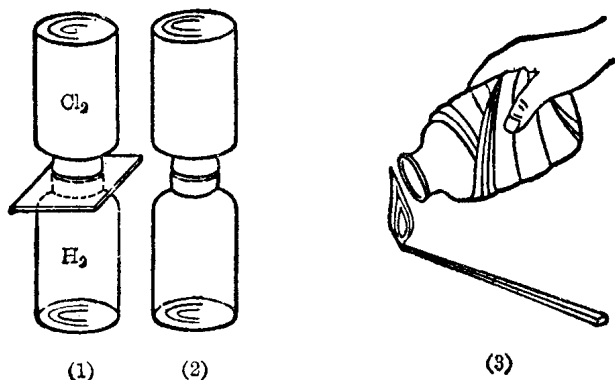
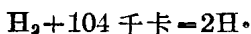
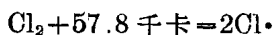


图 10-2 氢气与氯气的直接化合

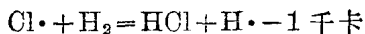


从实验情况可以看到， Cl_2 分子与 H_2 分子内各自原子间，虽然也存在着化分和化合的矛盾斗争，但在一般情况下是以吸引为矛盾的主要方面，故在混合气中看不到有化学反应发生。当外部供给足够的能量后，就可使它们分子内原子间的排斥作用转化为矛盾的主要方面而发生共价键的断裂，形成具有较高能量的原子。

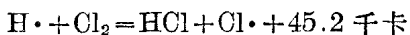


这种具有较高能量的原子 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 称为游离基。显然，由于 Cl_2 离解成 $\text{Cl}\cdot$ 所需能量较低，故在相同外加能量条件下，必然以 Cl_2 的离解为主。

生成的 $\text{Cl}\cdot$ (或 $\text{H}\cdot$) 游离基的最外层有一个未成对的，处于较高能级的电子，它们有夺取(或失去)一个电子以形成较稳定结构的强烈趋向，因而可以发生下面一系列的反应：



(H_2 分子的化分和 HCl 分子的化合)



(Cl_2 分子的化分和 HCl 分子的化合)

在这些反应中又可生成新的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 游离基, 并继续进行这些反应。也就是说, 在反应中, 一方面消耗活泼的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 游离基, 另一方面又产生了新的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 游离基。所以只要外界提供一定的能量, 产生第一批游离基后, 反应就好像由一连串的锁链那样一环扣一环地迅速地进行, 直到反应物全部作用完为止。这类反应叫做链锁反应, 游离基起到链的作用。

应该指出, 在某些特定条件下, 如温度高达 1700°C 以上时, 生成的 HCl 分子可能重新化分为氢原子和氯原子。

对立统一规律是宇宙的根本规律。氯和氢的反应从结果来看是个化合反应, 但实际上也是化分与化合这个化学运动的基本矛盾的对立统一过程, 是充满着旧分子的破坏和新分子的生成, 旧化学键的破与新化学键的立之间矛盾的斗争。

在工业生产中合成氯化氢以制备盐酸, 主要是以电解食盐水溶液生成的 H_2 与 Cl_2 作为原料进行直接合成的。由于合成氯化氢的链锁反应进行极快, 如果 H_2 和 Cl_2 象上述实验那样预先混合好, 一旦局部开始反应, 一瞬间反应即全部完成, 在极短时间内所产生的热量足以发生爆炸。因此, 在工业合成炉中采用内外套管分别通入 Cl_2 和 H_2 , 使氢气在氯气中进行燃烧反应(见图 10-3 中的合成炉)。在合成炉出口的气体中除了含有 HCl 外, 尚有少量 H_2O 和未反应完的 Cl_2 和 H_2 , 首先将它们通入冷却器冷却到 30°C 左右, 其中水汽冷凝, 同时溶入部分 HCl 而得到冷凝盐酸; 冷却后的 HCl 气体进入吸收塔用稀盐酸吸收可制得 31% 的工业盐酸, 未吸收完的

HCl 气体再进入尾气吸收塔用水吸收，得到的稀盐酸供吸收塔使用，而塔顶尾气（主要含有 H_2 和少量 Cl_2 等）则由鼓风机抽出处理，合成盐酸的生产流程示意于图 10-3。

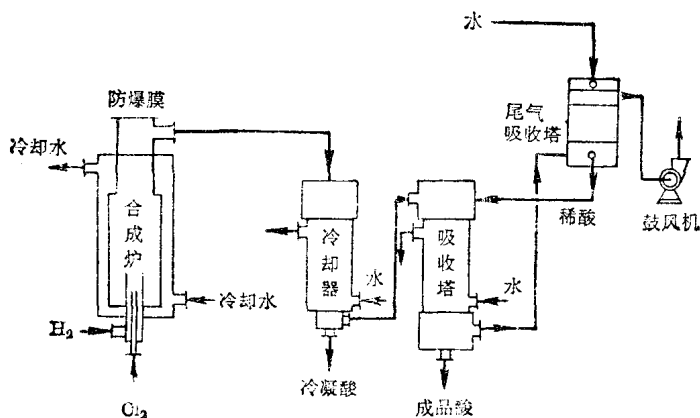


图 10-3 合成盐酸流程示意

三、氯的含氧酸及其盐

按照氯原子的外电子层构型 $3s^2 3p^5$ ，它与其他元素化合时的成键类型及价态可以归纳成三种情况：

第一，与电负性较小的金属元素化合时，能夺取 1 个电子形成离子键而具有 -1 价态（电价），例如前述的与金属钠反应构成的离子晶体。

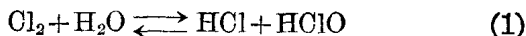
第二，与电负性适中的元素化合时，形成共用一对电子的共价键，按照它们电负性的差异，使共用的电子对发生偏移而构成极性共价键。例如与 H_2 反应生成的 HCl 中电子对偏向氯原子而使之呈 -1 价态（共价）

第三，与电负性比氯大的元素如氧化合时，由于共用电子

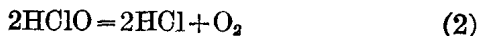
对偏向氧原子而使Cl呈正价态的化合物。氯原子的外层有7个电子,其中1个为未成对、六个为成对的。它除了能偏移1个未成对电子形成共价键外,另外三对电子还可能部分或全部地与氧原子构成配位键。因而氯可能生成+1、+3、+5、+7等多种价态的氧化物、含氧酸及相应的盐。如次氯酸 HClO 、亚氯酸 HClO_2 、氯酸 HClO_3 、和高氯酸 HClO_4 。

(一)次氯酸及其盐

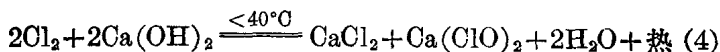
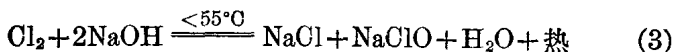
当 Cl_2 溶于水时就生成次氯酸:



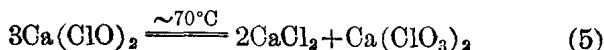
次氯酸是一个弱酸,其电离常数 $K_1 = 2.95 \times 10^{-8}$ 。很不稳定,仅存在于浓度不高于5%的水溶液中,在阳光的作用下可分解放出 O_2 :



当以 Cl_2 通入碱溶液时可得次氯酸盐:



上述两反应均为放热反应,由于次氯酸盐的热稳定性很差,当温度过高时它们会发生分解反应,生成氯酸盐:



故制次氯酸及其盐时要进行冷却。

次氯酸及其盐是强氧化剂,具有漂白性,可以漂白木浆、丝、布等纤维,亦可用于水的消毒。常用的次氯酸盐漂白剂有漂白粉、漂粉精和漂白液等,它们就是以 Cl_2 与不同组成的石灰或废稀 NaOH 溶液按上述(3)、(4)反应制得的,见表10-1。

表 10-1 次氯酸盐漂白剂的比较

名称	制造方法	组成	有效氯①	备注
漂白粉	Cl ₂ 通入固体消石灰	Ca(ClO) ₂ 、CaCl ₂ 、Ca(OH) ₂ 与水的复杂混合物②	28~35%	不稳定,受潮、受热或长期放置时,有效氯下降
漂粉精	Cl ₂ 通入 30~33% 石灰浆	3Ca(ClO) ₂ ·2Ca(OH) ₂ ·2H ₂ O 晶体	65~75%	较稳定,长期放置有效氯损失小,适用于湿热地区
漂白液	Cl ₂ 通入~15% 石灰浆, Cl ₂ 通入 15~20% NaOH 溶液	Ca(ClO) ₂ 、CaCl ₂ 等与水的混合物 NaClO、NaCl 的水溶液	7~9% ~10%	不稳定,适宜就地使用

- ① 有效氯表示含氯漂白剂的漂白能力,它是由次氯酸盐的氧化性产生的,在使用时每个 ClO⁻ 离子可以夺取 2 个电子,正与 1 个 Cl₂ 分子的氧化能力相当。为便于相互比较,生产上规定纯 Cl₂ 的有效氯为 100%,而把漂白剂中的次氯酸盐含量按氧化能力折合成氯气来表示,称为该漂白剂的有效氯。
- ② 漂白粉虽含有 CaCl₂,但不象后者容易潮解,这说明漂白粉不是 CaCl₂ 和 Ca(ClO)₂ 的简单混合物,而是由 Ca(ClO)₂、CaCl₂、Ca(OH)₂ 和 H₂O 组成的各种复盐的混合物。如 Ca(ClO)₂·2Ca(OH)₂、CaCl₂·Ca(OH)₂·H₂O、CaCl(ClO)·Ca(OH)₂·nH₂O (n=1,3,5) 等,其具体组成尚无定论。

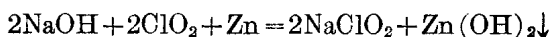
分析上述反应(1)、(5),反应前后氯原子的化合价发生了变化,在反应(1)中两个氯原子的化合价分别由 0 价变成 -1 和 +1 价;反应(5)中原来 +1 价的六个氯原子,有四个降低为 -1 价,而另二个则升高为 +5 价。象这类反应称为歧化反应或自身氧化还原反应。一般说来,具有高低不同价态的多价元素,当处于中间价态时,在适当条件下容易发生自身氧化还原反应。

(二) 亚氯酸钠

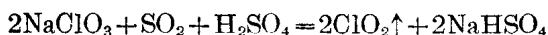
亚氯酸较次氯酸更不稳定,只能短时间地存在于水溶液

中,但其盐较为稳定,常用的有亚氯酸钠。它具有氧化能力适中的特点,在漂白织物时,既能氧化色素和杂质,但又不致损伤纤维本身,因而可以获得高质量的漂白成品。所以亚氯酸钠是一种优良的漂白剂,是次氯酸盐所不能比拟的,常用于涤纶等合成纤维的漂白。

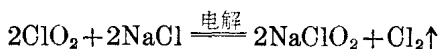
通常,亚氯酸钠是在还原剂(如锌粉、 Na_2SO_3 、低价氧化物 PbO 等)存在的条件下,以碱液吸收 ClO_2 而制得:



原料 ClO_2 是以氯酸钠为原料,在酸性介质中用 SO_2 还原制取。

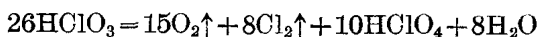


除上法外,目前我国已开始采用电化法由 ClO_2 和 NaCl 水溶液进行电解合成 NaClO_2 ,其过程可表示为:



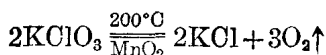
(三) 氯酸钾

氯酸是一个强酸,具有强氧化性,但稳定性较差,仅存在于水溶液中,当其浓度超过40%时即自行分解生成高氯酸。



氯酸盐较氯酸稳定,故具有较大的实用价值,其中以氯酸钾使用最广,它是比较稳定的强氧化剂。当氯酸钾与各种易燃物(硫、磷、有机物等)混合后,受到撞击时容易猛烈地爆炸,故它常用于制造炸药和火柴等。

氯酸钾在 MnO_2 催化剂存在时,加热便可迅速分解放出 O_2 :



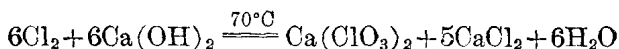
此反应是实验室制取氧气常用的方法。无催化剂存在时,小

心加热到 400°C 以上, 除小部分分解放出 O₂ 外, 大部分发生自身氧化还原反应:

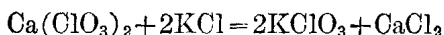


此反应常用以制取高氯酸钾。

氯酸钾的工业生产是利用在较高温度下, 次氯酸盐会发生歧化反应的特性, 用过量的 Cl₂ 通入 70°C 的石灰乳中首先制成氯酸钙:



然后再加入过量的 KCl 使之与 Ca(ClO₃)₂ 发生复分解反应:



将此溶液冷却到 15~20°C 时, KClO₃ 就以结晶析出。

(四) 高氯酸

氯的含氧酸中以高氯酸较为稳定, 能以无水液态存在。但它在贮运过程中易分解和爆炸, 其常用浓度一般为 70~72%。

高氯酸是目前已知酸中最强的酸, 但其氧化性却较氯酸弱, 其稀溶液几乎不显示氧化性, 在热、浓条件下仍可显示出很强的氧化性。工业生产上就是利用其氧化性去除人造金钢石中石墨等杂质; 在钢铁分析中, 用以氧化、溶解钢样中的铬、钨、钼、镍等成分。此外, 还利用高氯酸钾难溶于水的特性将高氯酸用作定量测定 K⁺ 离子的沉淀剂。

四、氯及其化合物性质的变化规律

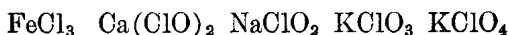
氯及含氯化合物如同一切客观事物一样, 本来是互相联系和具有内部规律的。在认识了它们的特殊本质以后, 我们

将进一步概括这种互相联系和内部规律性。

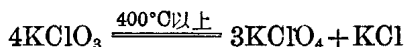
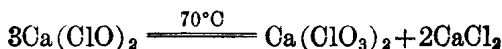
(一) 氯及其重要化合物的氧化还原性

前面所介绍的氯及其重要化合物可归纳成三种类型:

单质 氯化物 氯的含氧酸及其盐



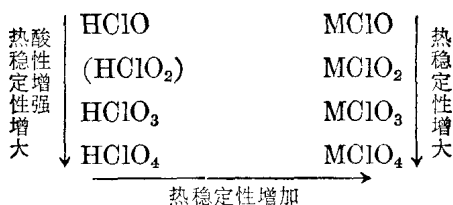
在这些氯及含氯化合物中, 氯的化合价有 -1 、 0 、 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 和 $+7$, 其中 -1 价的氯化物只具有还原性, $+7$ 价的高氯酸及其盐仅表现出氧化性外, 具有中间价态的单质氯及其它含氧化合物主要表现为氧化性, 但也具有还原性, 它们都可以进行自身氧化还原反应, 如:



人们掌握了这三类物质的氧化还原性及相互转化的规律后就可控制适当条件, 使反应朝着需要的方向进行。如由单质 Cl_2 出发, 可制得氯化物和各种含氧酸及其盐; 从这些含氯化合物出发, 在一定条件下亦可制得单质 Cl_2 。

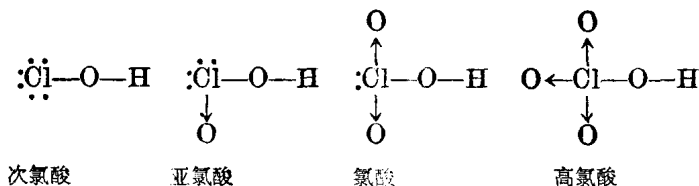
(二) 氯的含氧酸及其盐的酸、碱性与热稳定性

从所讨论过的氯的含氧酸及其盐的性质可以看出它们都不稳定, 都具有较强的氧化能力, 但就其个性而言, 还存在着相对的差异, 可归纳为如下的规律: 随着氯元素化合价的升高, 氯的含氧酸及其盐的酸性和热稳定性都增强, 其中含氧酸盐的热稳定性又较相应的含氧酸为高。



革命导师恩格斯指出：“在化学中，差不多在任何地方，如在氮的各种氧化物中，在磷或硫的各种含氧酸中，都可以看到‘量转变为质’，……”。在这里，氯的各种含氧酸(及其盐)中也生动地体现了这一自然规律。

它们之所以呈现这种递变规律是与其内部结构有密切联系的，以氯的各种含氧酸为例，其分子结构简式示意为：



从次氯酸到高氯酸，配位键(Cl→O)的数目依次为0, 1, 2, 3。由于Cl→O配位键中电子对偏移向氧原子而使氯原子显正电性，随着配位键的增多，中心氯原子的正电性相应地增高，而氯原子半径则相应地依次减小。这样，在Cl—O—H方向上氯对氧原子的吸引加强，使酸根离子的稳定性增强，从而表现为热稳定性的增强；另一方面在氧、氢原子间共用的电子对更偏近于O原子，O—H键的极性逐次增加，从而显示出酸性的增强。

氯的含氧酸中，因H⁺离子半径特别小，它对氧原子的吸引作用比含氧酸盐中金属离子M⁺大，从而削弱了酸根离子中Cl—O间的相互吸引作用，所以氯的含氧酸较相应的盐不

稳定。

(三) 氯的含氧酸及其盐的氧化性

氯的含氧酸及其盐均具有氧化性,在碱性条件下,氯的含氧酸盐显示的氧化性是随氯元素化合价的升高而减小的;在酸性条件下,除亚氯酸外,氧化能力也随氯元素化合价的升高而减小。但是这种氯的含氧化合物氧化性随化合价的增高而减小的规律并非绝对的,象高氯酸在热和浓的条件下就表现出很强的氧化性。此外,这种规律也不具有普遍意义,就是在同一卤族中,溴、碘也不符合这个规律,至于其它族的元素高价态的氧化能力一般均高于低价态的。

以上我们讨论了氯及含氯化合物性质的递变规律以及对这些规律的初步解释,它清楚地告诉我们,任何规律都有其一定的适用范围,亦充分地说明了,“任何关于物质构造及其特性的科学原理都具有近似的、相对的性质;”它们必将在人们认识客观事物的过程中不断获得发展。

习 题

- 1 试从 HCl 的合成阐述对立统一规律。
- 2 由 Cl_2 出发可制取哪几种漂白剂? 写出其反应式并说明各种漂白剂的优缺点。
- 3 试设计以 NaCl 和 CaCO_3 为原料生产漂白粉的步骤,写出主要的反应方程式。
- 4 氯为什么能形成多种含氧酸及其盐? 它们的性质变化规律怎样?

第二节 卤素及卤化氢性质的变化规律

在认识了卤族元素的典型元素氯的个性之后,本节将扩大到认识卤素的共性及其内在的差异性。通过分析卤族元素

性质的递变规律，将更加深刻领会量变到质变这一自然界的普遍规律，现将卤素的一些主要性质列于表 10-2。

表 10-2 卤素的性质

性 质	元 素 名 称 和 符 号			
	氟 F	氯 Cl	溴 Br	碘 I
原子序数	9	17	35	53
外层电子结构	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
氧化数	-1	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
物态(常温、常压)	气	气	液	固
颜色(蒸气状态)	淡黄	黄绿	红棕	紫
熔点 (°C)	-223	-102.4	-7.3	113.6
沸点 (°C)	-187.9	-34.0	58.0	184.5
在水中溶解度 (20°C, 克分子/升)	—	0.090	0.210	0.00133
共价半径 (Å)	0.72	0.994	1.142	1.334
电 负 性	4.0	3.0	2.8	2.5

一、卤素某些物理性质的变化规律与分子间力

从表 10-2 可以看出卤素某些物理性质的变化是有一定规律的。例如，从氟到碘，在通常情况下的物态是由气态到固态；熔点、沸点由低到高等。为什么它们之间会呈现出如此有规则的递变规律呢？下面试图从卤素分子内部的矛盾运动及其相互作用力来解释这些现象。

大家知道，运动是物质的存在方式，而相互作用是我们从现代自然科学的观点考察整个运动着的物质时首先遇到的东西。在第八章中已介绍过化学键是构成分子的相邻原子之间的相互作用，它是决定物质分子化学性质的主要因素，但它不足以说明由于存在着分子间的相互吸引和排斥作用，而处于

一定聚集状态下的物质，所表现出来的各种物理性质。而物质的熔点、沸点以及三态间的转化关系正是说明了这种分子间作用力的客观存在。

当物质处于固态时，分子间的相互作用处于吸引和排斥的对立统一，但是以吸引为主，要使固态转化为液态就必须增加其排斥因素。恩格斯说：“热是排斥的一种形式。”当供给一定热量时，“它使固体的分子发生振动，从而减弱各个分子间的联系，直到最后出现了向液态的过渡；”此时在液态的物质中，分子间的相互作用又达到一个新的吸引和排斥的对立统一，但仍以吸引为主。如果继续加热，分子获得更大的能量，从而使分子愈来愈互相排斥，终至分子完全脱离物体，并以一定的速度一个一个地自由运动起来，而转化成气态。可见固态物质分子间的引力较液态分子强，而气态分子间则以斥力为主。

由此可见，凡物质分子间相互吸引比较强烈的，使之熔化、气化所需供给的热量也较大，其熔点、沸点一般较高。由表 10-2 中卤素的熔、沸点数据可推知：由 F_2 到 I_2 ，分子间的引力必定是由弱到强的。但是，这种卤素分子间作用力的本质是什么？其强弱又与哪些因素有关呢？

已经讲过，象卤素分子那样的由相同两原子以共价键结合时，组成非极性共价键，其共用电子对均等地围绕两个原子核运动（可参考图 8-4），成键电子云的中心恰在两个原子核的中间，正、负电荷的重心是重合的。那么，卤素分子间是否就不显示出任何电的现象，因而不发生任何变化了呢？显然不是的，因为在非极性的卤素分子内部，原子核和核外电子都在不间断地运动着，每一瞬时都会发生原子核和电子云之间的相对位移，使分子变形，分子中正、负电荷的重心暂时不

相重合，产生了瞬时的偶极，从而显示出电的现象，这种过程称为分子的极化。当然，如果把瞬息万变的情况平均起来看时，分子中正、负电荷的重心仍是重合的。

应该指出，这种分子极化的现象还可能发生在下述情况。当非极性的分子靠近极性分子时，极性分子中存在的偶极会对非极性分子发生电的吸引和排斥作用，使非极性分子因电子云和核的重心发生相对位移而变形和极化，这样所形成的偶极称为诱导偶极。诱导偶极与极性分子的固有偶极之间产生的相互作用力称为诱导力。其过程可参见图 10-4。

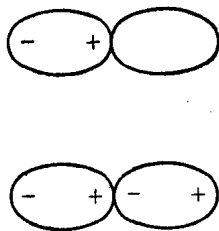


图 10-4 极性分子与非极性分子相互作用(诱导)示意

当两个卤素分子相互接近时，由于瞬时偶极的经常产生和相互影响，它们就会按同极相斥、异极相吸的原则发生相对转动，形成异极相邻的状态并相互吸引、相互靠拢；同时，组成两个分子的原子核与核之间，核外电子与电子之间的相互排斥作用却随着该两分子的相互靠拢而逐渐增大，当接近到一定距离时，电的吸引和排斥的相互作用就达成暂时的平衡，参见图 10-5。这种由于瞬时偶极而产生的相互作用力通常称为色散力。卤素分子的这种实际上在每一瞬间都存在着的瞬时偶极及由此产生的电的吸引和排斥，就是卤素分子间(也是其它非极性分子间)相互作用的本质。

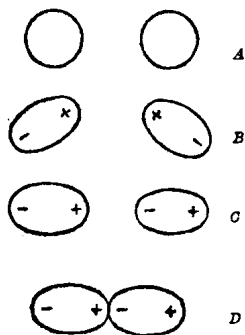


图 10-5 非极性分子间的瞬时偶极与色散作用
A—非极性分子示意
B—瞬时偶极极化变形
C—同极相斥，异极相吸
D—暂时的相对的平衡

是其它非极性分子间)相互作用的本质。

色散力的存在具有普遍性，凡是由运动着的原子核和电子云组成的粒子(原子、分子或离子)中都会出现瞬时偶极，因而在极性分子之间，和极性分子与非极性分子之间也都存在着色散力的作用。

卤素分子间存在着色散力，这是它们的共性；但自氟到碘，个别卤素分子间色散力的强弱是不一样的，即又存在着各自的个性。从氟到碘随着原子序数的依次增大，核电荷数和分子内电子层数逐个增多，分子的共价半径逐个增大，其相对大小示意于图 10-6。因此，由原子核和电子之间不间断的运动所导致的分子变形就逐个增大，所产生的瞬时偶极的极性(偶极矩)也依次增大，由此引起的色散力当然也相应增强。这就是卤素在某些物理性质上表现出来的递变规律的内因。正因为自氟至碘，分子间作用力的强度是由弱到强，故表现在它们的聚集状态上，在常温常压下 F_2 、 Cl_2 是气态， Br_2 是液态，而 I_2 则成为固态构成分子型晶体。但由于分子间作用力的强度①毕竟较微弱，所以分子型晶体一般硬度较小，熔点、沸点较低，如卤素的熔、沸点均较低，见表(10-2)。

总之，卤素分子内部的矛盾运动，以及分子间相互作用的强弱，揭示了卤素的某些物理性质随着卤素分子量的变化而

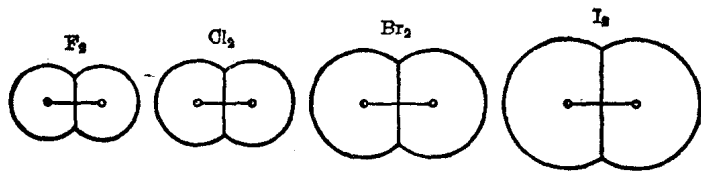


图 10-6 卤素分子的相对大小

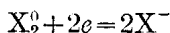
① 据实验测知，分子间作用力(包括诱导力、色散力以及后面提到的取向力)的强度一般为几千卡/克分子，较化学键的键能小一、二个数量级。

变化的规律。

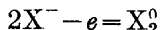
二、卤素化学性质的变化规律

(一) 卤素单质的氧化性和卤离子的还原性

氯原子的最外层电子结构为 $3s^23p^5$ ，而卤素的最外层电子结构为 ns^2np^5 ，它们都易夺取或吸引其他元素原子的一个电子形成负一价的卤离子。



在反应中卤素获得电子，化合价由 $0 \rightarrow -1$ ，是被还原的过程。因此，卤素单质常用作氧化剂。能与很多金属、非金属、氢、水等反应，但是反应的程度却有很大的差异，由表 10-3 可见卤素的氧化性是按 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的次序依次减弱的，这种差异的存在，正如第七章中已指出的那样，在同一主族中随着元素原子序数的递增，核外电子层数相应递增，其共价半径依次增大（见表 10-2），带正电荷的核对最外层电子的吸引作用依次递减，电负性依次减小，其非金属性或氧化性依次减弱。所以在卤素中，氟是最强的氧化剂，而碘则为最弱的氧化剂。从氧化性看次序为： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ 。另一方面，对于 X^- 来说，在一定条件下又可能失去外层电子：

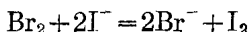
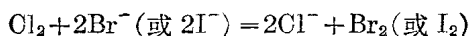
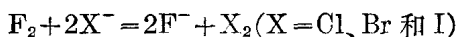


化合价由 $-1 \rightarrow 0$ 是被氧化的过程，故 X^- 可用作还原剂。由于自氟至碘电负性逐个减小，氟的原子核对外层电子的吸引最牢固，而碘离子则相对最易失去其外层电子。从还原性看次序为： $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。因此按氟至碘的顺序，每个卤素单质都可以将它右方所有的卤素离子氧化成为卤素单质。例如 F_2 可以从含有 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 的盐溶液中将它们氧化成 Cl_2 、 Br_2 或 I_2 ，而它自己则被还原成 F^- 离子。 Cl_2 不能氧化

表 10-3 卤素与一些物质的作用情况

卤素 作用物质	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
与金属作用	能和所有的金属作用	能和所有的金属作用, 但有些反应要加热	只能和金、铂等贵金属以外的金属作用	只能和金、铂等贵金属以外的金属作用
与氢作用	在低温, 暗处就能猛烈反应	在日光下或加热到 250°C 时反应迅速	在温度高于 600°C 时, 可以直接反应	在催化剂存在下方能化合, 反应可逆, 且平衡常数很小
与硫、磷作用	在低温就能猛烈反应	室温下可以直接作用, 反应比较激烈	可以直接反应, 但反应缓和	可以直接反应, 但反应缓和
与水作用	$F_2 + H_2O = 2H^+ + 2F^- + \frac{1}{2} O_2$ 常温时反应就激烈, 且还可进一步反应生成臭氧 O ₃ , 过氧化氢 H ₂ O ₂ 和 F ₂ O 等	$Cl_2 + H_2O \xrightleftharpoons{\text{日光}} 2H^+ + 2Cl^- + \frac{1}{2} O_2$ 反应缓慢, 主要进行的反应是: $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$ $K = 4.2 \times 10^{-4}$	$Br_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2Br^- + \frac{1}{2} O_2$ 反应极慢, 主要进行的反应是: $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Br^- + HBrO$ $K = 7.2 \times 10^{-9}$	$I_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + I^- + HIO$ $K = 2.0 \times 10^{-13}$

F^- ，但能将 Br^- 、 I^- 氧化成 Br_2 、 I_2 。 Br_2 不能氧化 Cl^- 和 F^- ，只能氧化 I^- 。即：



这类发生在卤素间的氧化还原反应，称为卤素间的置换反应。它们是工业上或实验室中从相应的溴化物或碘化物中提取单质溴或碘的反应基础。

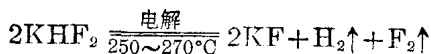
(二) 卤素与卤离子氧化还原性的应用

卤素与卤离子氧化还原性的应用很广泛。我们已知 Cl_2 具有较强的氧化性，可以用来制备漂白剂和消毒生活用水；用碘酒作皮肤消毒剂也是利用碘的弱氧化性；在分析化学中常利用 I_2 的弱氧化性或 I^- 的强还原性，测定不同氧化还原性能的物质；就是在卤素单质的制备中，也是按照卤离子还原性能的强弱，采用不同手段把它们从天然卤化物 MX 中氧化得到。

1. 用电解法由 F^- 离子制备 F_2

已知氯气可以用强氧化剂氧化 Cl^- 离子或电解饱和食盐水的方法获得。在氟的制备中，由于氟的电负性最大，是最强的氧化剂， F^- 离子的价电子最难被夺走，所以目前只能用电解含 F^- 离子化合物的方法制备 F_2 。由于氧的电负性比氟小，较 F^- 离子易失电子，如用含 F^- 离子的水溶液作为电解质，在阳极得到的将是 O_2 而不是 F_2 ，故生产上采用熔融氟化物进行电解。但因 HF 是分子型物质，不能导电；而 KF 虽能导电，可是熔点 ($998^\circ C$) 太高；以 HF 与 KF 构成复盐 KHF_2 作为电解熔盐，则既可导电且熔点又低 ($239^\circ C$)。当电解熔融的 KHF_2 时，可以在石墨阳极上得到 F_2 ，阴极则产生 H_2 ，其反

应为:

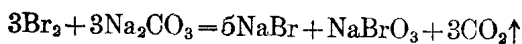


电解过程中实际消耗的是 HF, 故在电解液中须不断溶入 HF。

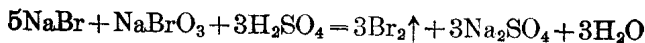
2. 用 Cl_2 氧化 I^- 和 Br^- 离子制备 I_2 和 Br_2

I^- 和 Br^- 离子较 Cl^- 离子的还原性强, 工业上常用前面所学过的卤素间的置换反应, 以 Cl_2 为氧化剂, 从含 Br^- 或 I^- 离子的溶液中制备单质。

溴大多是从制盐的苦卤中提取。为适应工农业生产的大量需要, 目前已发展了直接从海水中提取的空气吹出法。该法是, 首先用 10% H_2SO_4 将海水酸化至 pH 为 3.5~4, 然后通入 Cl_2 氧化, 使 Br^- 离子转化为 Br_2 , 接着用压缩空气把 Br_2 吹出, 并将含 Br_2 的空气通入吸收塔, 用 Na_2CO_3 溶液吸收富集:

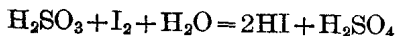


该吸收液经酸化后又可析出 Br_2 :



用蒸汽吹出, 含 Br_2 蒸汽经冷凝后得到溴水, 再经精馏就得到成品溴。

由于海水中所含无机碘极少, 它被富集于海带、海藻等海生物中。目前一般以 Cl_2 与海带或海藻灰的浸提液(含有 KI)作用, 将 I_2 置换出来, 然后如上册所述用有机溶剂萃取或如制溴那样也用空气吹出, 以 H_2SO_3 溶液吸收富集:



此吸收液再用 Cl_2 氧化可析出固态粗碘。

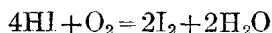
综上所述, 卤素的理化性质随原子序数的递增而作有规

律的变化,这反映了元素性质与其原子结构之间的辩证关系。卤素原子结构上的有规则变化决定了卤素及其化合物性质的递变规律,而卤素具有相似的特性,又反过来加深了我们对其内在结构相似性的认识。

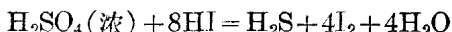
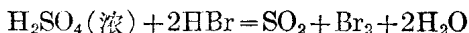
三、卤化氢和氢卤酸性质的变化规律

(一) 卤化氢 HX 的性质及其变化规律

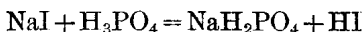
卤化氢都是无色、有刺激性臭味、易溶于水的气体。它们都是同一主族元素的氢化物,在性质上具有许多共同的特点,如还原性及其水溶液(氢卤酸)的酸性等。随着卤素原子量的增长,其氢化物又显示出具有一定差异性。如同卤离子还原性的顺序一样,卤化氢的还原性也是按 $\text{HF} \rightarrow \text{HI}$ 依次增大的。 HF 的还原能力最差,迄今为止还未知有一氧化剂能被 HF 还原,而 HI 却具有较强的还原性,它能在室温下被空气中的 O_2 逐渐氧化为 I_2 :



HBr 与 O_2 的作用很弱,而 HCl 则不发生反应。当以浓硫酸作用于 HCl 、 HBr 、 HI 时,浓硫酸不会被 HCl 还原,却可被 HBr 或 HI 还原成 SO_2 或 H_2S 。



由此可见在制取 HBr 和 HI 时,不能用浓硫酸与 NaBr 或 NaI 作用而要用磷酸。



卤化氢的其他性质也呈现有规则的递变趋势,如表 10-4 及图 10-7 所示。

表 10-4 卤化氢的性质

性 质	HF	HCl	HBr	HI
沸点(°C)	19.5	-84.9	-66.8	-35.4
熔点(°C)	-83.1	-114.8	-88.5	-50.8
生成热(千卡/克分子)	64.2	22.06	8.66	-6.20
溶解度, % (20°C, 1 大气压)	35.3	42	49	57
表观电离度, % (0.1M 18°C)	10	92.6	93.5	95
卤素离子半径(Å)	1.33	1.81	1.96	2.20
气体分子内核间距离(Å)	0.92	1.28	1.41	1.62
气体分子的偶极矩, D	1.91	1.04	0.79	0.88

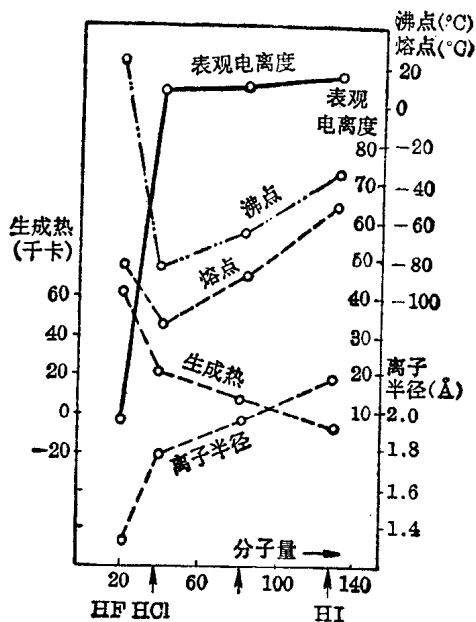
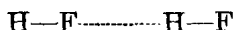


图 10-7 卤化氢性质

在这里,由于卤化氢是极性分子,存在着固有的偶极矩。当两个HX分子相互接近时,其偶极间会发生同极相斥、异极相吸的作用,并按异极相邻的状态进行取向(与前述非极性分子瞬时偶极间的作用相类似)。这种固有偶极间的定向作用力称为取向力。此外,在极性分子相互接近的同时,彼此的固有偶极也可以相互作用产生分子的变形与极化,因而还存在着诱导偶极和诱导力。由表中偶极矩数据可见,自 $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ 极性依次减弱,取向力和诱导力的大小也依次递减;另一方面,随着卤素离子半径的增大,HX分子的变形性相应增强,因而色散力也依次增大,这是矛盾着的两个方面。由于“事物的性质,主要地是由取得支配地位的矛盾的主要方面所规定的。”在HX分子间的相互作用中显然是色散力占有支配地位,因而使它们从固态液化或液态气化时,消耗于克服分子间相互作用的能量按 $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ 的顺序而增大,表现为熔、沸点的依次增高,如图10-7所示。但HF很特殊,按照上述规律,它的熔点、沸点应比HCl的低,但实际上却比HCl的高,为什么呢?这是由于HF分子间存在着一种特殊的分子间作用力-氢键的缘故。

(二)HF的特殊性和氢键

当氢与原子半径较小而电负性特高的氟以共价键结合时,成键的电子强烈地偏向氟的一边,氢原子几乎变成一个半径极小,带正电荷的核,并与另一个HF分子中带有部分负电荷的氟原子相吸引,使两者相互靠近。到一定距离时,氟原子核对氢原子核的斥力增大,当吸引与排斥相等时两个分子保持一定距离而形成对立的统一。这种一个HF分子中的氢原子与另一个HF分子中的氟原子间相互作用而形成的第二个键叫做氢键。



其中虚线连接表示氢键，它的键能是 6.7 千卡/克键，与分子间作用力相当。

氢键形成的条件是：和氢原子以共价键结合的原子要有足够大的电负性，同时其原子半径要小，象 F、O、N 等。具有 H—F，H—O，H—N 等强极性键的化合物如 HF、H₂O、NH₃ 等分子中均存在有氢键的作用。氯、溴、碘由于电负性较小，且原子半径较大，故在 HCl、HBr、HI 分子间不能形成氢键。

由于氢键的作用，使 HF 不是以单个分子存在，而是以若干简单分子结合成比较复杂的缔合分子(HF)_n 存在，气态氟化氢形成 (HF)₂、(HF)₃，液态的缔合程度更大，固态氟化氢则是由很长的 (HF)_n 链组成的大分子。

由于氟化氢中存在着氢键和缔合分子，所以当它从固态液化或液态气化时，首先要吸收一定的能量以使缔合分子间的氢键断裂而成为较小的缔合分子以至简单分子，然后还需克服一般的分子间作用力，故消耗的能量就更多。因此，对于不形成氢键的 HI—HBr—HCl 来讲，HF 的熔点、沸点就不符合它们的递变降低规律了。

同样，在 HX 的其他一系列性质上都显示出 HF 的特殊性，如 HX 的水溶液都是酸(称为氢卤酸)，其中氢氟酸、氢溴酸和氢碘酸都是呈强酸性，可认为完全电离(具有很高的表观电离度)。但氢氟酸却是弱酸，在水溶液中进行一系列类似弱电解质的电离平衡：



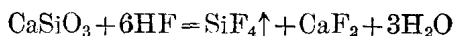
其中

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7.2 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = 5$$

由于 HF 键能大(表现为生成热大),同时也由于缔合作用而难于电离。例如在 1M 的氢氟酸溶液中, F^- 离子仅占 1%, HF_2^- 占 10%, 大部分成为多分子聚合的离子 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- ……等。

氢氟酸的酸性虽弱,但它却可以溶解许多其他酸所不能溶解的 SiO_2 、硅酸盐,因为它们可以发生下述反应:



人们利用氢氟酸的这一特性刻蚀玻璃。

已经知道,存在于 HF 分子间的氢键亦存在于 H_2O 、 NH_3 等具有强极性键 H—Y 的化合物分子间,它们的键能均在 10 千卡/克键以下,和一般分子间作用力属同一数量级。但氢键有两个特点,即具有饱和性和方向性。

氢键的饱和性表现在 H—Y 中的 H 只能和另一个 Y 原子相联结,形成一个氢键。这时,小小的氢原子核好象嵌在二个 Y 原子的电子云中间,如有第三个 Y 原子靠近氢核时,就会受到原来两个 Y 原子的排斥作用,使其无法靠近,所以一个 H—Y 只能形成一个氢键。同时,在 H—Y 与另一个 Y 原子相互作用形成氢键时,只有当氢键与 Y 的孤对电子(p 电子云)的对称轴方向一致,且 Y—H……Y 处在同一直线上时,相互作用才最为强烈,所以氢键具有方向性。

由于氢键的这些特性,使借氢键的联系而形成的缔合分子具有一定空间结构, HF 的缔合如图 10-8 所示,冰中水分

子的缔合如图 10-9 所示。

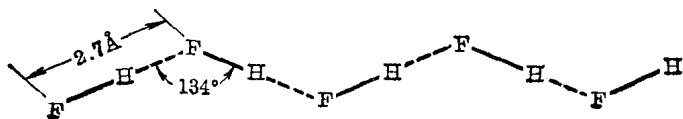


图 10-8 固态氟化氢 $[(HF)_n]$ 的链状结构

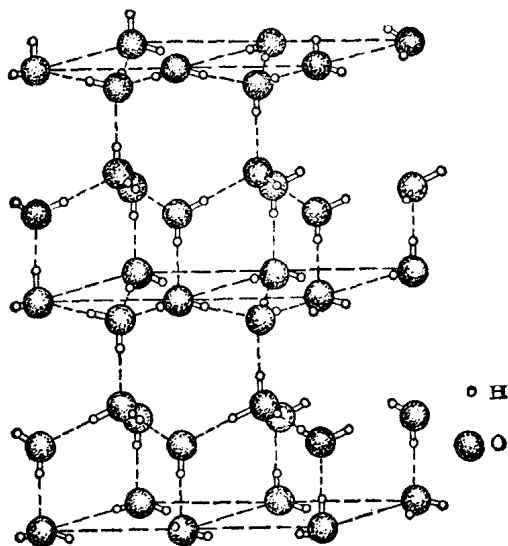


图 10-9 冰中水分子的缔合

习 题

1. 现有三瓶试剂，已知应为 NaCl 、 NaBr 、 NaI ，但标签失落，试鉴别之。
2. 试比较下列物质的酸性及氧化还原性
 - (1) 盐酸、氢溴酸、氢碘酸
 - (2) 次氯酸、氯酸、高氯酸
3. 各种卤素单质的制备方法有何共性和特殊性？

4. 试讨论卤素的物理性质(物态, 熔、沸点)及化学性质的变化规律。
5. 什么叫氢键? 其形成条件怎样? 试以氢键理论来解释在卤化氢物理和化学性质的递变规律中 HF 所表现出来的特性。

第三节 氧化还原

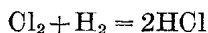
在前面已讨论过的氯与氢合成氯化氢、以碱液吸收 Cl_2 制造各种漂白剂以及用 Cl_2 制备 Br_2 、 I_2 的过程中都涉及到一类重要的化学反应, 即氧化还原反应。氧化还原反应不但在卤素及其化合物的制备、用途等工业方面获得重要的应用; 就是在农业上, 如植物的呼吸作用、光合作用和土壤中肥料肥效的转化等也都涉及复杂的氧化还原过程。例如, 铵态氮肥在土壤内硝化细菌的氧化作用下会转变为 NO_2^- 和 NO_3^- 离子态氮肥, 而后者又会在反硝化细菌的还原作用下形成无效的 N_2 ; 又如土壤中的有机质在透气良好的条件下会矿质化而释放出养分, 可是在透气不良的还原条件下, 则又会形成一些阻碍作物生长的有害物质如 H_2S 等。我国劳动人民在长期种植水稻的实践中, 总结出为确保丰产的重要措施之一是切实抓好田间水浆管理, 适时地进行“搁田(烤田)”也是控制土壤氧化还原条件的一种措施。可见, 在工农业生产中, 人们正广泛地应用氧化还原反应原理进行各种实践活动。

本节从卤素的氧化还原性质出发, 进一步说明这类反应的本质; 并介绍一些常用的氧化剂和还原剂, 以及氧化还原方程式的配平方法。

一、氧化与还原

在上册讨论 H_2 的还原性时曾指出, 元素的化合价发生

变化的反应叫做氧化还原反应。从卤素的氧化性与卤离子的还原性的讨论中可以知道，元素化合价发生变化是由于电子的转移(得与失)而产生的。氯气与氢气反应生成氯化氢：



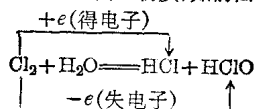
生成的 HCl 分子中，由于氯原子电负性大，使氯与氢间共价键中的共用电子对偏移而靠近氯原子，氯的化合价由 0 降至 -1，而氢则由 0 升高为 +1。象这类反应，虽然没有电子的转移，但却发生了电子的偏移，从而引起了化合价的变化，它们也是氧化还原反应。

所以，凡是由于电子转移(或偏移)而使单质或化合物中原子的化合价发生改变的反应就叫做氧化还原反应。这就构成了氧化还原反应区别于其他化学运动(如离子互换反应、中和与水解反应等)的特殊本质。在这里，失去电子，使化合价升高的过程叫氧化；得到电子，使化合价降低的过程叫还原。在反应中失去电子而化合价升高的物质称为还原剂，因为它使另一物质得到电子而被还原；在反应中夺得电子而化合价降低的物质称为氧化剂，因为它使另一物质失去电子而被氧化。这样，电子的得与失，氧化与还原，氧化剂与还原剂①就构成了氧化还原反应矛盾着的两个方面。它们的矛盾运动，同样也符合对立统一的根本规律。

(一) 氧化-还原的矛盾斗争

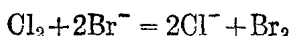
在氧化还原反应中始终存在着氧化剂与还原剂之间争夺

① 有时氧化剂和还原剂可以是同一物质，如前面讨论过的歧化反应：

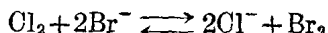


其中 Cl_2 分子的一个原子失去 1 个电子，就起了还原剂的作用，而另一个原子则得到 1 个电子，则起了氧化剂的作用。

电子的矛盾。如在



反应中,由于氯的电负性较溴强,氯原子对电子的争夺能力大于溴原子。因此,氧化剂 Cl_2 夺得还原剂 Br^- 离子的电子而从较高价的氧化态(Cl_2)转变为低价的还原态产物(Cl^-);与此同时,还原剂 Br^- 失去电子而从低价的还原态(Br^-)转变为较高价的氧化态(Br_2)。由于 Cl^- 离子具有重新失去电子的倾向, Br_2 也有夺取电子的倾向,因此在生成的产物之间也形成了一个逆向的氧化还原反应($\text{Br}_2 + 2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{Br}^-$)。也就是说,氧化剂与还原剂反应变为生成物后,争夺电子的矛盾斗争不是消失了而是转化成为新的争夺电子的过程。氧化还原反应是可逆地进行着的。

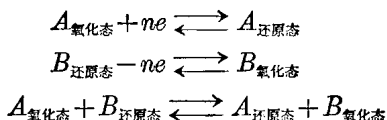


在正反应与逆反应之间也存在着矛盾的斗争。而且,即使当正、逆反应互相抗衡、势均力敌达到氧化还原平衡时,这种矛盾斗争也还是存在的。

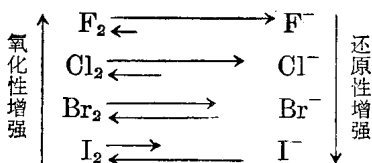
(二) 氧化-还原矛盾的同一性

在氧化还原过程中,电子是不生不灭的,所以没有还原剂的失电子,也就没有氧化剂的得电子。氧化剂是还原剂发生氧化的条件。同样,还原剂是氧化剂发生还原的基础。因此,氧化与还原必然同时发生,氧化剂与还原剂必然同时存在,它们是相互对立而又相互依存地共处于一个氧化还原反应体系中,这就是同一性表现的一个方面。

另一方面表现在氧化还原反应中,当氧化剂和还原剂通过争夺电子的矛盾斗争以后,各自向着和它自己相反的方向、向着其对立面的方向转化。也就是 $A_{\text{氧化态}}$ 转变成了 $A_{\text{还原态}}$, $B_{\text{还原态}}$ 则转变成了 $B_{\text{氧化态}}$ 。



它们构成了氧化还原反应过程中反应物和生成物，或正反应和逆反应之间的矛盾斗争。一般说来，反应物(氧化剂和还原剂)构成矛盾的主要方面，因为它决定了生成物或逆反应的性质，因而也就决定了反应的可能性和反应进行的程度。以前面讨论过的卤素置换规律为例：



一般情况下，由较强氧化剂(如 Cl₂)与较强还原剂(Br⁻、I⁻)发生氧化还原反应而生成较弱还原剂(Cl⁻)和较弱氧化剂(Br₂、I₂)的过程就进行得比较完全，就是说，正反应在可逆反应中占优势的方向。其中，由于 I⁻ 较 Br⁻ 离子的还原性强，因此 Cl₂ 与 I⁻ 离子的反应显然比与 Br⁻ 离子的反应较为完全。

各种氧化剂与还原剂的相对强弱程度主要取决于物质的本性(构成物质的原子或离子得失电子的难易)，但也和反应条件密切相关。当条件(温度、压力、反应物浓度、介质的酸碱性等)不同时，它们的相对强弱程度往往会发生变化。有关这方面的问题将在下一章电化学中讨论。

在生产实践中，判断一个氧化还原反应时，不仅考虑它们的可能性，还应考虑它们的现实性，即必须控制适当条件以促使反应进行得既快又完全。氧化还原反应和中和反应不同，中和反应瞬间可完成，氧化还原反应则比较复杂而缓慢。

影响氧化还原反应速率的因素与一般化学反应相同，也包括反应物的浓度、反应温度以及催化剂的存在与否。例如， Cl_2 与 H_2 在常温下于暗处几乎不进行反应，但在日光照射下或加热至 250°C 时会发生爆炸式反应。

此外，在氧化还原可逆反应中，正反应和逆反应是对立统一的一对矛盾，在一定条件下，正、逆氧化还原反应速度趋于相等时达到相对的、暂时的平衡。人们掌握了平衡移动的规律，控制一定的生产条件，使反应朝着高产优质的方向转化。例如，工业上利用 Cl_2 氧化卤水中的 Br^- 离子制溴时，就是用热蒸汽吹出法将生成的 Br_2 不断地从溶液中吹出，从而使反应始终朝着生成 Br_2 的方向进行。

二、常用氧化剂和还原剂

氧化剂和还原剂都只有相对的含意。氧化剂(或还原剂)的强弱取决于其争夺电子能力的大小，这种争夺电子的能力主要由其内部结构决定，同时还和与它相互作用的物质结构，以及反应条件等有关。常用的氧化剂与还原剂见表 10-5。

下面以过氧化氢 H_2O_2 、高锰酸钾和亚硫酸及其盐为例，说明氧化剂和还原剂在实际反应中的情况。

(一)过氧化氢 H_2O_2

过氧化氢俗称双氧水，其分子结构中有过氧键—O—O—，它们各连接 1 个氢原子。纯 H_2O_2 是一种淡蓝色的粘稠液体，可以以任何比例与水混合，通常制成 3% 和 30% 两种水溶液。在 H_2O_2 中氧的化合价表现为 -1 价，即介于其一般的价态 -2 与 0 之间，它既可用作氧化剂，又可用作还原剂。

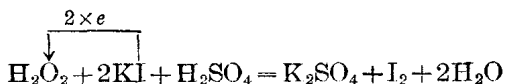
1. H_2O_2 的氧化性

在试管中加入 2 毫升 3% H_2O_2 水溶液，再加几滴 6N

表 10-5 常用氧化剂与还原剂

氧化剂			还原剂		
	氧化剂	还原产物		还原剂	氧化产物
(一) 非素 金单 质元	O ₂	O ⁻	(一) 活属 液及 金H ₂	Na	Na ⁺
	Cl ₂	Cl ⁻		Mg	Mg ⁺⁺
	Br ₂	Br ⁻		Al	Al ⁺⁺⁺ , AlO ₂ ⁻
	I ₂	I ⁻		Zn	Zn ⁺⁺
				Sn	Sn ⁺⁺ , Sn ⁴⁺
			H ₂	H ⁺	
(二) 高属 价离 金子	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	(二) 低属 价离 金子	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
	Cu ⁺⁺	Cu ⁺		Cu ⁺	Cu ⁺⁺
	Sn ⁴⁺	Sn ⁺⁺		Sn ⁺⁺	Sn ⁴⁺
(三) 元价 素含 高氧 价化 或合 较物 高	MnO ₄ ⁻	Mn ⁺⁺ , MnO ₂	(三) 元态 素化 低合 价物	I ⁻	I ₂
	ClO ₃ ⁻	Cl ⁻		H ₂ S	S
	ClO ⁻	Cl ⁻		CO	CO ₂
	H ₂ O ₂	H ₂ O, OH ⁻		H ₂ O ₂	O ₂
	Cr ₂ O ₇ ⁻	Cr ⁺⁺⁺		SO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻
	HNO ₃	NO ₂ , NO		H ₂ C ₂ O ₄	CO ₂
	浓 H ₂ SO ₄	SO ₂ , S, H ₂ S			
	PbO ₂	Pb ⁺⁺			

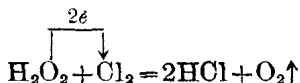
H₂SO₄ 溶液(作为酸性介质)和几滴 KI 溶液, 震荡试管后可发现溶液由无色变成棕色, 说明有 I₂ 析出, 其反应为:



在此反应中 H₂O₂ 用作氧化剂, 它从 I⁻ 夺取电子而被还原成 H₂O。

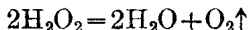
2. H₂O₂ 的还原性

当 H₂O₂ 遇到强氧化剂 Cl₂ 时, 可以将 Cl₂ 还原成 Cl⁻ 离子, 同时放出 O₂。



工业上常利用此反应除去用 Cl₂ 漂白过的织物上的残余氯。

由于 H₂O₂ 在氧化还原反应中的产物为 H₂O、OH⁻(碱性介质中)、O₂ 等, 反应系统没有引入新的杂质, 所以在工业上获得广泛的应用。一般情况下, 由于过氧键结构不稳定, 过氧化氢溶液会慢慢地分解成为水和 O₂。反应方程式如下:



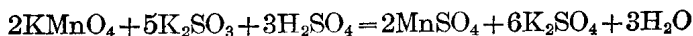
当加热, 见光或重金属离子存在时能加速它分解, 分解放出的氧可使其它物质氧化, 所以过氧化氢的氧化性比还原性强得多。它主要用作氧化剂, 用以漂白丝、毛织物。3% 的稀溶液在医药上用作消毒剂, 高浓度的过氧化氢溶液供作火箭的高能燃料。

(二) 高锰酸钾 KMnO₄

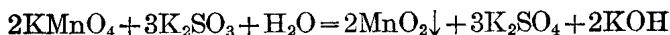
高锰酸钾是很强的氧化剂, 它与同一还原剂在不同介质(酸性、中性或碱性)中作用时, 可以得到不同的还原产物。下面用实验来说明这种现象, 在三个洁净的试管中各加入 2~3 毫升 KMnO₄ 溶液, 在管(1)、管(2)、管(3)中分别加入 6N

H₂SO₄、蒸馏水和 6N KOH 各 1 毫升，此时三个试管中的溶液均呈紫红色。当在三个试管中分别滴入 K₂SO₃ 溶液时，可以观察到管(1)褪为粉红色(近于无色)，管(2)中有棕褐色沉淀析出，管(3)中的溶液转为绿色。

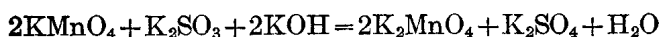
由此可见，在酸性、中性和碱性介质中，高锰酸钾可被还原成不同产物。在酸性介质中被还原成粉红色的 Mn⁺⁺ 盐，反应为：



在中性介质中生成棕褐色沉淀 MnO₂，反应为：



在碱性介质中，被还原成绿色的 +6 价的锰酸盐 MnO₄⁻，反应为：

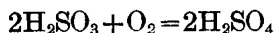


(三) 亚硫酸及其盐

硫元素可以形成多种价态的化合物，如硫酸(H₂SO₄)、亚硫酸(H₂SO₃)、硫(S)、硫化氢(H₂S)等，其中硫的化合价分别为 +6、+4、0 和 -2。浓硫(VI)酸是强氧化剂，而处于 +4 价态的亚硫酸及其盐则常用作还原剂，但当它与强还原剂反应时也可起氧化剂的作用。

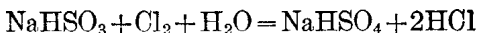
1. 亚硫酸及其盐的还原性

亚硫酸及其盐的溶液都具有还原性，在空气中可逐渐被氧化成硫酸及其盐：



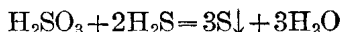
故亚硫酸盐常用作照像显影液的保护剂，以防止显影液氧化失效。

亚硫酸氢钠也具有还原性，常用作去氯剂以去除含氯漂白剂在织物中的残余氯。

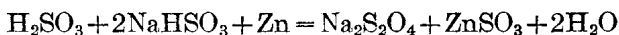


2. 亚硫酸及其盐的氧化性

当亚硫酸及其盐遇到强还原剂, 如 H_2S 时, 就表现出氧化性而被还原成单质硫。



工业上利用其氧化性用锌粉法生产连二亚硫酸钠(俗称保险粉), 其反应如下:



保险粉具有很强的还原性, 是纺织印染工业中的重要脱色剂。

从各种含硫化合物在氧化还原反应中所起的作用可以看到, 在同一元素所形成的不同价态的化合物中, 具有最高价态的化合物(如 S^{+6}) 可以用作氧化剂; 具有最低价态(如 S^{-}) 的化合物可用作还原剂; 处于中间价态(如 S^{+4}) 的化合物, 根据反应条件既可用作氧化剂, 也可用作还原剂。这一规律一般亦适用于其他变价元素。

三、氧化还原反应方程式的配平

在化工生产和科学实验中, 常需根据化学方程式中所表达的各物质之间的数量转化关系来指导实践。在第二章中我们已学过用视察法配平一般较简单的化学方程式, 但是, 对于某些较复杂的氧化还原反应方程式, 其系数往往难以视察出来。人们根据氧化还原反应矛盾的特殊性, 总结出配平其方程式的关键是: 使反应中氧化剂和还原剂得失的电子数(或表现为氧化数的升降值)相等, 同时使每一元素的原子数在反应前后保持不变。于是, 就出现了“离子-电子法”和“氧化数法。”

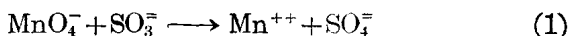
应该指出，不管用哪一种方法配平，在书写反应产物时，必须以实践为基础，注意在特定条件下的实际产物。

(一) 离子-电子法

在水溶液中进行的较复杂的氧化还原反应一般均用离子-电子法配平。配平步骤举例：

[例1] 配平 KMnO_4 与 K_2SO_3 在酸性介质中生成 MnSO_4 和 K_2SO_4 的化学方程式。其具体步骤如下：

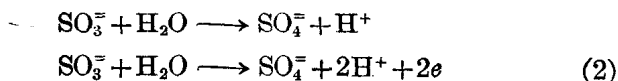
(1) 根据反应写出未配平的离子方程式：



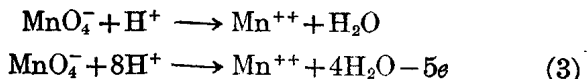
(2) 将上述反应剖析为矛盾的两个方面，列出两个半反应式。一个代表还原剂被氧化的反应；另一个代表氧化剂被还原的反应。配平这两个半反应式，使箭号左右的原子数与电荷数相等。



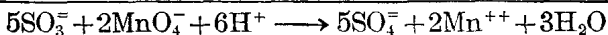
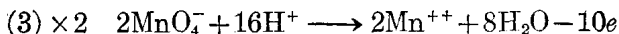
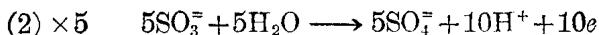
式中产物的氧原子数较反应物多，反应又在酸性介质中进行，所以可在上式反应物中加 H_2O ，生成物中加 H^+ 离子，然后进行各元素原子数和电荷数的配平，可得：



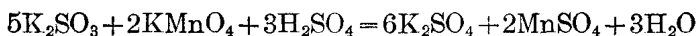
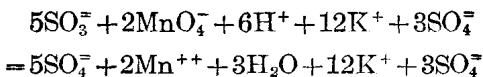
同样，在反应物中加 H^+ 离子，生成物中加 H_2O ，得配平方程式：



(3) 根据氧化剂和还原剂得失电子数相等的原则，在两个半反应式中应各乘以适当的系数，即以 (2) 式 $\times 5$ 、(3) 式 $\times 2$ ，然后相加，得到一个配平的离子方程式：

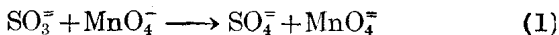


(4) 加上没有参加反应的正、负离子, 写出一个完全的反应方程式:

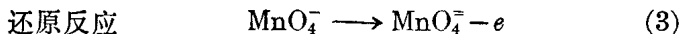


[例 2] 配平在碱性介质中, KMnO_4 与 K_2SO_3 反应生成 K_2MnO_4 和 K_2SO_4 的化学方程式。

解: (1) 列出未配平的离子方程:

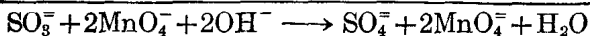
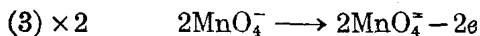
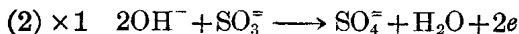


(2) 写出和配平两个半反应式:

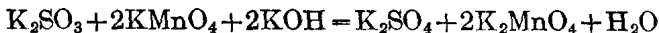


由于该反应在碱性介质中进行, 故应加入 OH^- 和 H_2O 来配平氧原子数。

(3) 使两个半反应式的得失电子数相等, 相加即得:

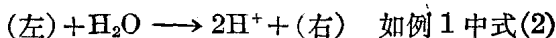


(4) 完整、配平方程式:

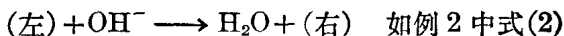


从上面两例可知, 当氧化还原的两个半反应式两边的氧原子数不等时, 应根据反应介质情况加 H^+ 、 OH^- 离子或 H_2O 进行调节, 其规律大致为:

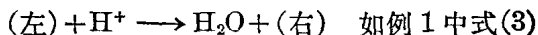
(1) 当反应物氧原子数少于生成物氧原子数时：
在中性或酸性介质中应为：



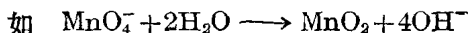
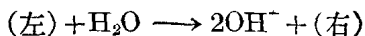
在碱性介质中则为：



(2) 当反应物氧原子数多于生成物时：
在酸性介质中应为：



在中性或碱性介质中应为：



(二) 氧化数法

某些气体或固体间的氧化还原反应，如合成氨、硫铁矿氧化制取二氧化硫等反应。它们显然不能写成离子的形式，此时可采用氧化数法配平。

1. 什么叫氧化数

某元素的氧化数就是其原子形成分子时，得、失或偏移的电子数。它标志了该原子所处的氧化还原状态，确定元素氧化数的原则是：

(1) 单质的氧化数为零。如 H_2 中 H 的氧化数为零，Zn、Fe 的氧化数亦为零。

(2) 在一般化合物中，氢的氧化数为 +1(活泼金属的氢化物，如 NaH 中 H 的氧化数为 -1)，氧的氧化数为 -2(过氧化物中为 -1)。

(3) 在离子化合物中，单原子离子的氧化数等于它所带的电荷数，如 NaCl 分子中钠的氧化数等于 Na^+ 离子的电荷数，即 +1；而氯的氧化数就是 Cl^- 离子的电荷数，即 -1。在

多原子离子中，有关元素氧化数的代数和等于该离子所带的电荷。如 SO_4^- 离子中硫的氧化数可由下式解出：

$$\text{S} + 4 \times (-2) = -2, \text{S} = +6$$

(4) 在共价化合物中，往往可根据元素的相对电负性大小及化合价来确定。电负性大的为负值，电负性小的为正值，如在 CO_2 中 O 的电负性大于碳的，所以氧的氧化数为 -2 ，碳的氧化数为 $+4$ 。

(5) 在化合物分子中各元素的氧化数之代数和应等于零。

根据这些原则，我们可以计算出复杂分子中各元素的氧化数。

[例 1] 高氯酸 HClO_4 中氯的氧化数可由下式求出：

$$+1 + \text{Cl} + 4 \times (-2) = 0 \quad \text{Cl} = +7$$

[例 2] 重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中 Cr 的氧化数求解如下：

$$2 \times 1 + 2\text{Cr} + 7 \times (-2) = 0 \quad \text{Cr} = +6$$

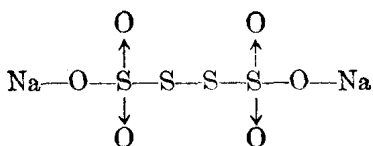
[例 3] 磁铁矿 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化数可由下式求出：

$$3\text{Fe} + 4 \times (-2) = 0 \quad \text{Fe} = +\frac{8}{3} = +2\frac{2}{3}$$

[例 4] 连四硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 中 S 的氧化数可由下式求出：

$$2 \times 1 + 4 \cdot \text{S} + 6 \times (-2) = 0 \quad \text{S} = \frac{10}{4} = 2\frac{1}{2}$$

在[例 3]、[例 4]中 Fe 与 S 的氧化数为分数，这是因为在[例 3] Fe_3O_4 中的 Fe 存在着两种氧化数，它实际上是铁酸亚铁 $\overset{++}{\text{Fe}}(\overset{+++}{\text{Fe}}\text{O}_2)_2$ 。在[例 4] $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 中的四个 S 处于不同的氧化状态。其结构式为：



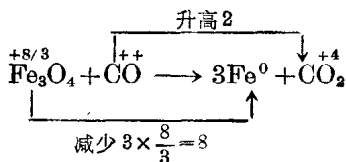
可知,中间两个S的氧化数为零(无电子的得失或偏移),而两端两个S的氧化数为+5(在一个共价键和两个配位键中S的5个价电子均偏移向O原子)。所以非整数的氧化数是一种平均的、表观的氧化状态。

上册和本书所提化合价的概念,实际上是与氧化数一致的。严格地说,化合价只表示元素化合时原子间的数量关系,即分子结构中的离子键(电价),或共价键(共价)数,而没有正、负之分。至于“零价”、“正价”、“负价”已属氧化数的含义。

2. 氧化数法配平氧化还原方程式的步骤

[例 1] 以磁铁矿 Fe_3O_4 为原料在高炉中炼铁时,主要发生 CO 与 Fe_3O_4 的氧化还原反应,生成 CO_2 和 Fe 。配平此方程式的具体步骤:

(1) 根据反应列出反应物和生成物的分子式,并标出氧化数有改变元素的氧化数。确定氧化剂(氧化数降低者)和还原剂(氧化数升高者),并标明它们氧化数的降低或增高数值:



在这里, Fe_3O_4 是氧化剂,反应前后每个 Fe_3O_4 分子中 Fe 的氧化数降低了 $3 \times \frac{8}{3} = 8$; CO 是还原剂,反应前后每个 CO 分子中 C 的氧化数升高了 2。

(2) 根据氧化剂氧化数降低总数等于还原剂氧化数升高总数的原则, 确定氧化剂和还原剂相应分子式的系数。即:

氧化数降低数 × 氧化剂分子数 = 氧化数升高数 × 还原剂分子数

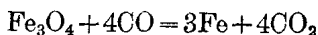
$$8 \times \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 系数} = 2 \times \text{CO 系数}$$

$$\therefore \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 系数}}{\text{CO 系数}} = \frac{2}{8} = \frac{1}{4}$$

由此可得: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \longrightarrow 3\text{Fe} + \text{CO}_2$

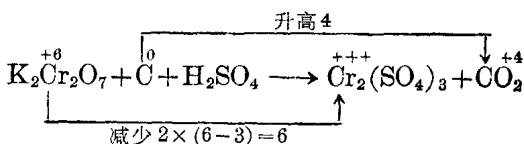
(3) 根据反应物系数确定生成物系数, 最后核对各元素的原子数并进行配平。

因为式左边 CO 系数为 4, 显然右边 CO_2 亦应加系数 4, 然后核对两边的氧原子数, 即得配平的方程式:



[例 2] 在测定土壤中腐殖质^①含量时, 主要是在酸性介质中重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与腐殖质里所含碳素间的氧化还原反应, 产物为 Cr^{+++} 和 CO_2 , 配平此方程式。

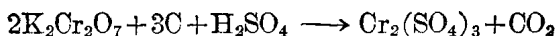
解: (1) 列出标明氧化数增减的反应式:



(2) 确定氧化剂和还原剂的系数:

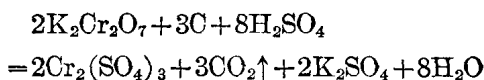
$$\frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 系数}}{\text{C 系数}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

① 动植物残体和施入土壤中的各种有机肥料, 在土壤积水、温度低、通气不良的条件下, 在嫌气性微生物的作用下, 慢慢腐烂、分解, 然后再重新合成的一种黑色的胶体物质称为腐殖质。它既是土壤养分的重要来源, 又可改善土壤的物理性能。



(3) 完整并配平方程式:

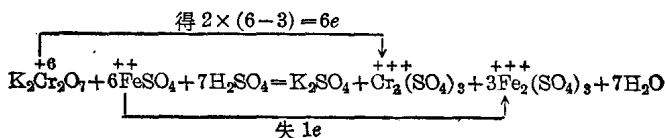
从上式可知, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 C 的系数已经肯定。因反应物中有 4 个 K 、4 个 Cr 和 3 个 C , 故生成物中应有 2 个 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、2 个 K_2SO_4 和 3 个 CO_2 。既然式右边有 8 个 SO_4^- , 则左边需要 8 个 H_2SO_4 才能平衡。最后从左边过量的 H 、 O 原子可确知反应后生成了 8 个分子的 H_2O , 于是配平的方程式为:



(三) 氧化还原当量

在第三章中已经详细地介绍过当量的概念和酸、碱、盐当量的计算, 那都是针对物质在非氧化还原反应, 即反应前后无氧化数变化的一类反应中彼此相当的重量。这里, 在氧化还原反应中, 氧化剂与还原剂之间也存在当量关系。由于氧化剂夺得的电子数必与还原剂失去的电子数相等, 就是说夺得 1 个电子的氧化剂的重量恰与失去 1 个电子的还原剂的重量相当。因此, 就将氧化还原反应中相当于得失 1 个电子的物质重量称为该物质的氧化还原当量。

例如在土壤腐殖质的分析中, 过量的重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用硫酸亚铁 FeSO_4 滴定, 其反应为:



反应过程中, 还原剂硫酸亚铁 FeSO_4 中的 Fe^{++} 失去 1 个电子成为 Fe^{+++} , 故其当量即为分子量:

$$\text{FeSO}_4 \text{ 当量} = \frac{\text{FeSO}_4 \text{ 分子量}}{1}$$

至于氧化剂重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 中, 2 个 Cr^{+6} 夺取 6 个电子成为 2 个 Cr^{+3} , 故其当量应为分子量的 $1/6$ 。

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 当量} = \frac{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 分子量}}{6}$$

所以, 物质的氧化还原当量, 等于氧化剂或还原剂的分子量除以它们在反应过程中每个分子所得到或失去的电子数。

$$\text{氧化剂或还原剂的当量} = \frac{\text{氧化剂或还原剂的分子量}}{\text{得到或失去的电子数}}$$

前面谈到 KMnO_4 与同一还原剂 K_2SO_3 反应时在不同介质中得到不同的还原产物, 其相应的电子转移数也各不相同, 氧化还原当量也就不同, 如下表:

表 10-6 KMnO_4 在不同介质中的还原产物、得电子数及氧化还原当量

反应介质	KMnO_4 还原产物	反应中夺取的电子数	KMnO_4 氧化还原当量
酸性	Mn^{++}	5	$\frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5} = 31.608$
中性	MnO_2	3	$\frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3} = 52.68$
碱性	MnO_4^-	1	$\frac{M_{\text{KMnO}_4}}{1} = 158.04$

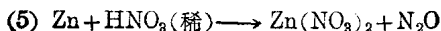
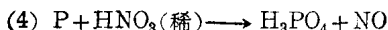
由此可见, (1) 氧化还原当量与酸碱中和当量相似, 也不是固定不变的, 同一物质在不同的反应中可以呈现出不同的当量值。因此, 我们在计算某物质的氧化还原当量时, 必须先知道它参加的反应是什么? 得失电子数是多少? (2) 与酸碱中和相似, 氧化剂与还原剂之间也是以等当量数进行反应的, 所以在溶液中进行的氧化还原反应, 其当量浓度 N 与反应体

积 V 的乘积仍符合下列关系:

$$N_{\text{氧化剂}} \times V_{\text{氧化剂}} = N_{\text{还原剂}} \times V_{\text{还原剂}}$$

习 题

1. 氧化还原反应的本质是什么? 试用对立统一观点分析氧化与还原、氧化剂与还原剂、氧化态与还原态间的辩证关系。
2. 配平氧化还原反应方程的基本原则是什么? 离子-电子法和氧化数法有何异同处?
3. 分析下列氧化还原反应中, 哪些是氧化剂? 哪些是还原剂? 求算它们的氧化还原当量, 并完成和配平方程式。



复 习 题

1. 试解释下列问题
 - (1) 液体氯是用钢瓶贮运的, 为什么装液氯以前必须仔细选用干燥钢瓶?
 - (2) 为什么不能用硝酸或浓硫酸同卤化物反应制 HBr 和 HI ?
 - (3) 新制的氯水和搁置长久的氯水在成分上有什么不同?
2. 当用浓盐酸(37%, $d=1.19$)50 毫升与足够量的 MnO_2 反应制取 Cl_2 时, 如果所用盐酸中仅 80% 被氧化成 Cl_2 , 则可生成多少 Cl_2 ? 将它通入碘化钾溶液中, 最多可置换出多少克 I_2 ?
3. 在下列两反应中, 盐酸所起的作用是否相同? 指出反应中的氧化剂和还原剂
 - (1) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{浓}) = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 - (2) $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$

4. 氧化还原反应与中和、水解或沉淀、溶解反应有什么本质上的区别?如何从反应式中加以判断?
5. 说某物质是“强氧化剂”或“氧化能力强”或“容易被还原”或“容易夺取电子”意思有何不同?
6. 某种海水试样含 Br^- 离子 50 p.p.m., 如将这种海水中所含的 Br^- 离子氧化(假定完全氧化), 则每吨海水至少要通入 Cl_2 多少升(标准状况下)?然后用空气吹出生成的 Br_2 , 并以 Na_2CO_3 溶液吸收, 问至少要用多少克 Na_2CO_3 才能把 Br_2 完全吸收下来?
7. 某氧化铁厂测定产品 Fe_2O_3 的含量, 称取产品 0.2920 克, 用盐酸溶解, 并将 Fe^{+++} 还原为 Fe^{++} , 然后用 0.1000N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 共用去 36.12 毫升, 求产品中 Fe_2O_3 的含量(%)。
8. 完成和配平下列反应式, 指出其中的氧化剂、还原剂; 计算出它们的氧化还原当量。
 - (1) $\text{KMnO}_4 + \text{KI} \longrightarrow \text{MnO}_2 + \text{KIO}_3$
 - (2) $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{浓}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2$
 - (3) $\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{稀}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}$
 - (4) $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$
 - (5) $\text{FeCl}_3 + \text{HI} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{I}_2$

学 习 指 导

一、目的要求

1. 了解氯及其重要化合物的性质、用途, 并由此扩大到认识卤族元素的性质及其递变规律。结合卤族元素的学习, 运用和巩固元素周期律的知识。
2. 建立分子间作用力和氢键的概念。
3. 掌握氧化还原反应的本质, 正确认识氧化与还原、氧化剂与还原剂、氧化态与还原态之间的辩证关系。
4. 能配平较复杂的氧化还原反应方程式。

二、内容提要

1. 卤族元素是一族典型的非金属元素，它的许多性质可以用氯作为代表，并由于氯及其化合物的用途较广，所以在讨论卤素时以氯为重点。通过单质氯、氯化氢及氯的含氧酸(及其盐)的性质、用途和制法的讨论，使我们对于氯及氯化物性质的变化规律有一定认识，并学习运用元素周期律和原子结构的知识进行初步解释。

2. 根据氯及其化合物的性质，进一步扩大到卤族元素的性质及变化规律。由于卤族各元素间物理性质的递变规律不仅和其分子结构有关，而且还受分子间相互作用的制约，所以从卤素在物性上表现出来的递变规律，可以深刻地反映出卤素分子的矛盾运动及其间作用力的强弱，随卤素分子量变化而变化的规律。接着又从卤素原子结构的本质进一步分析其氧化还原性质的递变规律及其应用。

在讨论卤化氢性质的变化规律时，发现 HF 显得特别反常，从而引出有关氢键及缔合分子的概念。

3. 从卤素的氧化还原性出发，剖析了氧化还原反应的矛盾运动，应用对立统一观点说明了氧化还原反应的本质以及氧化剂-还原剂、氧化态-还原态之间的辩证关系。一般非金属元素单质、高价金属离子、元素高价或较高价含氧化合物常用作氧化剂；而活泼金属、低价金属离子和元素低价态化合物则常用作还原剂。

基于氧化还原反应的本质是发生了电子的得失(或偏移)，故可用离子-电子法及氧化数法来配平氧化还原反应方程式。同时，在此基础上还可导出氧化还原反应中物质间量的关系——氧化还原当量。

第十一章 电镀 电化学 络合物

“电镀”对我们大多数知识青年来说，可能并不陌生，因为我们在工农业生产和日常生活中接触到的各种农机、仪表、自行车、铁锁，甚至小小的图钉等都要在金属制品的外层“穿上”一件光滑、美观、耐蚀的金属“外衣”，以提高制品的防腐能力。这层金属“外衣”，乃是合适的镀液在直流电作用下所引起的化学过程给镀上的。因此，电镀就其本质而言，是电运动向化学运动转化的一种形式。例如，电解水得到氢气、氧气；电解熔融的氯化镁得到金属镁等。而化学运动在一定条件下亦可向电运动转化，日常所用锌锰干电池就是一例。至于那些能满足人们宇宙航行、海底探索、起搏心脏等，对能源特殊需要的微型电池、高能电池等形式的化学电源更是枚不胜数。随着工农业生产的发展，这种研究电运动和化学运动之间的相互作用、相互转化的科学就逐渐形成一门独立的学科，称为电化学。

伟大导师恩格斯早在1882年预言：“了解了化学作用和电的作用以及电的作用和化学作用之间的这种紧密联系，就会在这两个研究领域中获得巨大的成果。”一百多年来，电化学工作者运用运动形态转化观点来分析解决电化学中的实际问题，使电化学获得了巨大的进展。目前电化学工业已成为现代科学技术的一个重要领域，在电冶、电铸、电镀、电池等方面都取得了新的成就。例如氯碱工业的金属阳极，无氰电镀的新工艺，有色金属的冶炼和精炼，各种新型的高能电池（如

氢氧燃料电池、锌-空气电池、锂电池等), 电化学防腐(如牺牲阳极、外加电流的阴极保护法), 电渗析分离技术等等。可以预见, 随着我国工农业生产的飞跃发展, 必将对电化学的研究领域提出新的课题, 从而促使电化学在理论和实践上不断地推向更新的高度。

本章试以电镀(无氰镀锌)为例, 来阐明电运动和化学运动相互转化的某些规律, 并适当介绍络合物的基础知识。

第一节 无氰镀锌简介

锌为周期系 IIB 族元素, 是银白略呈蓝色的金属。比重 7.21, 熔点 419°C , 既溶于酸、又溶于碱, 属于两性金属。在高温下, 能与硫、卤素等非金属猛烈作用。在干燥空气中几乎不起变化, 在潮湿空气或含二氧化碳的水汽中, 锌层表面就会覆盖一层主要是碱式碳酸锌组成 $(\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2)$ 的致密薄膜, 具有良好的防锈性能。同时, 锌镀在钢铁制品上还具有电化学保护作用。由于我国锌的资源丰富、价格低廉, 镀锌就成为一种有效而经济的防锈方法。

无氰镀锌是相对于氰化镀锌而言的。在近百年的电镀发展史中, 一直沿用着氰化电镀的传统工艺。虽然氰化电镀能获得细致、紧密的镀层, 然而它采用的络合剂——氰化钠(俗称山奈)是剧毒品, 不仅危害着电镀工人的健康, 而且还严重地污染大气、水源和农田。

在毛主席革命路线指引下, 战斗在电镀战线上的广大工人和技术人员, 开展了轰轰烈烈“向无氰电镀进军”的群众运动。遵照毛主席关于“我们不能走世界各国技术发展的老路”的教导, 大胆实践、勇于创新, 立志把三废消灭在生产过程之

中,创造了一系列低氰、无氰、高效率、低成本的电镀新工艺,并将无氰电镀技术全面地推向生产实践。基本上解决了电镀含氰污水这个老大难问题。同时为发展生产、保护环境、保障人民健康作出了贡献。

本节将以氯化铵-氨三乙酸型镀锌为例介绍电镀原理及过程。

一、镀液组成和工作规范

(一) 镀液配方及组分作用

表 11-1 镀液的配方及作用

镀液组成		作用
氧化锌 18~20 克/升	主盐	提供锌离子。当镀液中 NH_4Cl 含量较低时,可完全使用 ZnCl_2 ;如较高时,由于同离子效应会使 NH_4Cl 析出,最好使用 ZnO ,但 ZnO 在 $\text{pH}=6$ 时溶解困难,故常同时采用 ZnO 和 ZnCl_2
氯化锌 18~20 克/升		
氯化铵 220~270 克/升	导电盐 络合剂	主要增加镀液的导电能力,也能与锌离子络合,减缓 Zn^{++} 在阴极上的还原过程,以提高镀层质量
氨三乙酸 30~45 克/升	络合剂	络合能力比 NH_4Cl 强,而且形成的是阴络离子,所以阴极极化作用更大,从而能获得更细致的镀层
醋酸钠 100~200 克/升	缓冲剂	用以控制镀液的 pH 值
硫脲 1~2 克/升	添加剂	起光亮剂的作用。能提高阴极极化作用,使镀层结晶细致、平整光滑
聚乙二醇 1~1.5 克/升		
海鸥洗涤剂 0.2~0.4 克/升	添加剂	起润湿剂的作用。主要降低镀液的表面张力,增强镀件表面的润湿能力,从而防止形成针孔、麻点

(二) 镀液配制

1. 用约为镀槽容积三分之二的热水溶解所需的氯化铵。

2. 把氨三乙酸放在另一容器中, 加入少量热水呈白色悬浊液, 在不断搅拌下慢慢地加入浓烧碱液(40°C 以下), 直至沉淀全部溶解, 这时生成的氨三乙酸钠盐溶液 pH 约为 5.8, 然后再加入镀槽。

3. 把氯化铵用少量水溶解后, 加入槽中。氧化铵可先用水调成糊状, 在搅拌下慢慢地加入槽中。

4. 将硫脲用温水溶解后加入镀槽。

5. 聚乙二醇和海鸥洗涤剂放在同一容器中, 加入约 5 倍的冷水, 充分搅拌到全部溶解, 也在不断搅拌下慢慢加入镀槽。

6. 加水到规定体积, 调整 pH 值约 5.8~6.2, 经分析镀液主要成分和试镀后, 即可投入生产。

(三) 工艺条件

氯化铵-氨三乙酸型镀锌的主要操作条件:

pH	5.8~6.2
温度	5~45 $^{\circ}\text{C}$
阴极电流密度	1~2.5 安培/分米 ²
阴极面积: 阳极面积	2~3:1
电流效率	93%

在目前国内投产的无氰镀锌的新工艺中, 以铵盐镀锌应用最广泛, 工艺也较成熟, 不仅镀层的外观及耐腐蚀性已与氰化镀锌不相上下, 而且电流效率也有显著提高, 大大增加了产量。但铵盐镀锌亦存在某些弱点, 如给设备带来严重腐蚀, 而且钝化膜会变色。近年来, 对锌酸盐-三乙醇胺型碱性无

氰镀锌的研究引起了重视，尽管这种方法目前允许的电流密度范围窄，生产效率低，但将成为无氰镀锌的发展方向之一。然而，不管是铵盐镀锌或者是碱性无氰镀锌，都没有结束人们对无氰镀锌的实践和认识，可以深信，广大工人、技术人员一定会遵照毛主席关于“人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”的伟大教导，使无氰镀锌工艺更趋完满。

二、镀锌过程

金属制品的电镀过程分镀前处理、电镀、镀后处理三个阶段，其中电镀是中心环节，而其余两者虽处次要地位，若处理不当也会影响镀层质量。因此，必须给予应有的重视。镀前处理是将金属制品表面经过机械整平后，用碱液、有机溶剂或电解法去除油污，再用酸处理去除锈蚀物，最后在稀酸中进行弱腐蚀，使镀件表面呈现金属的结晶组织，从而保证镀层与基体金属间的良好结合。而镀后对镀层进行钝化、去氢等处理，以提高防护性能，应根据镀种和要求的不同分别采用不同的过程。对镀锌而言，主要是进行三酸（铬酸、硫酸、硝酸）低铬钝化，使锌层表面生成一层以难溶铬酸盐为主体的致密钝化膜，从而增强镀层的耐腐蚀性。

电镀是镀件能否获得优质镀层的关键。经过镀前处理后的镀件是在盛有电镀液的电镀槽中进行电镀的，如图 11-1 所示。镀槽可根据镀液性质而采用铁、塑料等做成。电镀时，镀件作为阴极，欲镀金属（镀锌时用锌板）作为阳极，它们通过导线和直流电源相连接，阴极与电源的负极相连，阳极与电源的正极相连，电流从电源的正极经过导线，由阳极进入电镀液中，然后再从阴极回到电源的负极。当电路接通时，阴极就从

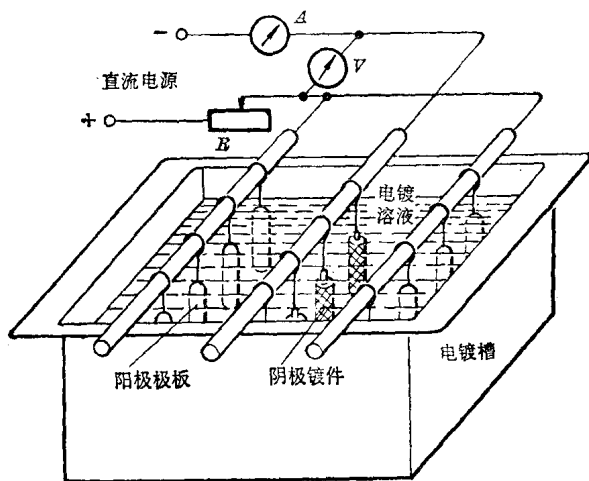


图 11-1 电镀装置示意

电源负极取得电子而带负电，阳极被电源正极夺去电子而带正电，阴阳两极间就形成了一个电场，在电场作用下，可发现在阴极零件表面沉积了一层金属锌，而阳极锌板则逐渐溶解。

(一) 离子迁移

镀液的主要成分多数是电解质。由于电解质的电离，镀锌液中存在着 Zn^{++} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 H^+ 等阳离子以及 Cl^- 、 OH^- 等阴离子，并作无规则地运动。当外电场作用时，镀液中的阳离子向阴极移动，阴离子向阳极移动，使原来无规则的运动变成较有秩序的运动，象这种离子在电场作用下的定向移动叫做离子的迁移。这种离子的迁移正是电镀液（即电解质溶液）得以导电的因素之一。

(二) 电极反应

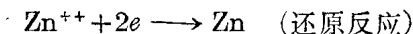
阴阳离子迁移到阳、阴极上，随之发生的是物质的化学反应——电极反应，电极反应是电镀液导电的另一个重要因素。

实际上,电解质溶液导电时,离子迁移和电极反应几乎是同时进行的。

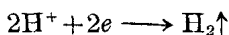
1. 阴极反应

锌阳离子(简化起见不考虑络合)向阴极移动,当移至阴极,便获得阴极上的过剩电子变成金属锌。

因此,在阴极上发生得到电子的还原反应。其反应式为:

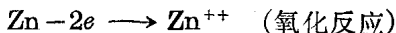


阴极上除了锌的沉积外,尚有少量氢离子获得电子形成氢气放出,其反应为:



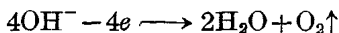
2. 阳极反应

阳极锌板在电场作用下,金属锌失去电子变成锌正离子进入溶液,锌板逐渐溶解^①,同时释放出电子。其反应式为:



因此,在阳极上发生失去电子的氧化反应。

阳极上除了金属锌的溶解外,在某种条件下亦可能发生氢氧离子失去电子而析出氧气的副反应,其反应为:



从以上镀锌过程的分析可见,电镀时,因离子迁移而发生电极反应的这种化学运动,是由于直流电的作用即电运动所引起的,而阴极锌层的镀出以及阳极锌板的溶解就是电运动转化为化学运动的结果。

镀锌中所发生的作用,可以扩大到一般金属的电镀和电解冶炼,尽管电极上发生的反应以及所得的产物各不相同,但

^① 象镀锌中的锌阳极,这种电极本身不仅起导电作用,而且参与电极反应,称可溶性电极或非惰性电极。但也有些镀种如镀铬等,所用阳极本身不参与电极反应,而只起导电作用,此类电极叫不溶性电极或惰性电极。

它们还是存在着共同的规律性：在电镀或电解过程中，电解液中总是发生离子的迁移；电极上总是发生得失电子的氧化还原反应（亦称放电）；朝着电运动向化学运动的转化。因此，电镀和电解过程实际上是借助于直流电的作用，在电极上进行的氧化还原过程。这种电化学的氧化还原和卤素一章中介绍的物质的氧化还原一样，也是互为依赖共存于统一体中的一对矛盾，当一物质被还原（阴极上镀出锌）的同时，必有另一物质被氧化（锌的溶解），即阴极上发生还原反应的同时，必然在阳极上发生氧化反应。如果没有阴极的还原，也就不存在阳极的氧化，这也是矛盾对立统一规律的必然反映。

电镀围绕着镀层质量有许多问题值得研究和探讨，本章仅就电极上离子或原子放电规律以及络合剂的作用等方面展开一些讨论。

习 题

1. 铵盐镀锌的电镀液有哪些主要成分，它们各起什么作用？
2. 电镀槽的阴极和阳极上分别发生什么反应？

第二节 电 化 学 基 础

镀锌时，镀液中存在有 Na^+ 、 Zn^{++} 、 H^+ 等多种阳离子，为什么在上述工艺条件下，阴极上主要是锌离子放电，而不是其他离子放电？另外，我们在日常生活中也发现，白铁皮（铁件上镀锌）防锈能力强，而箱角（铁件上镀铜）如有裂痕，比白铁皮易于生锈，且腐蚀会更快，这又是为什么？

所有这些问题都与离子或原子得失电子的能力的大小有关。

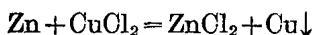
着密切关系。本节将着重学习电化学的基本知识，以掌握物质在电极上发生氧化还原反应的规律性。应用电极电位来分析思考生产实践中提出的有关问题，从而更好地为生产服务。

一、电极电位

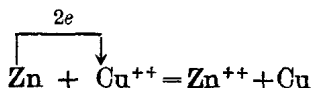
为了说明金属的电极电位，首先从原电池谈起。

(一)原电池

无氰镀锌时，阳极锌板中杂质铁、铜、铅等不可避免地带入镀液，为了保证镀层的质量，电镀一段时间以后，需要对镀液进行除杂处理，生产上常采用金属锌粉来除去镀液中的 Cu^{++} 、 Fe^{++} 、 Pb^{++} 等杂质离子，例如除铜反应：



这种置换反应其本质就是电子得失的氧化还原反应， Zn 失去 2 个电子变成 Zn^{++} 离子，而溶液中 Cu^{++} 离子得到 2 个电子变成 Cu ，电子是直接由锌转移到铜离子上的：



这里电子的转移发生在金属和溶液的接触处，从总体来看，电子的流动是无秩序的，反应过程中的化学能转变成了热能。我们如果采用象图 11-2 所示的实验装置，就能明显地观察到电子确实朝一定方向转移；使反应过程中的化学能转化为电能。左边容器中盛有 ZnSO_4 溶液，插入金属锌棒；右边容器中盛有 CuSO_4 溶液，插入铜棒，在两容器之间用盐桥^①联结起来，

① 在 U 形管里装电解质溶液(如饱和的 KCl 溶液和琼脂冻胶)组成的装置。盐桥的作用是使两溶液不直接接触，同时随着反应进行，负离子和正离子不断通过盐桥分别移向两溶液，以保持两种盐溶液处于电中性，使反应能持续地进行。

此时不发生反应，当用导线将锌棒和铜棒连结，反应立即进行。

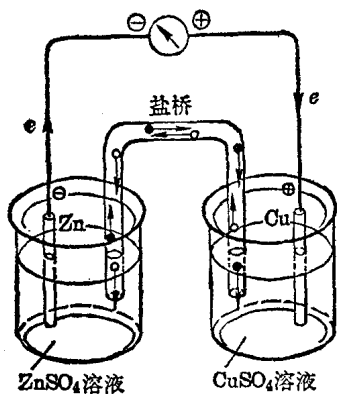
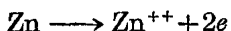
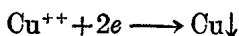


图 11-2 ZnSO₄ 和 CuSO₄ 反应产生电流的装置

如果在导线中接上一个电流计(或伏特计)，就可以看到指针发生偏转，说明反应中确有电子的转移，从指针偏转的方向，可以说明电子是由 Zn 棒向 Cu 棒移动，锌棒上发生氧化反应，不断放出电子，变成 Zn⁺⁺ 离子进入溶液：



Zn 放出的电子通过导线移到铜棒，铜棒上发生还原反应，溶液中的 Cu⁺⁺ 离子获得电子而成金属 Cu 沉积到铜棒上。



两电极的总反应为：

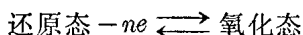


可见，在这个装置里所发生的氧化还原反应与镀液除杂时所发生的反应是完全一样的，只不过这里的电子是通过导线由锌向铜作定向的流动。

象这种基于氧化还原反应而产生电流的装置叫原电池，恩格斯在《自然辩证法》中深刻地指出：“由化学作用释放出来的能量，在通常的环境中是以热的形式出现的，但在一定条件下就变成电的运动。”这个一定的条件就是类似上述的这种装置，电池本身不过是把游离的化学能转化为电的一种装置、一种器具而已。

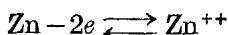
上述 Cu-Zn 原电池是由 Zn 和 ZnSO₄ 溶液，Cu 和

CuSO_4 溶液两个部分组成,每个部分我们叫它半电池,所以原电池由两个半电池组成。每个半电池都是由两类物质所组成,一类是可作为还原剂的物质,称为还原态物质,例如锌半电池中的锌和铜半电池中的铜;另一类是与之对应的作为氧化剂的物质,称为氧化态物质,如上述两个半电池中的 Zn^{++} 和 Cu^{++} 离子。还原态物质和它相对应的氧化态物质构成氧化还原电对或称电偶,可写作 Zn^{++}/Zn , Cu^{++}/Cu 。半电池中物质的氧化态和还原态是一对矛盾,在一定条件下它们之间可相互转化:

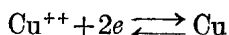


n 表示转化时得失的电子数,就铜半电池和锌半池而言,氧化态和还原态之间的转化,可以用半电池反应式来表示:

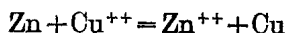
锌半电池:



铜半电池:



组成半电池的导体叫电极,失去电子的电极称为负极,在负极上发生氧化反应;得到电子的电极称为正极,在正极上发生还原反应。显然在 Cu-Zn 原电池中, Zn 片是负极, Cu 片是正极。铜锌原电池的总反应:



(二) 电极电位

在 Cu-Zn 原电池中,电子是由锌电极流向铜电极,标志着铜锌两个电极之间存在着电位差。从金属的结构可知,金属是由金属离子和自由电子以金属键联系构成的。当把金属锌片插入硫酸锌溶液时,由于极性水分子对金属锌表面的锌离子的吸引,而使部分锌离子脱离金属晶格溶入溶液中,电子

仍留在锌片上,使锌片带负电荷。与此同时,溶液中的锌离子由于受到锌片上负电荷的吸引,有部分锌离子沉积到锌片上。上述两种相反过程的相对大小取决于金属本性,对于锌和 ZnSO_4 溶液来讲,前一过程取得支配地位,造成金属锌带负电;而溶液中积累过剩的 Zn^{++} 离子带有正电荷,这样随着金属表面上负电荷的积累,金属离子进入溶液的倾向逐渐减弱;而 Zn^{++} 离子由溶液沉积到金属板上的倾向逐渐增强。最后,当金属离子进入溶液速度和溶液中金属离子沉积到金属板上的速度相等时,金属的溶解与金属离子的沉积达到了动态平衡。这时,金属和溶液界面处,形成了一个带相反电荷的双电层(如图 11-3 所示),并建立了稳定的电位差,这个金属与溶液间的稳定电位差称为锌的电极电位,也称锌的平衡电位。

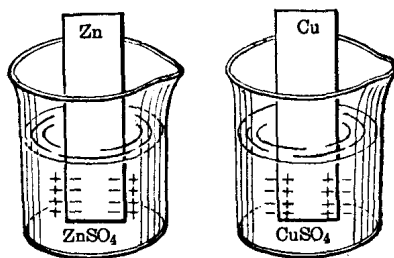


图 11-3 双电层示意

同样道理,可分析 Cu-CuSO_4 半电池中电极电位的产生,由于 Cu 的活泼性与 Zn 不同, Cu^{++} 离子被水分子吸引溶入溶液的倾向小于 Cu^{++} 离子沉积的倾向。因此当把 Cu 片插入 CuSO_4 溶液中,在 Cu 片和 CuSO_4 溶液界面处,形成了如图 11-3 所示的双电层电位差。

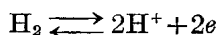
由此可见,在 Cu-Zn 原电池中,铜锌两电极之间所以形成电位差,是由于铜锌两极的电极电位不同,铜的电极电位比

锌高,即 Cu^{++} 离子夺取电子的能力比 Zn^{++} 离子大。当两个电极之间用导线相连后,就好比水是从水位高处流向水位低处一样;电流是从电位高处(Cu 极)流向电位低处(Zn 极),而电子是从 Zn 极流向 Cu 极。各种不同的金属,由于内部结构不同,可形成不同的电极电位。电极电位标志着金属放出电子能力的大小,可以用它来判断氧化剂与还原剂的强弱,判断氧化还原反应能否发生。因此,测出金属电极电位的数值就显得很重要。

(三)标准电极电位

迄今为止,人们还无法测出金属和其盐溶液之间电极电位的绝对值,而只能人为地选择某一电极的电位作为标准,与之比较测得相对值,目前通常以标准氢电极作为比较用的标准电极。

将镀一层铂黑(蓬松的铂)的铂片,放到氢离子浓度为 1 克离子/升的酸液中,在 25°C 时,不断地通入压力为 1 大气压的氢气流,使铂黑电极上吸附的氢气达到饱和,形成氢电极,并与溶液中 H^{+} 离子达成下列平衡:



这样产生在氢电极和酸溶液之间的电位差叫做标准氢电极的电极电位。其数值人们定它为零。

标准氢电极由于使用条件苛刻,故在实际测量电极电位时,往往采用其他电极(其电位数值可由标准氢电极精确测知)作为比较标准。

欲测定金属的电极电位,就是将待测金属的电极与标准氢电极组成原电池,装置如图 11-4。用电位计测得这两个电极之间的电位差,即原电池的电动势,就是该金属的电极电位。如果我们将欲测金属的电极放入该金属离子浓度为 1 克

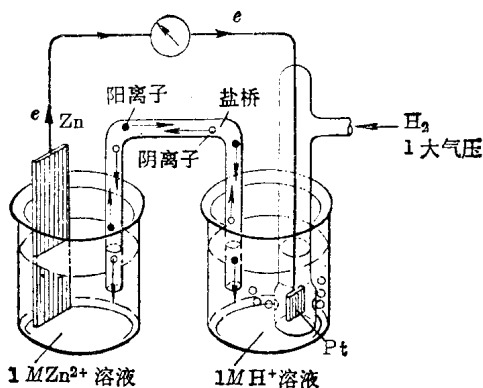
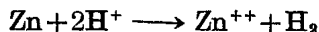


图 11-4 测量 Zn^{2+}/Zn 电极的标准电极电位装置

离子/升，温度为 $25^{\circ}C$ 的盐溶液中，与标准氢电极组成原电池，则两个电极之间的电位差，就称为该金属的标准电极电位。

例如测定锌的标准电极电位时，首先用电位计测得由锌电极和标准氢电极组成的原电池的电动势： $E=0.763$ 伏。原电池电动势是正位的电位与负极电位之差。在此原电池中，锌的还原能力比氢大，电子从锌电极移向氢电极，所以锌电极为负极，氢电极为正极，整个电池反应为：



若以 $\varphi_{H^+/H_2}^{\circ}$ 表示标准氢电极的电位，以 $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ}$ 表示锌电极的标准电极电位，则该电池的电动势：

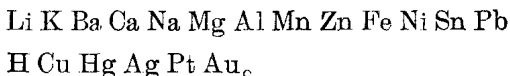
$$E = \varphi_{正} - \varphi_{负} = \varphi_{H^+/H_2}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = 0.763 \text{ 伏}$$

$$\therefore \varphi_{H^+/H_2}^{\circ} = 0$$

$$\therefore \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = 0 - 0.763 = -0.763 \text{ 伏}$$

同样可测得 Cu^{2+}/Cu 电对的标准电极电位为 $+0.3402$ 伏。

利用类似方法可测得一系列金属的标准电极电位。如果按照各标准电极电位的代数值由小到大的次序排列，即可得到与上册介绍一致的金属活动次序：



基于同样原理，还可以测出非金属及其离子，或同一金属元素的不同价态电对的标准电极电位。现将实验测得的一些水溶液中氧化还原电对的标准电极电位数值，按其代数值由小到大的顺序排列成表，即为标准电极电位表，也称电化序，见表 11-2。

表 11-2 常用电极的标准电极电位*(25°C)

电对氧化态/还原态	电 极 过 程	电极电位(伏)
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924
Ba ⁺⁺ /Ba	$\text{Ba}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90
Ca ⁺⁺ /Ca	$\text{Ca}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.76
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7109
Mg ⁺⁺ /Mg	$\text{Mg}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.375
Al ⁺⁺⁺ /Al	$\text{Al}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.706
Zn(OH) ₄ ⁻ /Zn	$\text{Zn(OH)}_4^- + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216
Zn(NH ₃) ₄ ⁺⁺ /Zn	$\text{Zn(NH}_3)_4^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1.03
Mn ⁺⁺ /Mn	$\text{Mn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.029
Zn ⁺⁺ /Zn	$\text{Zn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
Fe ⁺⁺ /Fe	$\text{Fe}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.409
Cd ⁺⁺ /Cd	$\text{Cd}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4026
Co ⁺⁺ /Co	$\text{Co}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
Ni ⁺⁺ /Ni	$\text{Ni}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
Sn ⁺⁺ /Sn	$\text{Sn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1364
Pb ⁺⁺ /Pb	$\text{Pb}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1263
H ⁺ /Pt(H ₂)	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000

(续表)

电对氧化态/还原态	电 极 过 程	电极电位(伏)
S/S ⁼	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0.141
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
Hg ²⁺ /Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0.2682
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.3402
O ₂ /Pt(OH ⁻)	$H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	+0.401
Cu ⁺ /Cu	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0.522
I ₂ /I ⁻	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535
MnO ₄ ⁻ /MnO ₂ , OH ⁻	$MnO_4^- + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0.588
O ₂ /H ₂ O ₂	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.682
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.770
Hg ²⁺ /Hg	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0.7961
Ag ⁺ /Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0.7996
NO ₃ ⁻ /HNO ₂	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0.94
NO ₃ ⁻ /NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0.96
Br ₂ /Br ⁻	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.065
MnO ₂ /Mn ²⁺	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.208
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
Cl ₂ /Cl ⁻	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.3583
PbO ₂ /Pb ²⁺	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.46
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.491
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1.42
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ /MnO ₂	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1.679
PbO ₂ /PbSO ₄	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685
H ₂ O ₂ /H ₂ O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776
F ₂ /F ⁻	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87

* 本表采用的标准电极电位是还原电位，它表示元素或离子得到电子而还原的趋势，其符号惯例为：氢以上的电对如 Na⁺/Na, Zn²⁺/Zn 等的电位值定为负的，氢以下的电对如 Cu²⁺/Cu, Ag⁺/Ag 等的电位值定为正的。在有些书刊中，也有用氧化电位来表示的，其符号惯例正好与上述相反，氢以上定为正，氢以下定为负。两套惯例的标准还原电位和标准氧化电位数值相等，符号相反。目前国际上两种表示方法均在使用，查阅书刊时应加以注意。

对常用电极电位表的数据说明如下:

(1) 标准电极电位数值越负、代数值越小,该电极的还原态失去电子的能力愈强,是强的还原剂。而其相对应的氧化态得到电子的能力愈弱,是弱的氧化剂。表上方的那些金属元素,如 Li、K、Na 等,均是强的还原剂,而其对应的氧化态 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等,均是弱的氧化剂。

(2) 标准电极电位数值越正、代数值越大,该电极的还原态失去电子的能力愈弱,是弱的还原剂。而与其对应的氧化态都是强的氧化剂。表下方的那些非金属元素或复杂离子: F_2 、 Cl_2 、 MnO_4^- 等均是常用的强氧化剂,而与其对应的还原态 F^- 、 Cl^- 、 MnO_2 都难以被氧化,是较弱的还原剂。

(3) 只有电位较负的还原剂和电位较正的氧化剂才能发生氧化还原反应。即表中只有位于右上方的还原剂和位于左下方的氧化剂才能发生氧化还原反应,电位差越大,反应进行得越完全。

(四) 浓度和温度对电极电位的影响

标准电极电位是在 25°C 时,溶液中离子浓度是 1 克离子/升情况下测定的,如果溶液的浓度或温度改变了,电极电位亦会随之而改变。人们通过生产实践和科学实验总结归纳了电极电位 φ 和溶液浓度、温度之间的相互关系,可用奈斯特方程式表示:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{2.303 RT}{nF} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

式中: φ° 表示标准电极电位;

R 表示气体常数(8.314 焦耳/度·克分子);

F 表示法拉第常数(96500 库仑);

T 表示绝对温度($T = 273 + t^\circ\text{C}$);

n 表示氧化还原反应得失的电子数;

2.303 表示由自然对数化为以 10 为底的对数时的换算系数。

[氧化态]、[还原态]: 分别表示电极反应相对应的氧化态和还原态物质的浓度。如气体用压力表示, 若是固体物质, 它的浓度是一常数, 习惯上当作 1。

当温度为 25°C 时, 将各常数代入上式, 奈斯特方程可简化为:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]^{\text{①}}}{[\text{还原态}]}$$

[例] 把锌浸入 Zn^{++} 离子浓度为 $0.01M$ 溶液中, 计算在 25°C 时, 锌电极的平衡电位?

已知: $[\text{Zn}^{++}] = 0.01M$, $n = 2$ 。

[解] 查表可知 $\varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.763$ 伏。

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[0.01]}{1} = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg 10^{-2} \\ &= -0.763 - 0.059 = -0.822 (\text{伏}) \end{aligned}$$

对比锌的平衡电位 (-0.822 伏) 与标准电极电位 (-0.763), 可见, 电极电位首先取决于电极的性质以及溶液中氧化态和还原态的浓度, 同时亦受温度等外界条件的影响。对二价金属来说, 浓度降低 100 倍, 电极电位降低约 0.06 伏, 这个数值虽然不大, 但对于标准电极电位相差很小的某些电对, 例如 Sn^{++}/Sn 和 Pb^{++}/Pb , 往往就会改变它们的电位次序。

(五) 电极电位的应用

电极电位标志着物质得失电子能力的大小, 定量地反映

① 在氧化态和还原态相互转化反应式的系数不等于 1 时, 则计算方程式中, 氧化态或还原态物质的浓度方次等于相应的系数。

了物质氧化还原能力的强弱，运用电极电位可以帮助我们解决生产实践中提出的某些问题。诸如，正确地选择氧化剂、还原剂；电镀或电解时，在电极上物质的放电规律等等，下面作一简单讨论。

1. 判断氧化还原反应方向，选择氧化剂和还原剂

(1) 选择合适的氧化剂：电子工业上制印刷电路底板时，为什么可以用 FeCl_3 溶液来除去底板上不需要的铜层，而不选用 FeCl_2 呢？

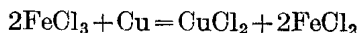
我们已经知道，铁能置换铜，而铜则不能置换铁。 FeCl_3 刻蚀铜箔究竟发生什么反应？用电极电位来分析就不难理解。

查表可知： $\varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} = +0.770$ 伏

$\varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.3402$ 伏

$\varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.409$ 伏

电极电位代数值较大的氧化态物质，是较强的氧化剂，可以氧化电极电位代数值较小的还原态物质。由于 $\varphi_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}}^{\circ} > \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ}$ ，因此， Fe^{+++} 离子可以氧化 Cu ，电子工业上选用 FeCl_3 来刻蚀铜箔是可行的。其刻蚀反应为：



但由于 $\varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ}$ ，因此 Fe^{++} 离子不可能氧化 Cu ，当然生产上不会采用 FeCl_2 。也正是因为 $\varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ}$ ，故腐蚀铜板的反应中 Fe^{+++} 离子只能还原到 Fe^{++} 离子一步，不可能进一步还原到 Fe 。

由此可见，应用电极电位可以帮助我们选择合适的氧化剂或还原剂；判断氧化还原反应进行的方向，它总是由较强的氧化剂和较强的还原剂互相作用，生成较弱的还原剂和较弱的氧化剂。

(2) 分析镀层的防护能力：在电镀中，上述原则也可以

用来判断镀层金属和基体之间发生电化学腐蚀时的氧化还原方向,从而分析不同镀层的防护能力。一般把金属上的镀层,按照和基体金属电位值的高低,分为阳极镀层和阴极镀层。凡是电位值比基体金属电位为负的镀层叫做阳极镀层,例如铁件上的锌层或镉层等;凡是电位值比基体金属电位为正的镀层叫做阴极镀层,例如铁件上的铜层、锡层和镍层等。阳极镀层是如何保护基体金属的呢?当镀锌的钢铁零件暴露在空气(含 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 等)或其他腐蚀介质(电解质)中时,腐蚀介质和镀锌层接触,并通过镀层孔隙或缺陷与钢铁基体金属接触,这样就形成原电池。其中由于镀层锌较基体钢铁电位为负,所以是较强的还原剂,而腐蚀介质中电位较正的 H^+ 离子是较强的氧化剂。因此原电池发生作用时,锌阳极①被氧化而溶解(即电化学腐蚀), $Zn - 2e = Zn^{++}$;而腐蚀介质中的 H^+ 离子则从铁阴极得到电子,被还原而逸出, $2H^+ + 2e = H_2\uparrow$;至于作为阴极的基体金属铁只不过起导电作用而得到了保护(称为电化学保护)。正因为阳极镀层是依靠镀层的腐蚀而保护基体金属的,故一般不能作为装饰性镀层。

至于阴极镀层,单从电化学角度来看,它的防锈性能较阳极镀层为差。当镀铜的铁件暴露于腐蚀介质中,由于铜的电位比铁正,因此发生电化学腐蚀时,镀层铜作为阴极不被腐蚀,而基体金属钢铁将作为阳极被迅速腐蚀,特别当镀层破损或孔隙较多时,镀层不但不起保护作用,反而会加快钢铁的腐蚀。实际生产上常采用各种措施来提高其防腐能力,例如多层电镀,在获得良好结合力的同时也增强防腐能力,故阴极镀层仍获得广泛的应用。

① 习惯上,不管是电镀槽还是原电池,常把进行氧化反应的电极称阳极,进行还原反应的电极称为阴极。

因此，我们对本节开始时提到的白铁皮和箱角防锈性能的差别就不难理解了。应当指出，镀层的性质也不是一成不变的，由于外界条件（介质、温度等）对电极电位的影响，亦会引起镀层性质的变化。如铁件上的锌层，在大气中通常是阳极镀层，若在 70°C 以上，由于本身电位的变化而成为阴极镀层。

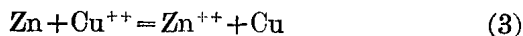
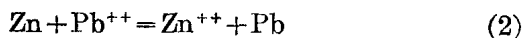
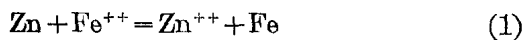
2. 判断氧化还原的次序

(1) 化学反应中物质氧化还原次序的判断：经电镀以后的镀锌液中常含有 Fe^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 等杂质离子，生产上采用锌粉除杂为什么是可行的？如果杂质离子含量相同，哪一个先还原沉积下来？

查表可知：

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ 伏} \\ \varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} = -0.409 \text{ 伏} \\ \varphi_{\text{Pb}^{++}/\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ 伏} \\ \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.340 \text{ 伏} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{差 } 0.354 \text{ 伏} \\ \text{差 } 0.637 \text{ 伏} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} \\ \varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} \\ \varphi_{\text{Pb}^{++}/\text{Pb}}^{\circ} \\ \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{差} \\ 1.103 \\ \text{伏} \end{array}$$

从标准电极电位的数值可知 $\varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}}^{\circ} < \varphi_{\text{Pb}^{++}/\text{Pb}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ}$ ，这里锌是较强的还原剂，而 Fe^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 离子为较强的氧化剂，所以除杂的氧化还原反应是能进行的。



同时反应后 Zn 变成 Zn^{++} 离子，又不带进新的杂质，因此用锌粉除杂处理镀液是较简便、经济、有效的方法。由于杂质离子含量相同，就可用标准电极电位来判断哪一种离子先被还原。

锌电对和铜电对的电位差 $[\varphi_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} = +0.340 - (-0.763) = 1.103 \text{ 伏}]$ 大于锌电对和铅电对、铁电对的电位

差(分别为0.637伏, 0.354伏), 所以Zn首先还原 Cu^{++} 离子, 其次才是 Pb^{++} 、 Fe^{++} 离子。可见, 电极电位可以判断物质氧化还原的次序。当一种还原剂能还原几种氧化剂时, 首先还原最强的氧化剂。氧化剂与还原剂的电极电位数值相差越大, 那么它们之间氧化还原反应越容易发生, 反应进行得也越完全。如果粗略地估计上述反应, (3)式反应完成的程度要比(1)(2)式来得大, 达到动态平衡时, Cu^{++} 离子含量相对地比 Pb^{++} 、 Fe^{++} 离子要少。通过氧化还原反应平衡常数的计算, 可以定量地了解反应进行的程度。

(2) 电极上物质放电顺序的判断: 标准电极电位不仅可用来判断一般化学运动中物质的氧化还原次序, 而且还可以用来判断在电运动和化学运动相互转化时, 物质在电极上氧化还原反应的(即放电)顺序。

一般说来, 标准电极电位代数值越大(越正), 该物质的氧化态越易取得电子, 越易进行还原反应。因此, 在电镀或电解时, 首先在阴极上放电。标准电极电位代数值越小(越负), 该物质的还原态越易失去电子, 越易进行氧化反应, 因而在电镀或电解时, 首先在阳极上放电。

在电镀时, 标准电极电位越是正, 越容易在阴极上被镀出来。例如金、银就比铜容易镀出, 而铜、铅就比锌容易镀出。象铝、镁、钛等, 在一般情况下就不易在阴极上镀出来。镀锌液中铜杂质比铁杂质更易影响镀层质量, 就是因为铜电位较正, 易于析出的缘故。

然而, 运用这样的规律, 在分析镀锌液中 Na^+ 、 H^+ 、 Zn^{++} 离子放电时, 却又遇到了新的矛盾。

查表可知:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ 伏}$$

$$\varphi_{\text{Na}^{+}/\text{Na}}^{\circ} = -2.7109 \text{ 伏}$$

根据标准电极电位，它们在阴极上放电的次序，似乎应为 H^{+} 离子首先放电， Zn^{++} 离子次之，而 Na^{+} 离子最次。但在实际镀锌生产中，阴极上主要是锌层的镀出，而不是大量地析氢，这究竟是什么原因？可能会想到，标准电极电位是指 25°C 时溶液中离子浓度为 1 克离子/升的情况，现在镀锌液中 $[\text{Zn}^{++}] \gg [\text{H}^{+}]$ ，且都不是 1 克离子/升，它们的电极电位当然随之发生相应的变化。那么，考虑了浓度、酸度的影响后，它们的平衡电位次序是否就能符合实际的放电顺序呢？

先分析一下，在 pH 为 5.8~6.2 (以 6 为例)，温度为 25°C 的情况下氢的平衡电位：

$$\because \text{pH} = 6 \quad \therefore [\text{H}^{+}] = 10^{-6} \text{ 克离子/升}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^{+}]^2}{[\text{H}_2]} \\ &= 0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{(10^{-6})^2}{1} = -0.35 \text{ 伏} \end{aligned}$$

假如氧化锌含量为 30 克/升，在 25°C 时，锌的平衡电位：

$$[\text{Zn}^{++}] = \frac{30}{81} = 0.37 \text{ 克离子/升} \textcircled{1}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}} &= \varphi_{\text{Zn}^{++}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Zn}]} \\ &= -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{0.37}{1} = -0.78 \text{ 伏} \end{aligned}$$

① 为简化起见，暂不考虑 Zn^{++} 的络合，实际镀液是络离子放电的可能性更大些，故这里计算仅供参考。

$$\begin{aligned} \varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}/\text{Zn}} &= \varphi_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}}{[\text{Zn}]} \\ &= -1.09 \text{ 伏} \end{aligned}$$

由于 $[\text{Na}^+]$ 小于1克离子/升,它的电极电位只会比标准电极电位更负,因此在考虑了离子浓度、酸度的影响后,这些电对的平衡电位次序是: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > \varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}$,故阳离子在阴极上放电次序仍是 H^+ 离子首先放电, Zn^{2+} 离子次之, Na^+ 再次。至此,前面提出的问题并没有完全解决,离子浓度、酸度对阴极镀出物的影响仅是因素之一。阴极上避免大量析氢,也就是氢的电位变得更负的原因是什么呢?

二、析出电位及过电位

(一)析出电位和极化作用

我们知道欲使金属离子在阴极上放电还原析出,必须使阴极电位达到该金属的平衡电位。如果要使锌在阴极上镀出,必须使阴极电位达到锌的平衡电位。但在实际生产中,情况并不那么简单,如果在镀锌的装置中,用电位计同时测量阴极的电位,我们会发现,随着外加电压的增大,电位不断地变负,当到达锌的平衡电位时,锌仍然没有从钢铁零件上显著镀出来,只有当外加电压继续增大,使阴极电位继续变负至超过锌的平衡电位一定值时,锌才从阴极显著镀出,我们称此时阴极的电位为锌的析出电位。也就是说,能使某金属在阴极开始析出时的电位,就称为该金属的析出电位。应当指出,在实际生产中,阴极的实际放电电位都必须比这个析出电位更负,象镀锌采用的阴极电流密度为 $0.5\sim 2.5$ 安培/分米²范围,锌在阴极上实际放电电位远较它的析出电位为负,这样既保证了锌的镀出,又满足了产量、质量等诸方面的要求。

十分清楚,析出电位离开平衡电位是在外电流通过电极时引起的,我们常把这种由于电流通过电极时,引起电极电位

偏离平衡电位的现象,称为电极的极化。显然,析出电位是由于电极的极化作用所致。

产生电极极化作用的原因,主要由于在外电流作用下,电运动转化为化学运动中产生的矛盾运动的差异所引起。一方面,电子源源不断地由电源的负极流至阴极;另一方面,溶液中离子的迁移以及离子在电极上的反应不是顷刻完成,是需要一定的时间;这样,外电源进入阴极的电子来不及及时与 Zn^{++} 离子作用,就造成外来电子在阴极上积累(与平衡状态相比),使阴极的电位向负的方向偏离,也就是阴极极化了。在电镀槽里,阳极和阴极一样,也有极化作用,只是电位向正方向偏离。极化作用对于改善镀层质量起着重要作用,生产上常常设法提高阴极极化作用来提高镀层结晶致密程度,有关这方面的内容可参考电镀专业书籍,这里不作详细讨论。

(二)过电位

当电流通过电极时,由于极化作用会使电极电位对平衡电位发生偏离,这种偏离程度,也即极化程度可用过电位来衡量。过电位即超电压($\Delta\varphi$)就是在某一电流密度下,析出电位($\varphi_{析}$)与平衡电位($\varphi_{平}$)的差值: $\Delta\varphi = \varphi_{析} - \varphi_{平}$ 。它和析出电位一样,只有当电流通过电极时,也就是电运动和化学运动发生相互转化作用的时候,才有意义。

生产实践和科学实验证明,影响过电位的因素是多方面的。首先取决于放电物质的本性,不同的物质在同一电极上的过电位是不同的,对于大多数金属(除Fe、Co、Ni等外)来说,在电极上的过电位都比较小,一般只有百分之几伏;而非金属气体如 H_2 、 O_2 、 Cl_2 等,在电极上才有较大的过电位。即使同一种物质,在不同电极材料上的过电位也不一样,例如氢在不同电极上过电位的差异就十分悬殊,见表11-3。

表 11-3 氢的过电位*(1NH₂SO₄ 中)

电极材料	超电压(伏)	电极材料	超电压(伏)
镀铂黑的铂	~0.00	铜	0.23
钯	~0.00	镉	0.48
金	0.02	锡	0.53
铁	0.08	铅	0.64
光滑的铂	0.09	锌	0.70
银	0.15	汞	0.78
镍	0.21		

* 表中数据为气泡开始析出时的超电压,常用绝对值来表示。当运用时,阴极极化的过电位,如氢取负值;阳极极化的过电位,如氧、氯等取正值。

从表上数据可以看出,氢的析出反应在 Cd、Pb、Zn、Hg 等金属上的过电位较大,在 Fe、Ag、Ni、Cu 等金属上的过电位次之,而在 Pt、Pd、Au 等一些贵金属上的过电位则较小。

过电位不仅和电极材料有关,而且与电流密度亦有很大关系。氢的过电位随着阴极电流密度的增大而增大。此外,还和电极表面状态(光滑与否),电镀液成分、温度、pH 等因素有关。了解了影响过电位的因素以后,就可以根据生产上的要求采取相应的措施。

那么,这种过电位的存在对电化学生产,尤其是对电极反应将发生什么影响呢?当外电流作用时,各种离子在阴极上由于极化作用的差异,会产生不同的过电位,因而就引起它们析出电位的改变,导致电极反应发生变化。

例如,在无氰镀锌的工艺条件下,就其平衡电位而言: $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.35$ 伏, $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.78$ 伏,氢的电位比锌要正, $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 。但由于在金属电极上氢的极化作用比锌大,也即在阴极上氢的过电位远大于锌,就造成了它们的析出电位改变了位置:

$$\varphi_{\text{析H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{平H}^+/\text{H}_2} + \Delta\varphi \doteq -0.35 - 1.17 \text{①} = -1.52 \text{ 伏}$$

$$\varphi_{\text{析Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{平Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \Delta\varphi \doteq -0.78 \text{ 伏} (\Delta\varphi \text{ 很小})$$

$\varphi_{\text{析Zn}^{2+}/\text{Zn}} > \varphi_{\text{析H}^+/\text{H}_2}$, 以致析出电位反而是锌比氢为正, 因此镀锌实际在阴极上主要是锌层的镀出。这样, 在我们考虑了过电位的影响, 从析出电位来判断离子放电顺序, 才比较完全地解决本节开始时提出的问题。

从上面的讨论可知, 在电解或电镀时, 确定电极上究竟发生怎样的电极反应, 不仅与物质的标准电极电位、离子浓度等有关, 而且还与其相应的过电位有关。一般说来, 在阴极上析出电位数值越正, 愈先放电; 在阳极上析出电位数值越负, 愈先放电。

十分清楚, 无氰镀锌正是利用氢在锌上有较大的过电位, 达到镀出锌层的目的, 并设法提高锌的过电位, 以增大阴极极化作用, 来改善镀层质量及提高生产效率。又如铅蓄电池也正是利用氢在铅上有较大的过电位, 才使我们使用铅蓄电池成为可能。由此可见, 利用过电位在电化学生产中有很大的实际意义。然而, 事物总是一分为二的, 过电位的存在毕竟会消耗额外的电能。因此生产上特别是电解中, 在保证实现所希望发生的电极反应的前提下, 常常需要注意研究改变电极材料或者控制操作条件来降低过电位, 以减少电能的消耗。人们正利用过电位所揭示的客观规律, 能动地创造条件使其在电化学生产中发挥积极的作用。

① 氢的过电位数据不用表中的最小超电压, 而取一定电流密度下的数值。氢的过电位与通过的电流密度符合塔菲尔(Tafel)公式。 $\varphi_{\text{H}_2} = a + b \lg i_k$ 。 $\Delta\varphi = 1.17$, 即根据此经验公式计算而得, 在金属锌上 $a = 1.24$, $b = 0.118$ (溶液组成于 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 的介质中) i_k 取 2 安培/分米²。当然与实际镀液(添加剂的影响)还是有出入, 仅供参考。

通过以上的分析,我们可以得出以下几点:

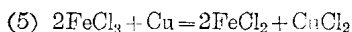
1. 标准电极电位标志着物质氧化还原能力的大小,它是判断氧化剂与还原剂的强弱以及氧化还原反应进行的方向、次序和程度的基本依据,也是判断水溶液电化学过程的基本依据。

2. 离子浓度、温度、酸度等会影响电极电位的大小,当体系内各物质的标准电极电位相差不大时,这些因素的影响可能会改变物质的氧化还原反应的方向、次序,因此判断时必须引起注意。

3. 在实际电化学工业生产中,尤其在通电情况下,除了要考虑标准电极电位、平衡电位等因素外,过电位的影响也足以改变电极上所发生的氧化还原反应。因此,应该根据析出电位来判断电极上物质的放电顺序。

习 题

1. 现有下列物质: KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 FeCl_3 、 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 、 F_2 , 在一定条件下,它们能作为氧化剂,试根据标准电极电位表,把上列物质按氧化能力大小排一顺序,并写出它们的还原产物。
2. 现有下列物质: FeCl_2 、 SnCl_2 、 H_2 、 KI 、 Mg 、 Al , 它们都能做还原剂,试根据标准电极电位表,把这些物质按还原能力的大小排一顺序,并写出它们的氧化产物。
3. 什么是电极电位、标准电极电位、平衡电位、极化作用、析出电位、过电位,并举例说明。原电池与电解池有什么区别?
4. 根据标准电极电位,判断下列反应能否发生?
 - (1) $\text{Zn} + \text{MgCl}_2 = \text{Mg} + \text{ZnCl}_2$
 - (2) $\text{I}_2 + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl} = 2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI}$
 - (3) $\text{SnCl}_2 + \text{Pb} = \text{Sn} + \text{PbCl}_2$
 - (4) $2\text{KI} + \text{SnCl}_4 = \text{SnCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{I}_2$



5. 镀锌时为何在阴极上不是大量地析氢而是锌的镀出?
6. 为什么化工厂可用 FeCl_2 溶液来处理含氯废气生产 FeCl_3 溶液?
7. 试分析白铁(镀锌铁)和马口铁(镀锡铁)的防锈性能? 当发生电化学腐蚀时有何不同?

第三节 化学运动与电运动的转化

电运动和化学运动之间不仅在质上可以相互转化,而且在量上亦存在着一定的关系,电解定律正是反映这种相互转化的重要规律。

虽然电镀、电解和化学电源在生产上各自考虑问题的出发点不同,但是这些规律都是普遍适用的。

一、化学电源

化学电源是一种化学能直接转化成电能的装置,习惯上常简称为电池。电池一般都是由正极、负极、电解质、隔膜、外壳五个部分组成,而其中最主要的是作为正极的氧化性物质和负极的还原性物质及具有离子导电的电解质三个部分,这三者代表了一个电池的基本组成。而且作为正极的氧化剂越强,负极的还原剂越强,所构成的电池电动势越大,就有可能获得较高的电能。因此,电极电位对于我们研究高能电池、选择电极材料具有一定的指导意义。

(一) 锌锰干电池

锌锰干电池是最常见的一种化学电源,俗称干电池。使用至今已有100多年的历史。由于体积小、成本低、构造简单,故目前在电话、电筒、收音机、通讯设备等方面仍得到广泛

应用。

锌锰干电池的构造见图 11-5。电池的负极是锌筒外壳，

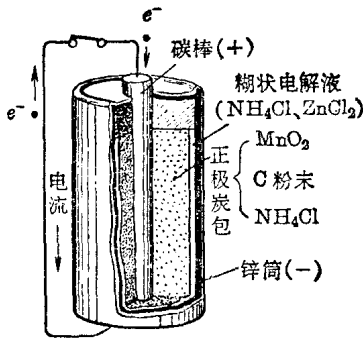
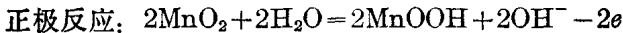
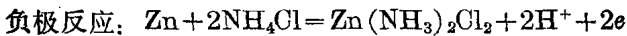


图 11-5 锌锰干电池的构造

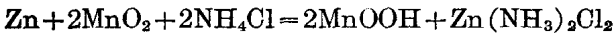
正极是用二氧化锰、石墨粉、乙炔黑和氯化铵等混合物压制成的。依靠插入其中的炭棒作导体，电解液以氯化铵、氯化锌为主要成分，用淀粉调成糊状，填充在中间。干电池内的 Zn、MnO₂ 和 NH₄Cl 是发生化学反应产生电能的物质，常称为电池的活性物质；MnO₂ 中加入石墨增加

它的导电性；电解液中加入 ZnCl₂ 主要用来增加它的吸水性，防止水分挥发和电糊干涸，同时增加 Zn²⁺ 离子浓度，减少对锌皮的腐蚀。此外，电解液中还加入少量氯化汞 (HgCl₂)，其中 Hg²⁺ 离子容易被 Zn 置换出来，在锌皮表面形成一层锌汞齐^①。由于氢在锌汞齐上析出的过电位较高，所以汞齐化能抑制锌负极的腐蚀。

干电池放电时的电极反应十分复杂，迄今尚未研究清楚。根据解剖放电后的电池，发现正极部分 pH 升高，并能察觉到氨的气味，在负极附近 pH 降低，因此一般认为：



放电时还发生其它副反应。放电的总反应可用下式表示：



① 锌汞齐：锌遇汞盐，在锌表面析出的一些金属汞，极易与锌形成合金，这一薄层的锌和汞的合金称为锌汞齐。

因此,干电池的放电,是由于其内部物质(Zn 、 MnO_2 、 NH_4Cl)的氧化还原反应引起的,还原剂锌氧化后所释放的电子通过导线作定向运动,流向氧化剂 MnO_2 ,使 MnO_2 得到电子而被还原,正是这种电子的定向运动,产生了电流。可见,电池的化学作用是构成电池电流能量的根本来源。

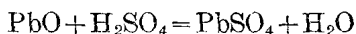
电池的电动势是由正负极电位决定的。由于干电池的电极所处的介质比较复杂,所以不能简单地用标准电极电位来计算,根据实际测定,在一当量浓度的氯化铵溶液中,锌的电极电位是 -0.86 伏,二氧化锰的电极电位是 $+0.70$ 伏,因此,电池的电动势为: $E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 0.70 - (-0.86) = 1.56$ 伏,实际上,电池电动势随着正极二氧化锰质量的不同,贮存时间的长短而改变,一般在 1.5 伏左右,象这种干电池只能一次放电,故又称一次电池。

(二) 铅蓄电池

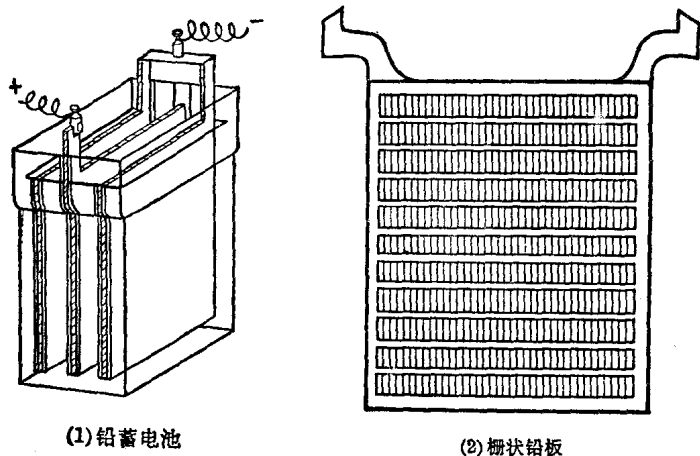
铅蓄电池是一种储蓄电能的装置。使用前,借助于直流电使蓄电池内进行氧化还原反应,把电能变为化学能储蓄起来,这种蓄电过程叫做充电。充电后的蓄电池,就可当原电池来使用。此时,通过逆向的氧化还原反应,再把储藏的化学能转变为电能,重新释放出来,产生了电流,这种过程叫做放电。蓄电池和干电池不同的是若不进行充电便不能作为电源,并可以经历多次的充电放电而循环使用,故又称二次电池。下面我们结合铅蓄电池的内部构造,分析它在充电放电过程中所发生的反应,来认识铅蓄电池之所以能实现电运动与化学运动相互转化的内在原因。

蓄电池也是由两个电极和电解质构成的。电极是用 A 、 B 两组栅状铅板组成,在铅板的栅格中间填充着一氧化铅和水的糊状物,干燥后,铅板浸入盛有约 30% 稀硫酸的耐酸槽

中,即发生下列反应:



PbO 变成难溶的 PbSO_4 附着在铅板上。将此电极置于一定容器并用隔板分开,再加入 H_2SO_4 电解质,构成蓄电池,见图 11-6。将标有“—”“+”的两极(即 A、B 铅板)分别和直流电源的负极和正极相连,进行充电,如图 11-7 所示。这时蓄电池



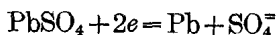
(1) 铅蓄电池

(2) 栅状铅板

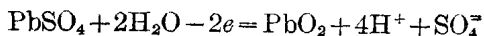
图 11-6 铅蓄电池的构造

作用和电解池相似,“—”极(即 A 板)上发生还原反应(相当于电解池的阴极), PbSO_4 中的 Pb^{++} 离子还原成金属铅, SO_4^- 离子进入溶液。而“+”极(即 B 板)上发生氧化反应(相当于电解池的阳极), PbSO_4 中的 Pb^{++} 离子失去电子,同时和水作用生成 PbO_2 。用反应式表示:

负极(A 板,还原):



正极(B 板,氧化):



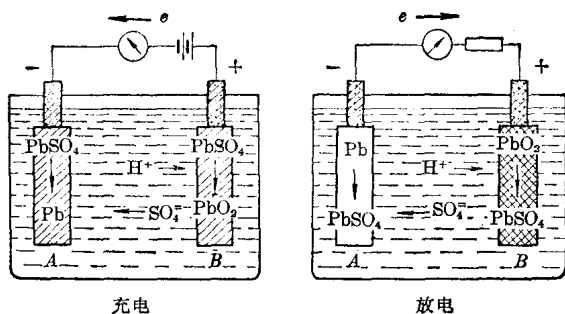
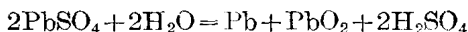


图 11-7 铅蓄电池充电放电示意

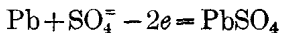
充电时的总反应:



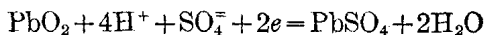
这样随着电流的通过, 阴极片子变成海绵状蓬松的金属铅, 阳极片子则变成黑褐色的二氧化铅, 而溶液中 H_2SO_4 浓度则有所增加。因此测定铅蓄电池的硫酸比重, 就可以判断充电的程度。

如果把充电后的蓄电池两极与外电路连接起来, 电子就沿着导线从 A 板流向 B 板, 如图 11-7 所示, 进行放电, 这时蓄电池的作用与原电池相似。两极反应如下:

负极(A 板, 氧化):



正极(B 板, 还原):

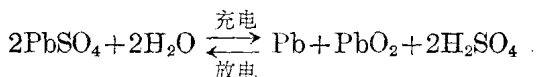


放电时的总反应:



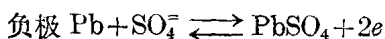
当蓄电池放电时, 因为消耗 H^+ 和 SO_4^{2-} 离子并生成水, 使硫酸的浓度变小, 所以它的放电程度也可通过测定 H_2SO_4 的比重

来判定。蓄电池充电和放电的过程可用一个方程式表示①：

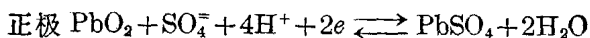


综上所述，正如恩格斯所指出的那样：“电池里从化学能中得出来的恒值电流的电，又可以反过来在置于封闭电路中的电解槽中转变为化学能。两个过程显然是互相对立的：如果把前者看作化学——电的过程，那么后者就是电——化学的过程。两个过程都可以在同一封闭电路中发生于同一些物质。”蓄电池的放电与充电就是发生于同样一些物质(Pb、PbO₂、H₂SO₄)的化学——电和电——化学的两个相反过程，也正是这种化学——电和电——化学过程的对立统一，才使得铅蓄电池能实现电运动和化学运动的相互转化。

铅蓄电池的电动势，因为：



$$\varphi_{\text{负}}^{\circ} = -0.356 \text{ 伏}$$



$$\varphi_{\text{正}}^{\circ} = +1.685 \text{ 伏}$$

所以 $E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = 1.685 - (-0.356) = 2.041 \text{ 伏}$

铅蓄电池的电动势约为 2 伏特，假使电压下降到 1.8 伏(硫酸比重降至 1.05)则蓄电池必须重新充电，否则难于恢复。

这种以 H₂SO₄ 为电解质的蓄电池称为酸性蓄电池，此外尚有碱性蓄电池，例如以 20% KOH 或 NaOH 溶液为电解质，以铁片为负极，镀有 Ni₂O₃ 的镍片为正极，所组成的铁-镍碱性蓄电池。

蓄电池在工农业生产、交通运输及科学研究等方面应用

① 它并不表示可逆反应的平衡体系，只是为了可方便地表示蓄电池充电和放电的过程。

极广。例如各种汽车、拖拉机、轮船、飞机、坦克都要用它作启动和照明，在矿井坑道照明、邮电通讯、电瓶车等也要用到蓄电池。

然而，作为化学电源的来源，已经远远不止是这些干电池和蓄电池了。随着我国电子仪器、火箭技术、宇宙航行等现代科学技术的迅速发展，能适应各种需用的高能新型电源正在不断地出现。例如自动化储备电池(象 Mg-AgCl 电池)，各种燃料电池(象氢-氧燃料电池)，太阳能电池等等，它们中有的体积很小，有的能量很高，有的工作性能适应范围很广，已经在国民经济各部门和国防建设中发挥越来越大的作用。

二、电 解 定 律

恩格斯在《自然辩证法》这一光辉著作中，对运动形式相互转化早就作过深刻而精辟的分析：“一种形式的一定量的运动，总是有另一形式的确定不移的一定量的运动与之相当”。在原电池和电解池中，电运动和化学运动形式之间相互转化确实反映了这一基本规律。在电解过程中，通入电解槽的电量和电极上所析出化学物质的数量之间，以及电池中电极的化学物质的数量和所释放的电量之间存在着一定量的关系，彼此确实以确定不移的相当量而转化着。我们如果掌握电能和化学能相互转化的定量关系，无疑地将对电化学的生产和研究起着一定的指导作用。这一定量关系具有两个不同的方面：(1)对于同一电解质溶液来说，通入不同的电量，它们与电解产物的量之间有何关系？(2)对于不同电解质溶液来说，通入相同的电量，在不同电解产物的量之间有何关系？

(一) 电解第一定律

同一电解质在电解过程中电解产物的量和所用去的电量

之间存在着怎样的关系?以无氰镀锌为例,如在氯化锌电镀液中通入电流强度为 100 安培,电镀时间为半小时,在阴极零件上析出的锌经准确称量为 61 克。如电镀时间延长到 1 小时,电流强度不变,则镀出的锌量为 122 克。可见,电解产物量和通入电量成正比。科学实验导出这样的规律:电流通过电解液时,在电极上析出(或溶解)的物质的量与通过的电量成正比。这就是电解第一定律。可用下列数学式表示:

$$M = KQ \text{ 或 } M = KIt$$

式中: M 表示电极析出(或溶解)的物质的量;

Q 表示电解时通过的电量;

I 表示电流强度;

t 表示时间;

K 表示比例常数。

电量的单位是库仑,它是电流强度为 1 安培的电流在 1 秒钟内通过的电量。工业上电量单位多采用安培·小时,1 安培·小时=3600 库仑。比例常数 K ,当 $Q=1$ 时, $K=M$,此时 K 意味着用单位电量(例 1 库仑或 1 安培·小时)通过电解液时,在电极上所析出的物质的重量,称之为电化当量,其单位为毫克/库仑或克/安培·小时。电化当量反映了电运动与化学运动相互转化时量的关系。实验证明,不同的物质具有不同的电化当量,见表 11-4。

(二) 电解第二定律

在各种不同的电解液中,通入相同的电量,此电量与电极产物的量之间,以及电极上不同电解产物量之间又有什么关系?将几种不同的电解质溶液分别放在串联起来的几只电解槽里,如图 11-8 所示。通电时,电解槽中分别发生氧化还原反应,见表 11-5。

表 11-4 某些物质的电化当量

金属元素	原子价	原子量	化学当量	电化当量	
				毫克/库仑	克/安培·小时
Ag	+1	107.87	107.87	1.118	4.025
Cu	+1	63.55	63.54	0.658	2.372
Cu	+2	63.55	31.77	0.329	1.186
Fe	+2	55.85	27.93	0.289	1.0416
Pb	+2	207.21	103.61	1.074	3.865
Cr	+6	52.01	8.67	0.0898	0.324
Zn	+2	65.38	32.69	0.339	1.220
Ni	+2	58.70	29.36	0.304	1.095
H	+1	1.008	1.008	0.010	0.0376
O	+2	16.00	8.00	0.0829	0.298

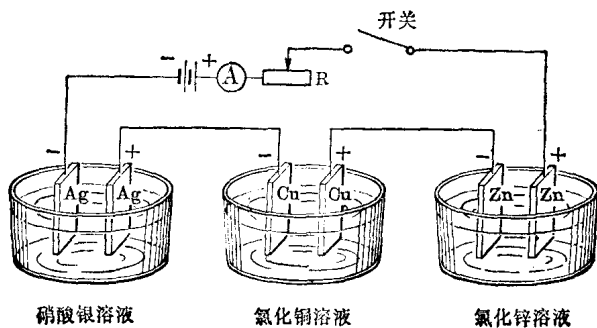


图 11-8 串联的电解池

表 11-5 电解槽中的氧化还原反应

电解槽	I	II	III
阳极反应	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	$\frac{1}{2}\text{Cu} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}^{++} + e$	$\frac{1}{2}\text{Zn} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}^{++} + e$
阴极反应	$\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$	$\frac{1}{2}\text{Cu}^{++} + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cu}$	$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++} + e \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}$

如果我们通入相同的电量(例如1安培·小时),则在电解槽的阴极上分别析出 $Ag=4.0252$ 克, $Cu=1.1854$ 克, $Zn=1.220$ 克,这些电解产物的量换算成克当量:

∴ Ag 的克当量是 107.88 克

$$\therefore \frac{4.0252}{107.88} = 0.0373 \text{ 克当量}$$

∴ Cu 的克当量是 31.77 克

$$\therefore \frac{1.1854}{31.77} = 0.0373 \text{ 克当量}$$

∴ Zn 的克当量是 32.69 克

$$\therefore \frac{1.220}{32.69} = 0.0373 \text{ 克当量}$$

可见,这些电解产物的克当量数是相等的,均为 0.0373。那么,电解时,在电极上每析出 1 克当量的 Ag、Cu、Zn 等各种物质所需要的电量 Q 为:

$$Q = \frac{1}{0.0373} \times 1 = 26.8 \text{ 安培·小时}$$

∴ 1 安培·小时 = 3600 库仑

$$\therefore Q = 3600 \times 26.8 = 96500 \text{ 库仑}$$

这个数值亦可用实验证明之。人们在大量实验基础上总结出电解第二定律:相等的电量能使各电极析出或溶解等克当量数的物质;或在电极上每析出(或溶解)1克当量的任何物质,都需要通过 96500 库仑的电量。此值称为 1 法拉第,常用 F 来表示,即 $1F = 96500 \text{ 库仑} = 26.8 \text{ 安培·小时}$ 。这就是说,1 法拉第电量能导致 1 克当量的物质在电极上发生电化学反应。

电解第一定律和电解第二定律合称为法拉第定律。虽然它们都是由电运动转化为化学运动而导出的,但是实践证明对于化学运动向电运动的转化,也同样是适用的。

(三)应用实例

电解定律不受温度、压力、电解质浓度、电极和溶剂等因素影响，对电化学生产起着一定的指导作用。然而在实际生产中，常常会发现电极上产物的实际重量往往比根据电解定律计算出来的理论产量要低，这不是电解定律本身的问题，而是由于电解过程中总伴有某种副反应同时在电极上进行着。例如镀锌时，阴极上析出锌的同时，总伴随着析氢的副反应，致使所通过的电量中只是绝大部分用于产物的生成上，而极小部分则消耗在副反应上。但是，其中用于产物生成的这部分电量和产物的数量之间仍然是符合电解定律的。

这种实际电解产量和按电解定律计算所得的理论产量之比，称为电流效率。常用百分数表示：

$$\text{电流效率} = \frac{\text{电极上产物的实际产量}}{\text{按电解定律计算的理论产量}} \times 100\%$$

也可由电量计算来表示：

$$\text{电流效率} = \frac{\text{按电解定律计算的理论电量}}{\text{通过电极的实际电量}} \times 100\%$$

电流效率直接关系到生产中电能的消耗、产品的纯度、操作情况等，因此它常常是电化学工业中一项重要的经济技术指标。

1. 电镀中阴极电流效率及镀层厚度的计算

(1) 铵盐镀锌时，通过的电流是 200 安培，时间是 45 分钟，在阴极上镀出的锌为 174 克，该阴极的电流效率是多少？

[解] 先算出锌的电化当量：

$$\therefore \text{锌的化学当量} = \frac{65.38}{2} = 32.69$$

$$\therefore \text{锌的电化当量} = \frac{32.69}{26.8} = 1.220 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时}$$

镀槽中通过的电量为:

$$200 \times \frac{45}{60} = 150 \text{ 安培} \cdot \text{小时}$$

根据电解定律, 150 安培·小时可镀出锌的理论量:

$$150 \times 1.220 = 183 \text{ 克}$$

现实际镀出 174 克, 所以,

$$\text{阴极电流效率} = \frac{174}{183} \times 100\% = 95\%$$

(2) 铵盐镀锌中, 所采用的电流密度是 2 安培/分米², 时间为 45 分钟, 该镀锌溶液的阴极电流效率为 95%, 问镀出锌层的厚度为几微米?

[解] 电镀 45 分钟, 在镀件每 [分米]² 上所析出的锌量:

$$2 \times \frac{45}{60} \times 1.220 \times 95\% = \frac{2 \times 45 \times 1.220 \times 95}{60 \times 100} \text{ 克/分米}^2$$

则每 [厘米]² 镀件上析出锌量:

$$\frac{2 \times 45 \times 1.22 \times 95}{60 \times 10^4} = 0.017385 \text{ 克/厘米}^2$$

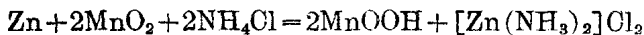
查表可知锌的密度为 7.14 克/厘米³; 又因为 1 厘米 = 10⁴ 微米, 故镀层厚度:

$$\frac{\text{每 [厘米]}^2 \text{ 镀件上析出锌量}}{\text{密度}} = \frac{0.017385 \times 10^4}{7.14} = 24.3 \text{ 微米}$$

2. 电池中活性物质用量的计算

一号锌锰干电池的电容容量^①一般为 4 安培·小时, 试计算正负极活性物质的理论用量?

[解] 电池的电极反应总方程式:



① 电容量: 在一定的放电条件下, 即一定温度和一定放电电流下, 它所能放出的电量一般以安培·小时 (符号 AH) 表示。也可以恒电阻放电到终止电压所能维持的时间来表示其电容量大小。

根据电解定律, 活性物质的电化当量: 1 克原子锌 (65.38 克) 能放出 2F 电量, 则锌的电化当量 = $\frac{65.38}{2 \times 26.8} = 1.22$ 克/安培·小时, 1 克分子 MnO_2 (86.93 克) 能放出 1F 电量, 则 MnO_2 的电化当量 = $\frac{86.93}{26.8} = 3.24$ 克/安培·小时, 反应中 NH_4Cl 虽没有电子得失, 但从电极反应可知作用掉 1 克原子锌需消耗 2 克分子 NH_4Cl , 这就相当于 1 克分子 NH_4Cl (53.5 克) 能放出 1F 电量, 故 NH_4Cl 的电化当量 = $\frac{53.5}{26.8} = 2$ 克/安培·小时。

因为一号电池的电容量为 4 安培·小时, 所以活性物质的理论用量:

$$\text{Zn: } 1.22 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时} \times 4 \text{ 安培} \cdot \text{小时} = 4.88 \text{ 克}$$

$$\text{MnO}_2: 3.24 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时} \times 4 \text{ 安培} \cdot \text{小时} = 12.96 \text{ 克}$$

$$\text{NH}_4\text{Cl: } 2 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时} \times 4 \text{ 安培} \cdot \text{小时} = 8 \text{ 克}$$

考虑电极的副反应和使用时种种情况, 电池生产中活性物质的实际用量: Zn 为 15 克; MnO_2 为 27 克; NH_4Cl 8.8 克。所以活性物质的利用率:

$$\text{Zn: } \frac{4.88}{15} \times 100\% = 32.5\%$$

$$\text{MnO}_2: \frac{12.96}{27} \times 100\% = 48\%$$

$$\text{NH}_4\text{Cl: } \frac{8}{8.8} \times 100\% = 90\%$$

3. 电解生产中电流效率及产量的计算

某氯碱厂用隔膜法电解食盐溶液时, 电解槽的槽电流为 32000 安培, 试计算每个电解槽理论上每天能生产多少烧碱(按 100% 计算), 氯气、氢气? 如果每槽实际从阴极得到

烧碱日产量是 1090.9 公斤，那么电槽的阴极电流效率是多少？

[解] NaOH、H₂、Cl₂ 三者的电化当量分别为：

$$\text{NaOH: } \frac{40.01}{26.8} = 1.493 \text{ 克/安培·小时}$$

$$\text{H}_2: \frac{1.008}{26.8} = 0.0376 \text{ 克/安培·小时}$$

$$\text{Cl}_2: \frac{35.45}{26.8} = 1.323 \text{ 克/安培·小时}$$

每个电槽的烧碱、氢气、氯气的理论日产量分别为：

$$\text{烧碱: } 32000 \times 24 \times 1.493 = 1146.6 \text{ 公斤}$$

$$\text{氢气: } 32000 \times 24 \times 0.0376 = 28.8 \text{ 公斤}$$

$$\text{氯气: } 32000 \times 24 \times 1.323 = 1016.1 \text{ 公斤}$$

一般氯碱厂有很多电解槽，故：

理论日产量 = 电流强度 × 时间 × 电化当量 × 槽数

如果每槽每天实际烧碱产量是 1090.9 公斤，那么电槽的阴极电流效率为：

$$\frac{1090.9}{1146.6} \times 100 = 96\%$$

前面我们联系了无氰镀锌、化学电源等生产实际，从质和量的方面讨论了电运动和化学运动相互转化的一些基本规律，需要再回到更广泛的生产实践中去，进行检验和加以运用。只有经过这样多次的反复，才使我们对于电化学的认识不断地深化，以致能更有效地利用这些规律为祖国的社会主义建设服务。

习 题

1. 有一块 10×10 平方厘米的金属片，需要在两面都镀一层 0.05 毫

- 米厚的镍，镍的密度为 8.9 克/厘米^3 ，电流效率 96% ，求：要得上述厚度的镍层，以 2 安培 电流强度通过时，需要多少时间？
2. 某氯碱厂电解车间共有电解槽 120 台在操作，电解槽的槽电流为 25000 安培 ，阴、阳极的电流效率为 95% ，则该车间每昼夜可生产烧碱、氯气各多少？此车间的年生产能力若干（以 350 天计算）？
3. 某蓄电池厂生产 $3-Q-84$ 型汽车电池，该电池每个单体内有六片正极，每片正极上有 $145 \text{ 克 } \text{PbO}_2$ ，其电池以 8.4 安培 电流放电，放到终止电压只能维持 10.75 小时，求正极活性物质的利用率？

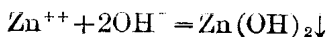
第四节 络合物知识

我们先进行两个实验：将一钢铁零件，置于电镀槽中，按第一节所介绍的氯化铵-氨三乙酸的配方以及操作条件进行电镀，可以获得光亮、细致的锌层。在另一电镀槽中，把上述配方中的氯化铵、氨三乙酸去除，配制成以氯化锌单盐为主的镀液，并取用相同的操作条件，对同样零件进行电镀，发现所获得的镀层十分粗糙。试问：为什么铵盐镀锌比单盐镀锌所获得的镀层要细致紧密？也就是说，为什么铵盐镀锌能提高镀层的质量呢？这就要从锌离子和氯化铵、氨三乙酸作用所生成的络合物来进行分析。那么到底什么是络合物？它的组成、结构、性质又有什么特点呢？为什么形成了某些络合物就能提高镀层的质量呢？

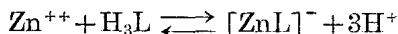
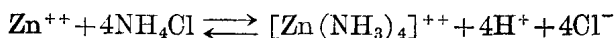
一、络合物及其组成

(一) 什么是络合物

我们通过实验并联系铵盐镀锌实际来加以说明，取氯化锌溶液，滴入氢氧化钠溶液，则立即有白色氢氧化锌生成：



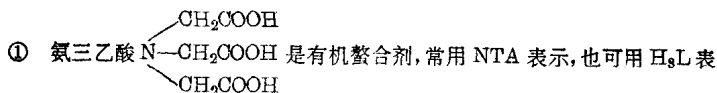
另取氯化锌溶液,先加入氯化铵和氨三乙酸^①,再滴加氢氧化钠溶液,则看不到有白色沉淀生成。由此表明:在氯化铵-氯化锌溶液(铵盐镀液)中,游离的锌离子大为减少,用碱几乎检查不出它的存在。科学实验进一步证明,这是由于锌离子已和氯化铵、氨三乙酸作用生成了复杂的离子:



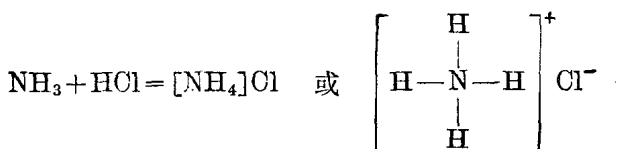
在铵盐镀液中锌元素就是以这样的复杂的 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 、 $[\text{ZnL}]^-$ 离子形式存在的。象这种由一个简单的金属离子和一定数目的极性分子或阴离子所组成的复杂离子,并且在溶液中具有一定的稳定性,这样的复杂离子就叫做络离子。上述的 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 称为锌氨络离子,它和原来简单锌离子的性质有很大的区别。

象锌氨络离子的盐酸盐 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$,这种由两种或两种以上的简单化合物相互作用而形成的,在其组成中包含有络离子的复杂化合物就称为络合物。络盐是一种常见的络合物,络合物除了包括含有络离子的酸、碱、盐、螯合物之外,也有象 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 中性的络合分子。

但是,这里给络合物所下的定义并不是绝对的,它和简单化合物之间并不存在什么不可逾越的界限。例如 NH_4Cl 通常并不把它看作络合物,而看作是由两种简单化合物 NH_3 和 HCl 化合而成的复杂化合物,其中铵离子也可看作络离子,即:



示。镀锌液中的络离子大量是以 $[\text{ZnL}]^-$ 形式存在,但为了阐明络合物的组成、性质,我们以简单的锌铵络离子为例加以说明。



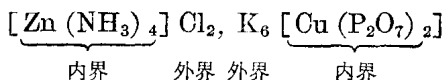
因此络合物和简单化合物在概念上的区别仅仅是相对的、有条件的。随着生产和科学实践不断发展，络合物的种类正在迅速增加，它的研究领域正在不断扩大，有关络合物的概念将由此而不断获得新的内容。

(二) 络合物的组成及命名

1. 内界和外界

铵盐镀液中的锌元素是以络离子的形式存在的，那么氯元素又以什么形式存在呢？当我们继续在上述第二个实验的溶液中，滴进硝酸银溶液时，立即看到有白色氯化银沉淀生成，这就说明了氯元素仍以简单氯离子形式存在于溶液中。

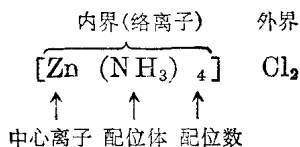
综合上述的实验可知：组成络合物分子各元素原子之间关系，既不是完全一样，也不是杂乱一团，而是按一定的层次排列的。其中比较稳定的组成部分（络离子）称为络合物的内界，如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子。而其余部分则称为络合物的外界，如 Cl^- 离子。在书写络合物的化学式时，习惯上将“内界”写在方括弧之内，而“外界”写在方括弧之外来表示。例如：



2. 中心离子和配位体

在络合物的内界中象 Zn^{++} 、 Cu^{++} 等金属离子称为中心离子。又称络合物形成体；而 NH_3 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{--4}$ 等极性分子或阴离子称为配位体。每个中心离子所结合的配位体的总数叫做

配位数。络合物的各组成部分可以表示如下：

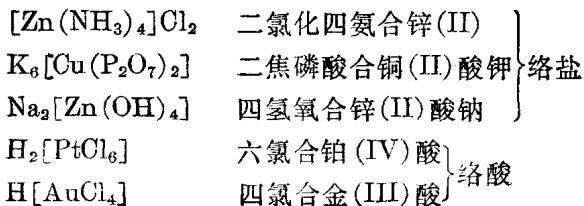


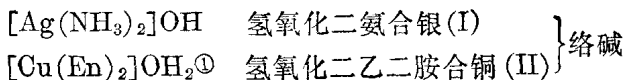
在电镀液中，对提供中心离子的化合物习惯上称“主盐”，如 ZnCl_2 。而提供配位体的化合物则称为络合剂，如 NH_4Cl 、 H_3L 。

任何络离子都带有一定的电荷，数值上等于中心离子与配位体所带电荷的代数和。如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子中，中心离子 Zn^{++} 带两个单位正电荷，配位体四个 NH_3 分子电荷数为 0，该络离子所带的电荷数为 $(+2) + 4 \times 0 = +2$ ，即等于中心离子的电荷数。在 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$ 络离子中一个铜离子带两个单位正电荷，每个焦磷酸根离子带四个单位负电荷，因此整个焦磷酸铜络离子的电荷数为 $(+2) + (-4) \times 2 = -6$ 。

3. 络合物的命名

络合物的命名和一般无机物一样也是按分子式的书写顺序，由后面叫到前面。命名时，配位体要指明数目，对中心离子要注明价态，配位体和中心离子之间加“络”或“合”字作为媒介。关于络合物内界一般按下列顺序命名：配位体的数目及名称—合—中心离子(价数)。例如：





关于络离子和络合物的命名,还有一种简便的习惯叫法,例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, 称锌氨络离子, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 称亚铁氰化钾。

(三) 配位数

一般说来,配位数就是直接与中心离子联结的配位体的数目,如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子中 Zn^{++} 离子的配位数是4,由于络合物的中心离子通常为阳离子,而配位体常常是阴离子或极性分子,因此络合物的形成过程可以近似地用电荷的相互作用来说明。中心离子依靠它周围的电场,尽量将配位体引向自己,但中心离子具有确定的大小,故其周围可以容纳的配位体数目是有限的;同时配位体彼此之间还存在着同性电荷的排斥作用,当中心离子对配位体的吸引作用和配位体之间的排斥作用达到平衡时,中心离子便取得了一定的配位数,因此配位数是络合物内界吸引和排斥的对立统一在数量上的表现。配位数的大小主要取决于中心离子和配位体的性质,尤其是两者的体积以及所带的电荷。此外,也受外界条件(如温度、浓度)的影响。大量的实验事实表明,对很多确定价态的中心离子来说,往往有其特征的配位数,中心离子最常见的配位数是2、4和6,而配位数为3、5、7、8、9是比较少见的。表11-6列出了几种中心离子的常见配位数。

二、络合物中的化学键——配位键

化学键是分子中原子间强烈的相互作用,它的最基本类型是离子键和共价键。络合物分子中原子间相互作用情况又

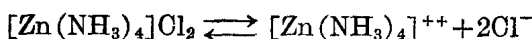
① En 表示有机络合剂乙二胺 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 。

表 11-6 几种中心离子的常见配位数

一价离子	二价离子	三价离子	四价离子
Ag ⁺ 2	Cu ²⁺ 4 或 6	Fe ³⁺ 6	Sn ⁴⁺ 6
Cu ⁺ 2 或 4	Zn ²⁺ 4 或 6	Cr ³⁺ 6	Pt ⁴⁺ 6
Au ⁺ 2 或 4	Co ²⁺ 4 或 6	Au ³⁺ 4	
	Ni ²⁺ 4 或 6	Co ³⁺ 6	
	Fe ²⁺ 6		
	Ca ²⁺ 6		
	Pt ²⁺ 4		

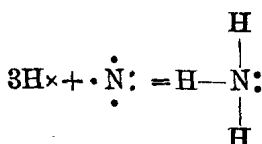
是如何呢?

从前面的实验已经知道,络合物在水溶液中,能象一般盐类一样发生电离,离解成络离子和外界离子,而络离子具有特殊的稳定性。

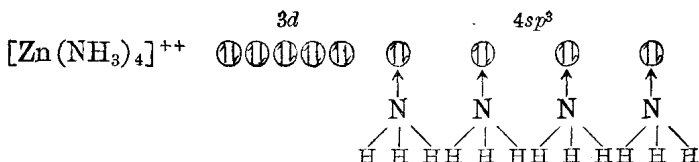


这就说明了络合物内界(络离子)和外界之间的化学键和一般盐类是类似的,而络离子内部则存在着结合比较牢固的化学键。这种络合物内界的中心离子和配位体之间形成的化学键,属于配位键。现在我们就来着重讨论配位键的形成、配位键的性质,并以锌氨络离子为例来说明。

先分析配位体氨分子的结构:氮原子最外层有 5 个电子,其构型为 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$, 其中三个未成对的电子分别与三个氢原子共用,以电子式表示如下:



可见,在氨分子的氮原子上还留有一对未共用的电子对,称为

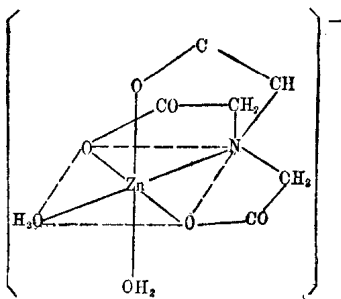


象这种由配位体中某一原子或离子单方面提供电子对，而中心离子提供空轨道，依靠中心离子和配位体之间吸引与排斥的对立统一所形成的化学键称为配位键。其中提供电子对的配位体，如 NH_3 称为“电子对给予体”，提供孤对电子的原子称为配位原子。接受电子对的中心离子，如 Zn^{++} 称为电子对接受体。由此可见，形成配位键必须具备两个条件：一是作为电子对给予体的配位体，必须具有孤对电子；二是作为电子对接受体的中心离子，必须具有空轨道。周期表中各副族及第 VIII 族元素（即过渡元素），它们的离子均具有空轨道，易于接受孤对电子，因此都有作为中心离子形成络合物的倾向。周期表中第四、五、六、七族的非金属元素，如 C, N, P, O, S 及卤素等，其外层具有较多的电子，能提供孤对电子，故常作为络合剂的配位原子。

关于络合物内界中化学键的书写习惯，一般将中性配位原子与中心离子之间，形成的配位键用箭头表示，而带负电荷的配位离子与中心离子之间的配位键仍用短划表示。

形成配位键的共用电子对是由成键配位原子单方面提供的，因此配位键一般都具有极性，有的配位键极性较大，比较接近于离子键，如 $[\text{FeF}_6]^-$ 络离子在水中易离解；有的配位键极性较小而接近于共价键，如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子在水中难以离解。因此配位键可以认为是离子键与共价键之间的一种过渡形式，络合物在水溶液中离解的情况很大程度上取决于这种配位键极性的强弱。

另外介绍一种特殊类型的络合物——螯合物。在镀锌溶液中，氯化铵和氨三乙酸都是 Zn^{++} 离子的络合剂，但两者形成的络合物的结构各不相同。当氯化铵和 Zn^{++} 离子络合时，配位体氨分子中只有一个配位原子 N 和中心离子 Zn^{++} 形成一根配位键。但当氨三乙酸和 Zn^{++} 离子络合成 $[Zn(NTA)(H_2O)_2]^-$ 络离子时，配位体能提供四个配位原子与中心离子 Zn^{++} 形成了三个五原子环，同时还有两个水分子与 Zn^{++} 离子结合(此时 Zn^{++} 离子的配位数为 6)，见上式。



$[Zn(NTA)(H_2O)_2]^-$ 结构示意图

象这种由配位体和中心离子之间以配位键键合而成的具有环状结构的络合物叫内络合物。犹如螃蟹的两只螯钳，“螯住了”中心离子，因此又称螯合物。螯合物比相应的非螯形络合物稳定性要大，能形成螯合物的络合剂称为螯合剂。螯合剂多数为有机化合物，如氨三乙酸(NTA)、乙二胺(En)、乙二胺四乙酸(EDTA)等。

三、络合物的特性及其应用

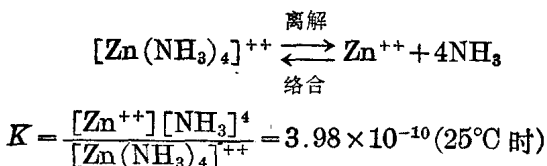
(一) 络合物在溶液中的稳定性

我们还是通过实验来说明。在氯化铵镀锌溶液中加入碱，并无 $Zn(OH)_2$ 沉淀析出，表明了溶液中生成了稳定的锌氨络离子。那么，溶液中 Zn^{++} 离子是否全部转变为 $[Zn(NH_3)_4]^{++}$ 络离子了呢？

再观察一个实验情况：即在上述的溶液中，加入 Na_2S 溶

液,立即看到有白色的 ZnS 沉淀析出。这就说明了在络离子的溶液中仍然存在着游离的 Zn^{++} 离子,只不过因为生成了相当稳定的锌氨络离子,使其浓度已大为降低而已。根据溶度积原理,就不难分析上述的实验现象。由于 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 ZnS 两者的溶度积不同 (25°C , $K_{sp\text{Zn}(\text{OH})_2} = 1.8 \times 10^{-14}$, $K_{sp\text{ZnS}} = 1.2 \times 10^{-23}$), 溶液中少量的 Zn^{++} 离子和加入的 OH^- 离子,不足以形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的沉淀,即 $[\text{Zn}^{++}][\text{OH}^-]^2 < K_{sp\text{Zn}(\text{OH})_2}$ 。而 ZnS 溶度积较小,加入的 S^{2-} 离子却可以和少量的 Zn^{++} 离子形成 ZnS 沉淀,即 $[\text{Zn}^{++}][\text{S}^{2-}] > K_{sp\text{ZnS}}$ 。

实验充分说明,络离子虽具有一定的稳定性,但这种稳定性是相对的。任何络离子在溶液中形成的同时,都会发生一定程度的离解,络合和离解这两种相反过程同时在进行着,最后在一定条件下达到平衡。然而此时溶液中络离子的生成与破坏,络合与离解这对矛盾运动却仍然存在,只是达到暂时的相对的统一。络离子的此种运动形式,常称为络合离解平衡,它和弱电解质的电离平衡一样,也有其离解平衡常数:



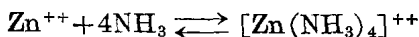
常数 K 称为络离子的离解常数。 K 愈大,表示溶液中未络合的金属离子及配位体的浓度愈大,表示络离子越易离解,即络离子越不稳定,故 K 又称为络离子的不稳定常数,用 $K_{\text{不稳}}$ 来表示。根据实验,可测得一系列络合物的不稳定常数,见表 11-7。

也可以用络离子的生成常数来表示络合物的稳定性。例如对生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子的平衡来说,其相应的平衡

表 11-7 某些常用络离子的不稳定常数 (20~25°C)

络离子	$K_{\text{不稳}}$	络离子	$K_{\text{不稳}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	9.33×10^{-8}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	3.98×10^{-10}
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{=}$	3.47×10^{-14}	$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$	1.0×10^{-11}
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	1.41×10^{-20}	$[\text{Zn}(\text{NTA})]^-$	3.55×10^{-11}
$[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$	7.94×10^{-11}	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-}$	3.16×10^{-16}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	8.91×10^{-14}	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{-}$	1.90×10^{-17}
$[\text{Cu}(\text{En})_2]^{++}$	2.51×10^{-20}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$	3.31×10^{-7}
$[\text{Cu}(\text{NTA})]^-$	7.94×10^{-14}	$[\text{Cd}(\text{NTA})]^-$	2.88×10^{-10}
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{=}$	2.75×10^{-28}	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-}$	5.75×10^{-19}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	1.0×10^{-37}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$	1.0×10^{-44}

常数:



$$K_{\text{生成}} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}}{[\text{Zn}^{++}][\text{NH}_3]^4}$$

$K_{\text{生成}}$ 称为络离子的生成常数。其数值越大,表示络离子越稳定,故 $K_{\text{生成}}$ 又称为络离子的稳定常数,用 $K_{\text{稳}}$ 表示。对于同一种络离子来说, $K_{\text{稳}}$ 与 $K_{\text{不稳}}$ 的相互关系显然是互为倒数,即

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}} \text{ 或 } \lg K_{\text{稳}} = -\lg K_{\text{不稳}} = pK_{\text{不稳}}。$$

利用不稳定常数的大小,可以判断络合物的相对稳定性。但必须指出,只有当络合物组成中配位数相同时,才能直接比较。同时由于测定方法、条件的不同,所测得的 $K_{\text{不稳}}$ 常有差异,所以应该选用同一套数据进行比较。

电镀生产中络合剂的作用之一,正是络合物稳定性所引起的。一般说来,降低被镀金属离子浓度,可以增加阴极极化作用,从而获得结晶细致的镀层。采用稀溶液虽然可以降低金属离子浓度,但阴极附近金属离子会迅速消耗掉,补充又抵不上消耗,这样不仅降低了生产能力,还将使析氢副反应增

加,从而降低阴极的电流效率,引起镀层质量恶化。如果镀液中加入络合剂,由于络离子的络合离解平衡,就可以妥然地处理这一矛盾——既保持镀液中较低金属离子浓度;又能通过被镀金属络离子的形成和离解,及时地源源不断地补充所消耗的金属离子,从而保证获得良好的镀层以及较高的生产能力。

由此可见,络合剂的选择是改善镀层质量十分重要的方面。通常情况下, $K_{\text{不稳}}$ 数值小,溶液中游离的金属离子浓度就低,有利于提高镀层质量。但也不能认为 $K_{\text{不稳}}$ 愈小愈好,若过小,将使被镀金属离子难于从络离子中离解出来,或络阴离子直接到阴极的还原过程将显得十分困难,反而给镀层带来不良影响。故在电镀生产中,通常采用具有中等络合能力的络合剂, $K_{\text{不稳}}$ 的数量级一般在 $10^{-10} \sim 10^{-20}$ 左右。 $K_{\text{不稳}}$ 数值虽能帮助我们在电镀液中选择合适的络合剂,但生产上能否适用还必须由实践来检验, $K_{\text{不稳}}$ 只是给我们一定的启示而已。为了保证镀液中绝大部分金属离子被络合,镀液中常需保持一定数量的游离络合剂。例如无氰镀锌中, Zn^{++} 离子与NTA的最佳克离子比为1:1.1。

(二)络合物的氧化还原性

金属离子在形成络合物后,会显著地改变它的氧化还原性能。例如二价的亚铁盐象 FeSO_4 是不稳定的。在空气中会逐渐氧化成三价的铁盐,但当其形成络合物如亚铁氰化钾 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等却能长期稳定存在。可见亚铁离子 Fe^{++} 转化为络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ 、 $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{-2}$ 后,其还原性显著地降低。

我们知道,物质的氧化还原性能可用标准电极电位来衡量,当然金属离子在形成络离子后氧化还原性质的变化也必

然会从其标准电极电位数值上反映出来。事实确实如此，当锌片浸入 $1M \text{ZnSO}_4$ 溶液中，于 25°C 测得的标准电极电位为 -0.76 伏，若锌片浸在 1 克离子/升锌氨络离子的溶液中，则测得的标准电极电位将降为 -1.03 伏，即锌离子由于锌氨络离子的生成，氧化性减弱了。表 11-8 列出由实验测得的锌与有关络离子溶液组成电对时的标准电极电位。

表 11-8 锌与某些含锌络离子溶液组成电对时的标准电极电位 (25°C)

电对氧化态/还原态	电 极 反 应	标准电极电位(伏)	络离子的 $K_{\text{不稳}}$
Zn^{++}/Zn	$\text{Zn}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}/\text{Zn}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	-1.03	3.98×10^{-10}
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-/\text{Zn}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^- + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216	7.08×10^{-16}
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^-/\text{Zn}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^- + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^{++} + 4\text{CN}^-$	-1.26	1.74×10^{-17}

由表看出：(1) 络离子的形成可降低相应金属的标准电极电位，即 φ° 变小，朝着电位更负方向改变。(2) 从 φ° 的变化和 $K_{\text{不稳}}$ 大小联系起来可看出，形成的络离子越稳定，即 $K_{\text{不稳}}$ 越小，则其对应电对的 φ° 值也越小，电位数值越负，其络离子在阴极上取得电子的氧化能力就越弱。

络合物的形成不仅对金属平衡电位有影响，而且当外电流通过电极时，络离子放电也象简单离子那样，由于极化作用会偏离平衡电位，使析出电位变得更负。实践证明，由于络离子在阴极上放电时遇到更大阻力，要比简单离子更能延缓在阴极上的放电过程，故络离子的形成提高了阴极极化作用，产生了比简单离子更大的过电位，导致析出电位变得更负，见表 11-9。

表 11-9 锌电极在不同溶液中的过电位 (18°C)

溶液浓度均为 0.05M	在该条件下的 平衡电位(伏)	金属的析出电位 (伏) 电流密度为 0.5 安/分米 ²	在该条件下的 过 电 位(伏)
ZnSO ₄	-0.815	-0.878	0.063
[Zn(NH ₃) ₄]SO ₄	-1.036	-1.305	0.269
Na ₂ [Zn(CN) ₄]	-1.077	-1.424	0.347

络合物的形成改变了金属的氧化还原性能，这在电镀工艺中是很重要的。络盐镀锌比单盐镀锌好，其中主要的是在于络合剂的作用。由于络离子的形成，降低了锌的平衡电极电位；而更主要的是络合物的形成提高了阴极的极化作用，使被络合的锌离子放电时的过电位增大，导致金属离子更难和电子结合，阻碍了阴极放电过程。也就使阴极界面上积累大量的锌离子，当它放电时可以生成大量的细小晶体，从而能获得结晶细致、结构紧密、与基体金属结合力强的镀层。络合物的这种性质在合金电镀中更显示了它的优越性。所谓合金电镀，就是使溶液中的两种或几种金属离子在直流电作用下，共同在阴极上沉积出来。为了使两种或几种金属离子在阴极上共同析出，它们的电极电位必须彼此接近。例如，锌、铜单盐组成的电镀液，锌的平衡电极电位为 -0.76 伏，铜为 $+0.34$ 伏，两者相差甚大(达 1.10 伏)，所以在此单盐镀液中锌和铜难以在阴极上同时析出，而往往是电位较正的 Cu^{++} 离子先放电。假设用络盐镀液代替单盐镀液，情况就不同了。用焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)作络合剂，则镀液中将分别形成 $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$ 和 $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$ 两种络离子。由于后者较前者更为稳定，故铜的平衡电位比锌降低得快。另外，络离子在阴极上的过电位铜比锌更大，这就使两者的析出电位彼此接近。例如在电流密度为 0.5 安/分米²，两者浓度均为 0.05 克分子/升时，

$[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{-6}$ 络离子的析出电位为 -1.392 伏, $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{-6}$ 络离子的析出电位为 -1.102 伏, 两者电位只相差 0.29 伏。如再调节两种络离子的相对浓度, 采用辅助添加剂, 并选用适当的电流密度, 就可使两者的析出电位更为接近, 最终使锌铜合金电镀得以实现。

(三) 络合物的应用

络合物除了在电镀工艺中获得广泛应用外, 在生产实践和科学技术各方面都起着重要的作用。在分析化学中, 首先, 利用络合物特有的显色反应可以鉴别一些离子(特别是过渡元素金属离子)的存在和含量。例如利用天蓝色的 Cu^{++} 离子转变为深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 络离子, 检验 Cu^{++} 离子的存在。在土壤及植株中的有效磷和有效钾的含量, 是用钼酸铵和四苯硼钠在一定条件下分别测定之, 也就是利用生成络合物磷钼蓝和四苯硼钾, 然后根据蓝色深浅及浅黄色的浑浊程度来进行比色及比浊测定的。络合物还广泛用于络合滴定, 如用 EDTA 测定 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子的含量等。也可利用形成络合物来掩蔽某些金属离子的干扰。因为在离子的鉴定及分析中, 往往会有其他离子的干扰, 如果不把它去除或掩蔽, 会影响分析的结果。利用络合物有较高的稳定性, 采用加入络合剂的方法把干扰离子束缚在络合物中, 就可使被测液中干扰离子的浓度降低到不足以参加反应, 从而掩蔽干扰离子以达到分析的目的。例如用四苯硼钠测定土壤及植株含钾量时, 由于土壤及植株中的 NH_4^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 和 K^+ 离子, 均能与 $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ 发生显色反应, 故 NH_4^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等离子的存在, 就会干扰 K^+ 离子的测定。在此情况下, 可先加入 3% EDTA——甲醛溶液, 使 NH_4^+ 离子生成稳定的六次甲基四胺, 使 Ca^{++} 、 Mg^{++} 离子转化为稳定的络合物, 即 EDTA-

Ca, EDTA-Mg, 就可消除 NH_4^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 的干扰作用, 这种消除干扰离子的方法称为掩蔽。上述的络合剂 EDTA 又称为 Ca^{++} 、 Mg^{++} 的掩蔽剂。

络合物也常用于元素的分离和提纯。例如在炼油工艺中, 为了除去铁、铝、铜、钙等杂质, 可用过量的 Na_2CO_3 溶液处理。铀可生成可溶性的 $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ 络合物而留于溶液中, 而杂质元素分别形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 、 CaCO_3 等沉淀而除去。稀有元素锆、铪、铀、钍及稀土元素等, 它们的化学性质彼此都很相似, 分离比较困难, 如果形成相应的络合物后, 就扩大了它们性质上的差异, 这就为其分离创造了条件。现代的元素分离技术, 如溶剂萃取法和离子交换法, 在很大程度上依赖于元素络合物性质的差异而进行的。

络合物也广泛存在于自然界中。许多矿物就是以络合物的形式存在的, 如冰晶石氟铝酸钠 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 是电解铝的原料, 海水中三碳酸铀酰络离子 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{-4}$, 是海水提铀的来源。生物机体也存在着各种各样的络合物, 如血红蛋白、叶绿素、各种酶都是在生命现象中起着重要作用的络合物。目前, 人们十分重视研究与生命现象有关的各种络合物结构, 功能, 活性及反应机理, 象水解金属酶等, 这种研究将促进医药学与生物化学的发展。与此同时, 以过渡金属有机络合物为基础的催化剂的研究, 近年来发展很快, 这类催化剂具较高催化活性, 已开始应用于氢化、氧化、聚合等基本化学反应之中。近年来, 过渡金属氮分子络合物的研究亦引人注目, 如能成功地用化学方法模拟生物固氮酶的功能, 使合成氨在常温常压下得以实现, 无疑地将极大地促进化学合成工业的发展。

综上所述, 络合物其存在是普遍的, 应用是广泛的, 前途是无限的, 络合物化学已成为现代无机化学的一个新的领域。

开始渗透到各门学科,并出现如生物无机化学、有机金属络合物等一些边缘学科。可以深信,随着生产实践的发展,络合物的种类和应用范围将不断地扩大,人们对络合物的认识将随之而不断地深化。

习 题

1. 试指出下列络合物的内界、外界、中心离子的价数、配位数,并命名之。
[Zn(NH₃)₄]SO₄, K₄[Fe(CN)₆], [Co(NH₃)₄Cl₂]Cl, H₂[PtCl₆], [Cu(En)₂](OH)₂, K₆[Cu(P₂O₇)₂],
2. AgNO₃ 能自 Pt(NH₃)₆Cl₄ 溶液中将所有的氯沉淀为 AgCl, 但自 Pt(NH₃)₆Cl₄ 中只能沉淀出 1/4 的氯。根据这些实验事实写出这两种络盐的配位结构式。
3. 络离子的形成对金属离子的氧化还原性有何影响? 试从络合物的氧化还原性分析络合剂在改善镀层质量中的作用?
4. KI 能将 [Ag(NH₃)₂]NO₃ 溶液中 Ag⁺ 离子沉淀为 AgI, 而不能将 K[Ag(CN)₂] 溶液中 Ag⁺ 离子沉淀出 AgI, 但这两种络盐都能与 H₂S 作用而析出 Ag₂S 沉淀。试从难溶物质的溶度积大小及络离子不稳定常数的大小解释此现象。

复 习 题

1. 在生产金属钠、镁时, 为什么要电解它们的熔融盐或氧化物, 而不能电解它们的水溶液? 如电解 NaCl、MgCl₂ 的水溶液将得到什么产物?
2. 电解法精炼铜, 以粗铜为阳极, 精铜为阴极, CuSO₄ 为电解液, 通直流电(槽电压为 0.3V)后, 作为阴极的粗铜溶解为 Cu²⁺ 离子, 再到阴极上沉积出来, 而粗铜中的 Ag、Au、Pt、Sb 等杂质则成为阳极泥沉于槽底, 这是为什么? 至于 Ni、Fe、Zn 等杂质虽与铜一起溶解, 但又不在于阴极上沉积出来, 这又是为什么?

3. 实验室中用 MnO_2 和盐酸作用制取氯气时, 通常用 $12N$ 浓盐酸为什么? (提示: 反应为 $\text{MnO}_2 + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}^+ = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 运用电极电位并通过计算来说明。)
4. 电解精炼镍时, 槽电压为 $2V$, 电流效率为 95% , 试计算生产 1 吨镍的电能消耗? [提示: 电能(W)是用电量(Q)和电压(V)的乘积来度量, $W=QV$, 单位为瓦·小时或千瓦·小时。]
5. (1) 某铁制的石油贮槽, 欲采用牺牲阳极的方法进行保护, 问可采用哪些金属作牺牲阳极?
(2) 现有铝制容器用铜铆钉铆接, 长期置于潮湿空气中, 将发生怎样的腐蚀情况?
6. (1) 在 1 升 $6M$ 氨水溶液中溶解了 $0.1M$ AgCl 固体, 求溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度。
(2) 在上述溶液中, 加入 $2M$ 的 KCl , 问能否产生 AgCl 沉淀?
7. 某单位大搞综合利用, 从废定影液中回收银, 采用下列步骤:
在废定影液(含 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$)中加入适量的 Na_2S 溶液, 使之生成 Ag_2S 沉淀。用废铁屑在酸性和加热条件下还原 Ag_2S 中的 Ag , 反应完毕后, 用磁铁吸去未作用的铁屑, 再加入稀盐酸溶去残留的铁屑, 然后用水洗去 Cl^- 离子, 可得粗银, 再精炼可得纯银。试解释上述过程的化学原理, 并写出有关的反应式。

学 习 指 导

一、目的要求

1. 领会辩证唯物主义关于一切运动形式在一定条件下都是可以相互转化的基本观点, 并用以指导本章的学习。
2. 掌握电极电位, 析出电位, 电解定律等有关电运动与化学运动相互转化的基本规律, 并用以分析电化生产的某些实际问题。
3. 一般了解无氰镀锌的实际生产过程与常用化学电源的使用原理。
4. 初步认识络合物的组成、结构、特性及其应用。

二、内容提要

本章以无氰镀锌为例,讨论电运动和化学运动相互转化的基本规律。由于涉及到的理论较集中,实践性很强,故在内容处理上力求:(1)以恩格斯的电运动和化学运动相互转化的基本观点为指导思想。(2)遵循认识论的一般规律,即先介绍无氰镀锌过程,在感性认识的基础上,阐明电化学的一些理论,然后再分析电化学生产的某些实际问题。

全章内容分成四节,第一节,“无氰镀锌简介”。通过镀锌过程的介绍,对电运动转化为化学运动有一感性认识,并揭露了矛盾:(1)镀液中存在多种阳离子,在阴极上放电的是 Zn^{++} 离子,这是为什么?(2)单盐镀锌质量差,而加了络合剂可以改善镀层质量这又是为什么?第二节“电化学基础”。这是本章重点,本节围绕着析锌还是析氢这一实际问题,介绍了原电池、电极电位、电极极化作用、析出电位、过电位等电化学知识。尤其是电极电位是学习电化学的重要工具,对电化学生产起着一定指导作用,故必须弄清什么是电极电位,电极电位与氧化还原的关系,电极电位数值的大小表明了什麼,以及标准电极电位表的应用。第三节“化学运动与电运动的转化”。本节运用电化学知识介绍了化学电源,以及电运动与化学运动转化的定量关系,使我们对电池的电流能量来源——物质在电极上的化学作用,有较深入的理解,从而领会恩格斯在这一问题上对形而上学观点批判的深刻意义:亦使我们对电运动与化学运动的转化不仅从“质”的方面,还从“量”的方面去掌握。

第四节,“络合物知识”。本节围绕着络合剂对镀层质量的影响,着重介绍了在镀液中由于络离子的形成不仅降低了金属的平衡电位,而更主要的是提高了阴极的极化作用,从而改变了金属的氧化还原性能,使镀层的质量得到改善。通过本节的学习,使我们对一般络合物的组成、结构、性质(稳定性、氧化还原性)及其在其他方面的应用,有些初步认识。

第十二章 硅及硅酸盐材料

硅和硅酸盐材料在我国社会主义建设事业中起着重要的作用。硅是电子工业的重要材料,硅酸盐材料则与有机合成材料、金属材料共同构成了当代三大类固体材料。硅酸盐材料主要是指以二氧化硅 SiO_2 与金属氧化物构成的硅酸盐为主体的无机材料,如水泥、陶瓷、耐火材料、砖瓦、玻璃和搪瓷等。近年来,随着生产和科学研究的发展,又在它的基础上发展了多种少含甚至不含硅酸盐的无机新材料。它们也被广泛地称为硅酸盐材料。硅酸盐材料具有许多特殊性能,广泛地用于建筑、冶金、电子、光学、精密仪表、激光、原子能、航空等一系列重要领域中,并将在我国实现四个现代化的建设事业中发挥越来越重要的作用。

本章将介绍硅、二氧化硅、硅酸及一般硅酸盐材料,并结合硅酸的性质介绍一些胶体化学知识。

第一节 硅

硅是一种最常见的元素,其蕴藏量很大,约占地壳重量的四分之一,在所有元素中仅次于氧。

在元素周期表里,硅位于第三周期属 IVA—碳族元素。它的性质在很多方面与碳相似,具有许多重要的化合物。碳是构成有机体的必要成分,而硅则是构成地壳、矿物界的主要元素。

除碳、硅外，碳族元素中还有锗、锡和铅三种元素。它们的主要性质见表 12-1。

表 12-1 碳族元素的主要性质

元素(符号)	碳(C)	硅(Si)	锗(Ge)	锡(Sn)	铅(Pb)
原子序	6	14	32	50	82
原子量	12.011	28.086	72.59	118.69	207.2
外层电子构型	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
氧化数	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4, (-4)	+2, +4
熔点(°C)	约 3550	1410	937.4	231.97	327.5
沸点(°C)	4827	2355	2830	2270	1740
电负性	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8

碳族元素的价电子为半充满状态，它们既可以失去 4 个电子使次外层成为最外层而达到稳定结构，也可得到 4 个电子使最外层的电子数增加到 8 个而达到稳定结构。这种特殊的外层电子构型，使失去电子和获得电子的倾向几乎相等，其电负性适中，因此在化学反应里它们一般不能形成离子化合物，而往往与其他元素的原子形成共价化合物。当然，由不同元素的原子构成共价键时，由于两者电负性的差异，成键电子云的中心将偏向电负性较大的元素的原子而形成极性共价键。按照电子云偏移的方向可以有氧化数为 +4 的化合物，如 CO_2 、 SiO_2 。也可以存在氧化数为 -4 的化合物，如甲烷 CH_4 、甲硅烷 SiH_4 。在同一碳族中，从碳到铅，电子层数逐渐增加，原子核对外层电子的吸引作用逐渐减弱，故其性质由非金属性逐渐递变为金属性。碳是非金属，其电负性较高，具有化合价为 -4 的化合物；硅虽有一定的金属性，但仍主要显示非金属性质，如化合物 SiH_4 以 -4 价态形式存在；而锗虽有

一定的非金属性,但主要显示金属性;至于锡、铅则主要显示金属性。

碳族元素的外层电子构型是 ns^2np^2 , 当它们失去两个 p 电子而保留一对 s 电子时, 可呈 +2 价, 所以它们均可以有 +2 和 +4 两种正价态。但是随着原子序数的增加, 在金属性增强的同时, 其外层 s 电子对的稳定性增强。因此碳和硅的 +2 价态化合物较少, 且易被氧化, 如 CO 为强还原剂; 而铅的 +2 价态化合物很稳定, 其 +4 价化合物如 PbO_2 为强氧化剂。

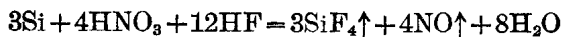
在碳族元素中, 碳和硅是很重要的元素, 碳已在上册及《有机化学知识》中介绍过, 这里将着重介绍硅及其重要化合物。

一、硅的性质及用途

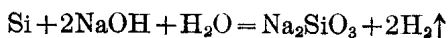
与碳不同, 硅元素的单质在自然界是不存在的, 它几乎全部以硅石 (SiO_2) 及由其衍生的硅酸盐, 如长石、云母等存在。

单质硅是还原硅石 SiO_2 而得到的, 它有无定形和结晶形两种。无定形硅是褐色粉末, 色泽暗淡, 是电的绝缘体; 结晶形硅是一种灰色、有金属光泽的原子晶体, 其熔点高、硬度大, 略能导电。

在化学性质方面, 晶体硅很不活泼, 无定形硅则比较活泼。在常温下硅很稳定, 只有非常活泼的氟能直接与它化合成 SiF_4 。硅不溶于盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸及王水, 但能溶于硝酸-氢氟酸的混合酸:



硅能与强碱反应生成硅酸盐:



在高温时，硅的化学活泼性增大，能和大多数金属化合。在不同的温度条件下，可以与氯、溴、硫、氧、碳、氮等直接化合。硅和氧的亲合力很大，反应时放出大量的热，因此，硅常以硅铁形式作为脱氧剂用于炼钢中，以还原冶炼过程形成的 FeO ，同时提供部分热量。



硅可用以制造铁合金。含硅 1~4% 的硅钢片，可用以制造变压器和电动机等。含硅高于 15% 的硅铸铁是很好的耐酸材料。此外，硅的化合物，如碳化硅 SiC ，俗称金刚砂，硬度很大，可用以制砂轮或砂纸。硅的有机化合物材料，如硅氧油、硅氧橡胶、硅氧树脂等，因其具有优异特性，如防水性、电绝缘性、耐高温性等，而被广泛应用于有关工业部门。由高纯硅制成的单晶硅是性能良好的半导体材料，在近代电子技术方面有着广泛的用途。

二、半导体硅及其制备

(一) 硅的半导体性能

我们知道，大多数金属是电的良导体，这是由于金属晶体中的“自由电子”能在外电场作用下作定向移动的缘故。至于半导体的晶体硅是由硅原子以共价键连接组成的，一般情况下，在无外界能量激发时，其价电子与原子核之间，吸引是矛盾的主要方面，存在的“自由电子”很少，所以在室温时，其导电能力很小，介于导体与绝缘体之间。但当提供一定能量，如加热、光照、外加强电场等时，晶体中的价电子就可能获得足够的能量，使排斥转化为矛盾的主要方面，从而克服原子核的束缚游离出来成为“自由电子”。在“自由电子”产生的同时，共价键中就形成一个空穴，如图 12-1。空穴相当于一个正电

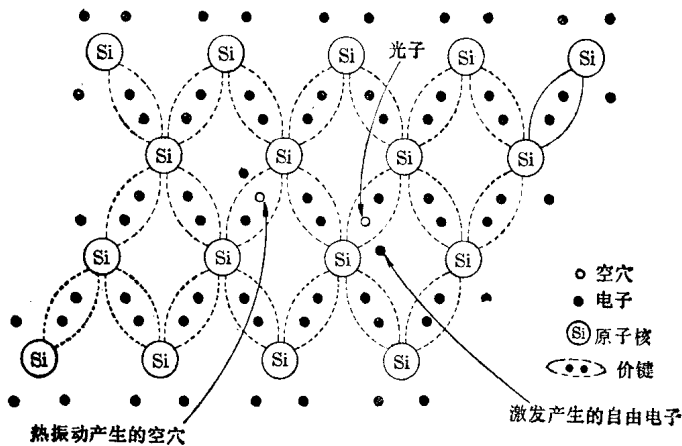


图 12-1 硅晶体中自由电子与空穴的产生

荷,可吸引邻近原子中的价电子填充进去而使空穴发生位移,所以空穴也和“自由电子”一样,可以在晶体中运动。如果在半导体硅的两端用电池加上电压,如图 12-2,在电场作用下,“自由电子”向电池正极移动,称为电子电流;另一方面,空穴向电池负极移动,称为空穴电流。半导体中同时存在“自由电子”和“空穴”两种传导电流的机构,这是它与金属导体之间的最大差异。

当然,对于绝缘体来说,虽然原子间也是以共价键相互连接,但其价电子与原子核间的吸引更为强烈,以致在一般的激发条件下还不足以使它转化成“自由电子”。

上面讨论了半导体硅在激发状态下能产生数目相等的电子和空穴,因而可以增加其导电能力。如温度每升高 1°C ,导电能力可提高百分之几到几十,这种导电能力随外加能量的增加而急剧骤增的性能,是半导体的一个重要特性。人们利

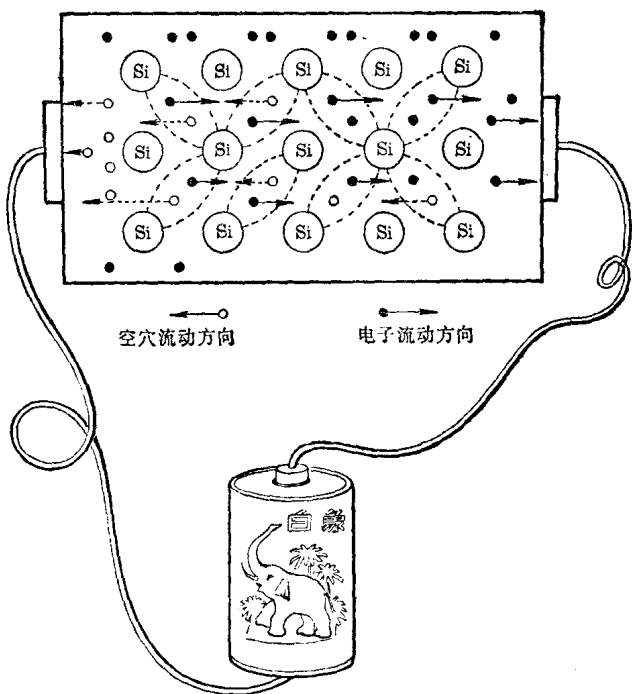


图 12-2 电场作用下,硅晶体中“自由电子”与空穴的流动

用这种特性将它制成热敏电阻、光敏电阻等用作各种自控元件。

在实践中,人们发现实际生产的半导体硅中往往由于含有杂质而出现“自由电子”数与空穴数不相等的状况,即多余的空穴,或多余的“自由电子”。这时,在电场作用下,前者就以空穴导电为主,称为空穴(P)型半导体;后者则以电子导电为主,称为电子(N)型半导体。通过三大革命的实践,人们总结出,可以用掺加特种杂质的方法人为地控制型号。例如在半导体硅中,掺加 IIIA 族元素(如硼)时,可取代晶格上硅

的位置,但由于硼较硅缺少一个价电子,因而形成空穴,可构成 *P* 型半导体。相反,掺加较硅多 1 个价电子的 VA 族元素(如磷)时,就可构成 *N* 型半导体。此外,人们还发现,当在半导体硅中掺入极微量(百万分之一)的杂质,就足以使其导电能力成百万倍地增加,这就是半导体的另一个特性。综上所述,人们可以有意识地用掺杂的方法控制半导体的型号和导电能力。

最后还应指出,并不是所有的晶体硅都能作半导体材料,只有当那种硅原子有规则地排列成均匀一致的单晶硅时,才具有半导体的性能。至于那些由无数小单晶作无规则排列而组成的多晶硅,则由于晶体内部存在着一定的缺陷,没有固定的晶向,电性能很差,故一般不能用作半导体材料。

作为半导体材料,除了硅元素外,处于周期表中粗线框(如表 12-2 所示)内的元素如锗、硼、砷、硒、碲等都具有半导体性能。另外,有些金属的氧化物和硫化物如 Cu_2O 、 PbS 等,以及许多金属间的化合物如 As_3Sb_2 、 InSb 等,都是半导体材料。近代还发展了玻璃半导体、有机半导体等。

表 12-2 具有半导体性能的元素

周 期	族					
	II	III	IV	V	VI	VII
2	Be	B	C	N	O	F
3		Al	Si	P	S	Cl
4		Ga	Ge	As	Se	Br
5		In	Sn	Sb	Te	I
6			Pb	Bi	Po	At

(二) 半导体硅材料的制备

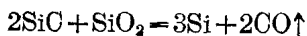
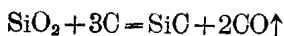
由于半导体器件的性能在许多方面优于电子管,因此,随着电子工业的发展,它在国民经济各个部门,尤其在国防和尖端科学领域里,占有越来越重要地位。我国半导体硅材料是从大跃进的 1958 年开始发展的,特别是经过无产阶级文化大革命,电子工业战线的广大工人、技术人员遵循毛主席的关于“自力更生,艰苦奋斗”,“破除迷信,解放思想”等伟大教导,排除了“四人帮”的干扰,使半导体硅材料生产出现了日新月异的新面貌。

半导体硅材料要求有很高的纯度^①,一般为 8 个“9”到 9 个“9”,杂质含量超过一定限度时会对硅的导电性能产生不良影响。故半导体硅材料的制备一般是首先制取高纯的多晶硅,然后再拉制成单晶硅。

从原料硅石制备单晶硅的过程简述如下:

1. 由硅石制成粗硅

硅石在 1600~1800°C 的电炉内被焦炭直接还原成硅:



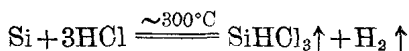
所得硅的纯度在 96~99%,尚含铁、钙、铝、镁等杂质。纯度在 98% 以上的粗硅才可用作下一步反应的原料,若其含量低于 98% 时,可利用酸洗方法除去部分杂质。

2. 由粗硅制取多晶硅

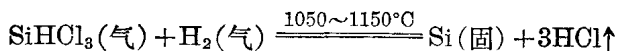
多晶硅的生产方法基本上有三种,即三氯氢硅氢还原法,硅烷热分解法和四氯化硅氢还原法。这些方法的共同原理是

^① 高纯材料的纯度表示方法常用几个“9”,例如 9 个“9”的硅就是指硅的纯度已达到 99.9999999%,其余 0.0000001% 是杂质,即杂质含量是 1p.p.b.。

把粗硅用化学方法处理，使其中的硅转化成为易挥发和易净化的硅的卤化物或氢化物(硅烷)，而与杂质分离，然后再转化为高纯的多晶硅。例如三氯氢硅氢还原法就是先将粗硅与干燥的 HCl 气体在合成炉中反应生成 SiHCl₃：



由于副反应的存在，所以产物是一个多成分的混合物(除 SiHCl₃ 外，还含有 SiCl₄、SiH₂Cl₂ 等)。因此，还须通过精馏或固体吸附、萃取等方法，将其分离提纯，最后在高温下用高纯氢将它还原，即可得高纯的多晶硅。



3. 由多晶硅制取单晶硅

经过上述处理，在纯度上已经达到高纯硅的要求。但从结构来看，要使得到的多晶硅作为半导体器件的材料，还须在单晶炉中采用熔体直拉法或在区熔炉中进行区域熔炼。同时掺入适量杂质，从而得到具有规整结构，并符合预定要求的单晶硅。

习 题

1. 硅有哪些主要性质和用途？单晶硅为什么可作为半导体材料？
2. 单晶硅是如何制取的？什么叫 N 型半导体？什么叫 P 型半导体？试举例说明。

第二节 二氧化硅 硅酸

一、二氧化硅

二氧化硅以结晶形和无定形存在于自然界，总称硅石。象黄沙中无色透明的小颗粒就是纯净而结晶的硅石，叫做石英。

黄砂是含杂质的石英,至于石英玻璃和自然界存在的,可作催化剂载体的硅藻土则是无定形的二氧化硅。

二氧化硅的晶体结构是原子晶体,如图 12-3。每个硅原子周围皆有四个氧原子排列成四面体,氧在四面体顶端,四面体通过氧原子而互相连接。二氧化硅的熔点高、硬度大,体现了原子型晶体的特性。

大块的石英晶体呈六方柱状结晶,称为水晶。它是大自然中的宝石之一,纯净的是透明发亮的。水晶具有耐高温、耐磨、不易受酸、碱腐蚀等性能,所以是制造精密仪器的好材料。天然的大水晶不多,通过实践,人们已掌握了熔制人造水晶的方法,即将洁净、无色的石英加热到 2000°C 熔融而成。如果所用石英砂纯度较差,则熔制后所得为半透明的熔体,称为石英玻璃。它不象石英晶体那样质点间呈现有规律排列的结构,而是类似液体内部的粒子那样没有规则,所以石英玻璃可视为一种粘滞性很大的凝固的液体(或称过冷液体)。一切非晶态物质的内部结构实际上都跟石英玻璃相似,因此,处于非晶态的物质又可称为玻璃态物质^①。

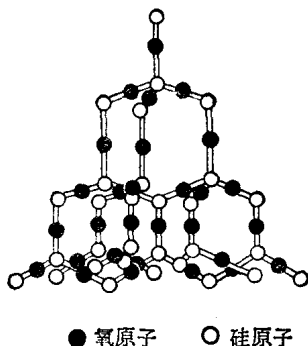
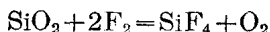


图 12-3 二氧化硅的晶体结构

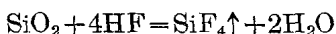
所以是制造精密仪器的好材料。天然的大水晶不多,通过实践,人们已掌握了熔制人造水晶的方法,即将洁净、无色的石英加热到 2000°C 熔融而成。如果所用石英砂纯度较差,则熔制后所得为半透明的熔体,称为石英玻璃。它不象石英晶体那样质点间呈现有规律排列的结构,而是类似液体内部的粒子那样没有规则,所以石英玻璃可视为一种粘滞性很大的凝固的液体(或称过冷液体)。一切非晶态物质的内部结构实际上都跟石英玻璃相似,因此,处于非晶态的物质又可称为玻璃态物质^①。

二氧化硅的化学性质很不活泼,在所有硅化合物中 Si-O 键能仅小于 Si-F 键能,所以只有氟能直接同它作用。

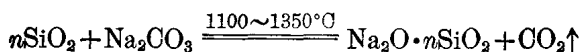
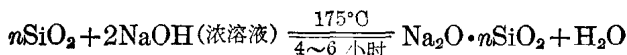


^① 应该指出,近代的研究证明玻璃体内部离子的排列并非一点也没有规则,在一定的小范围内还是有规则的。

SiO_2 是酸性氧化物,它和一般酸类均不作用,但可溶于氢氟酸,这是由于反应生成了挥发性的 SiF_4 之故。



SiO_2 难溶于水也难溶于碱中,但可与强碱溶液或熔融碱发生反应,生成硅酸盐,例如水玻璃的生产,就是利用这个性质。



式中 n 为 SiO_2 与 Na_2O 的分子比,一般为 $1.6\sim 3.6$ 。水玻璃能发生水解作用:

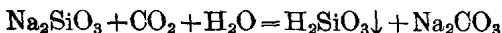
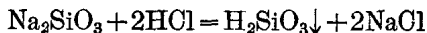


水解后溶液呈碱性,故又俗称泡花碱。水玻璃溶液具有较大的粘度,常作为粘合剂用于制造胶合板、瓦楞纸箱、电焊条等,此外,它还用于调制耐酸水泥和加固建筑材料以及贮存鲜蛋等等。

二、硅酸和胶体溶液

硅酸是很弱的酸, K_1 约为 10^{-9} , K_2 约为 10^{-12} 。它的溶解度也极小。

因 SiO_2 难溶于水,故 H_2SiO_3 要用间接法制取,也就是从可溶性硅酸盐(碱金属盐)的水溶液中用其他的酸,包括碳酸代换出来。



硅酸的生成尚有一个特点,随溶液的浓度、酸度不同而生成不同的产物。在浓的 Na_2SiO_3 溶液中加入浓强酸可形成硅酸

冻胶；在稀 Na_2SiO_3 溶液中加稀酸形成絮状硅酸沉淀；而在极稀 Na_2SiO_3 溶液中加稀弱酸则形成透明的硅酸溶液。

为什么所用的硅酸钠溶液的浓度和酸度不同，生成硅酸的状态也不同呢？上述第三种硅酸溶液和我们平时遇到的溶液是不是一样的呢？

当我们将一杯透明的硅酸溶液和另一杯澄清的 NaCl 溶液同时用一束强光照射，这时从侧面可以看到前者溶液中有一条光亮的通路，如图 12-4 所示。这种现象称为丁达尔效应。它说明了硅酸溶液的光学性能与一般溶液并不一样，我们就将这种溶液称之为胶体溶液（又称溶胶），而 NaCl 溶液又叫做真溶液。

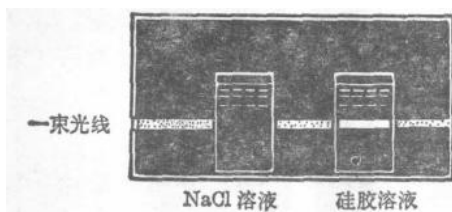


图 12-4 光线通过 NaCl 溶液和硅酸溶液

胶体溶液之所以会和真溶液不同，这是由其内部质点的矛盾运动所决定的。在胶体溶液中，由于胶粒质点较入射光的波长小，当光照射到胶粒质点上时，发生了光的散射，故从侧面看去，每个胶粒质点都成为一个小小的发光点而呈现出一条光亮的通道。至于在真溶液中，溶质以分子或离子存在，质点太小，散射光过弱，因此，就没有丁达尔效应发生。通常我们可以根据在一种分散介质中所分散有一种或几种物质质点的大小，把液态分散系分为三大类，见表 12-3。

这样，胶体溶液就是物质以直径为 $1\sim 100\text{ m}\mu$ 的质点分

表 12-3 液态分散系的三大类及其物质质点的差异

分散体系名称	真 溶 液	胶 体 溶 液	悬浊液或乳浊液
分散物质的质点大小	小于 $1\text{m}\mu$	$1\sim 100\text{m}\mu$	大于 $100\text{m}\mu$

散在另一物质中的分散体系。但是这种区分的界限并不是绝对的。我们应该注意到自然界的一切界限都是有条件的，相对的，可以移动的，它们只反映着人类智慧对于物质认识的接近。事实上已经发现，在某些情况下，物质质点的直径大于 $100\text{m}\mu$ 的分散体系也表现有胶体的性质，象土壤胶体质点的直径可大到 $200\text{m}\mu$ 。另外，某些物质质点的大小虽在 $1\sim 100\text{m}\mu$ 范围内，其分散体系也表现有胶体溶液的一些性质，但却属于真溶液，象动物胶、蛋白质等一些高分子溶液。

(一) 胶体溶液的性质

1. 丁达尔效应

在分散体系中，分散物质的质点大小不同时，其光学性质是不一样的，只有介于 $1\sim 100\text{m}\mu$ 的胶体颗粒才能使光发生明显的散射现象而具有丁达尔效应，因此可以用来鉴别胶体溶液。

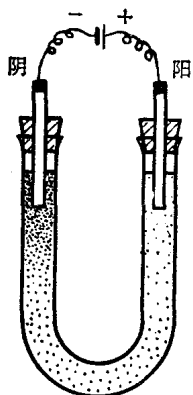


图 12-5 电泳现象实验

2. 电泳现象

在一个装有红褐色氢氧化铁胶体溶液的 U 形管两端插入两根金属线作电极，如图 12-5 所示。当外加直流电压时，阴极附近液体的颜色逐渐加深，说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒移向阴极。如果在 U 形管中换以淡黄色的硫化砷 (As_2S_3) 胶体溶液，则在通电时可发现胶粒移向阳极。

这种胶体颗粒在电场作用下移动的现象称为电泳。还可以用许多类似的实验说明任一胶体溶液的胶粒在电场作用下都能发生电泳现象。这是为什么？

伟大导师毛主席教导我们：“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”实验证明，只有当胶粒本身都是带电的质点，它们才会在电场作用下作定向移动。那么，胶粒为什么会带电呢？这是由于胶体粒子分散得很细并具有巨大的表面积，因而拥有很强的吸附能力^①。在电解质溶液中能有选择地吸附^②阳离子或阴离子从而使胶粒带上相应的电荷。例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒在酸性溶液中是吸附了阳离子 Fe^{+++} 而带正电，在碱性溶液中则是吸附了阴离子 FeO_2^- 而带负电；至于土壤中含水 SiO_2 所形成的胶粒是吸附了阴离子 SiO_3^- 而带负电的。

实际上，胶体粒子是一个复杂的胶团，图 12-6 是硅酸胶团的结构示意。其中 $(\text{SiO}_2)_m$ 表示由 m 个 SiO_2 分子聚集形成胶核，胶核通常具有晶体的结构。 SiO_3^- 是由胶核表层的 SiO_2 分子与水分子所形成的硅酸电离生成的离子，它与胶核化学组成相似。这种被胶核表面选择地吸附而使它带电的离子称为吸附离子。当 n 个 SiO_3^- 离子被吸附于胶核周围时，溶液中还有 $2n$ 个 H^+ ，它带有与吸附离子相反的电荷，故又称反离子。这些反离子在溶液中不停地运动并与胶核的吸附离子相互作用，结果其中有 $(2n-x)$ 个 H^+ 离子被吸引并相对固定

- ① 物质的表面层能与与它接触的液相或气相中将其他物质的质点吸住的现象称为吸附作用。它是局限于表面的作用，当物质的表面积愈大，吸附的能力也愈大，一定量物质的表面积与其分散程度或孔隙多少有关，例如将边长 1 厘米的立方体分割成边长 $1\sim 100\mu$ 的立方体时，其表面积将增长几十万至几千万倍。
- ② 指胶核能选择地吸附溶液中与它的化学组成相似而容易建成胶核晶格的离子。

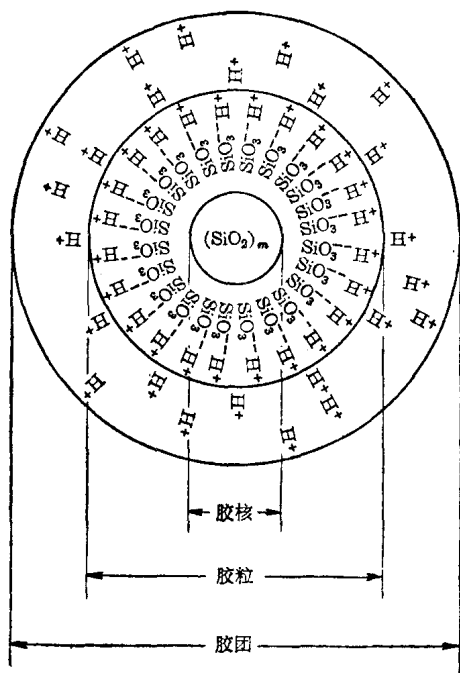
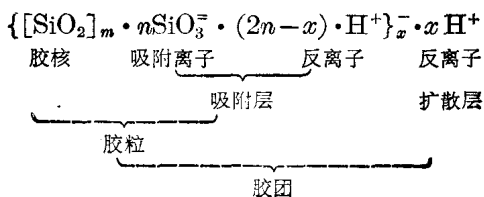


图 12-6 SiO₂ 胶团结构示意图

于胶核表面附近而形成“吸附层”。它随胶核一起运动，故可将胶核与“吸附层”一起称为胶粒；而另一部分，即 x 个 H⁺ 离子则相对地分散于胶粒的周围称为扩散层。胶团的结构可用下式表示：



3. 布朗运动

由于胶体粒子处于不断运动状态，并且受到周围介质分子的碰撞，因此用超显微镜观察胶体溶液时，可以很清楚地看到有很多闪光点在不地作无秩序的运动，这种运动就叫做布朗运动，如图 12-7。胶体溶液能发生布朗运动也是胶体颗粒的大小所决定的，如果粒子过大，就会受重力作用而逐渐沉降，所以布朗运动对于胶体溶液的稳定性很有关系。

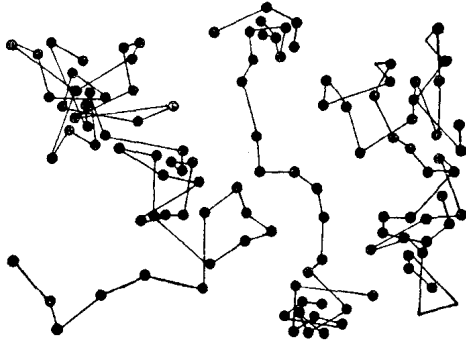


图 12-7 布朗运动

(二) 胶体溶液的稳定性与聚沉

我们已经知道，悬浊液是不稳定的，放置不久，悬浮的质点就会很快下沉。但是胶体溶液却完全不一样，有时可以放置很久以致数年，胶粒也不沉降，这说明胶体溶液具有一定的稳定性。

胶体溶液之所以比较稳定，其一，是因为同一种胶体溶液的胶核总是吸附同种电荷的离子，而带有相同符号的电荷，故胶粒之间总存在着一定的排斥作用，阻碍它们之间相互接近并成大颗粒而沉降下来；其二，是因为胶体的颗粒比悬浮体小，布朗运动可以使胶粒永远处于运动状态，克服重力的作用

而不易下沉。

但是，胶体溶液的这种稳定是有条件的，因而是暂时的、相对的，一旦条件改变，稳定就会向它的反面——不稳定转化而发生胶粒的聚沉。例如，当我们向胶体溶液中加入少量电解质，部分或全部中和胶粒上的电荷以后，这种胶粒之间的排斥作用就会逐渐减弱以致消失。而且由于布朗运动的结果，粒子互相碰撞又逐渐粘结在一起而变大，以致运动速度减小而聚结下来。

因此，我们说胶体溶液的稳定与胶粒的聚沉是矛盾着的两个方面，稳定是相对的，而胶粒的聚结不稳定则是绝对的。只要减弱或消除使它稳定的因素，胶粒就会发生聚沉。

使胶粒聚沉的方法一般有：

1. 加入电解质

在胶体溶液中加入适量的电解质，会使离子的总浓度增大，以致有更多相反电荷的离子进入吸附层而使胶粒所带电荷减少，甚至完全中和。这时胶粒就会因布朗运动相互碰撞而迅速凝聚沉降。例如在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的胶体溶液里加入 KCl 等强电解质溶液时，可使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒聚沉。前面提到的较浓的 Na_2SiO_3 溶液中加稀酸时可形成絮状硅酸沉淀（当两者浓度更高时还可能凝成整块的冻胶），就是由于溶液中存在的过量 Na^+ 离子促使反应生成的硅酸胶粒聚沉的缘故。而且还发现，对于带正（负）电荷的胶粒来说，所加入电解质负（正）离子的价数越高，则聚沉能力越大。例如，用 K_2SO_4 的话，其量可比 KCl 少得多。

自然界里，在江河入海处常在河口形成三角洲，就是由于含有泥砂等胶粒及悬浮微粒的河水遇到含盐的海水时产生了凝聚作用，使泥砂下沉，长期积聚而形成的。

2. 加入相反电荷的溶胶

电荷相反两种胶粒混合时，可以相互发生聚沉作用。如用明矾净水，就是明矾中的硫酸铝发生水解反应后生成了带正电的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒，再与水中带负电的泥砂胶粒相遇而相互聚沉的结果。自然界中如土壤中存在的带负电的硅酸、粘土矿物和腐殖质胶粒与带正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶粒的相互聚沉对土壤团粒结构的形成起一定的作用。

3. 加热

加热能降低对离子的吸附作用并增加质点的运动速度和相互碰撞的机会，因而也能加速胶粒的凝聚。如把硅酸溶液加热，会有絮状沉淀析出。

胶粒聚沉后得到的物质统称为凝胶。例如在浓的 Na_2SiO_3 溶液中加入盐酸，就会形成硅酸冻胶。这种冻胶是由硅酸分子自相缩合而成的。它具有网状结构的特征，因而能够吸附大量的水，变成软而透明并富有弹性。如果将这种硅酸冻胶干燥脱水后，即可得到硅酸干胶。干胶无弹性，一般称为硅胶。硅胶呈白色微透明，具有多孔性，内表面很大，可达 $800\sim 900$ 米²/克。因此硅胶有很强的吸附能力，可用作干燥剂、吸附剂（以净化气体）和作催化剂的载体。在实验室中常用作干燥剂，防止天平、精密仪器受潮变质。

(三) 胶体溶液的作用

胶体溶液在自然界中是普遍存在的，一切生物细胞的原生质、动物的血液和植物的汁液都是复杂的胶体溶液。

革命导师恩格斯指出：“随着对自然规律的知识迅速增加，人对自然界施加反作用的手段也增加了；……”人们认识与应用胶体溶液的特殊规律后，推动了工农业生产的发展。例

如,工业上利用胶体的聚沉作用生产各种乳胶产品;利用胶粒电泳的原理进行电泳涂漆,为涂漆工艺自动化、提高质量和劳动生产率创造了很好的条件。

在农业生产中,施肥与土壤改良等问题多与土壤胶体有关。在土壤中一般含有带负电的胶粒,它们具有吸附 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子的能力,被吸附的阳离子在一定条件下能发生交换吸附作用,这种特性对于土壤的保肥、供肥性能具有重要意义。此外,用石膏改良土壤也是基于这个特性。在碱土中,土壤胶粒吸附了过多的 Na^+ 离子,使粘土颗粒紧紧地挤在一起,土壤板结不透气,作物就不易生长。当土壤中吸附的 Na^+ 离子含量超过 5% 时,其物理性能就开始被破坏,植物发育受到抑制;超过 20% 时,肥力几乎全部损失,植物难以生长。如在这种土壤中施加石膏,即增加了 Ca^{++} 离子,它可把原来土壤胶体所吸附的 Na^+ 离子交换下来。 Ca^{++} 离子可以使土壤变成有团粒结构的、疏松的、能透水和通气良好的沃土。当然,由于离子交换吸附而游离出来的 Na_2SO_4 应该用水冲洗去除。必须指出:碱土用石膏改良不是唯一的方法,由于各种土壤的成分不同,耕作条件不同,必须根据当地情况向贫、下中农学习,合理地改良土质。

习 题

1. 硅酸是如何制取的? 为何不能用其酸酐 (SiO_2) 直接溶于水制取?
2. 真溶液、胶体溶液和悬浊液; 如何根据它们的特性加以区别?
3. 水玻璃如何制取? 具有哪些性质和用途?
4. 什么叫电泳? 胶体颗粒为何能在电场作用下产生电泳?
5. 试述化学法改良含有较多 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 碱土的途径, 其根据是什么?

第三节 硅酸盐材料

一、天然硅酸盐

硅酸盐在自然界中分布很广，地壳主要是由各种硅酸盐岩石构成的。长石、云母、石棉等矿物都是天然的硅酸盐。天然硅酸盐的组成很复杂，通常是把硅酸盐中所含元素的氧化物分开来写以表示其化学式。例如：

正长石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
钠长石	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
石棉	$CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$
白云母	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
沸石	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$

由天然硅酸盐所构成的各种矿物岩石，经过长期的物理风化和化学风化作用^①可以转化为形成土壤的基础物质，然后再通过生物的循环活动逐渐形成具有肥力的土壤。所以在土壤中存在大量的石英砂和硅酸盐，含有不同纯度铝硅酸盐的粘土是制造水泥、陶瓷、砖瓦的一种原料。

所有天然硅酸盐晶体的基本结构单位是 SiO_4^{4-} 四面体，如图 12-8 所示，其中氧原子在四面体的四个顶角。根据四面体在空间的不同排列方式，并与其他阳离子相结合，可以形成

① 物理风化作用是在日晒、风吹、雨淋、地下水 and 气候冷热变化等因素影响下，使岩石由于胀缩而崩解破碎，由大块变小块的过程。而化学风化作用是岩石受大气和水中各种化学物质的影响，而使其中的矿物种类和化学成分发生显著变化的现象。例如正长石经过风化可以转化成为石英砂和高岭土。



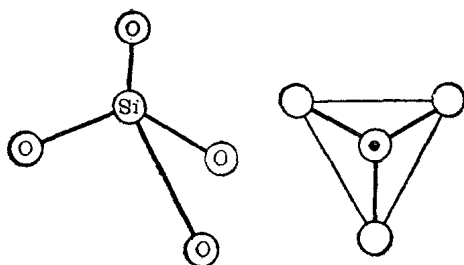


图 12-8 SiO_4^{4-} 四面体结构

各种类型结构的硅酸盐材料,其性质及用途也各不相同。

例如,石棉因具有链状的结构,所以具有纤维的性质。又由于硅酸盐一般都能耐高温,不怕火烧,故常用石棉织成耐火布做成高温的劳动保护用品。此外,石棉还有相当的抗拉强度,可以象钢筋一样加入水泥中制成石棉水泥板、瓦等。

又如云母,具有片状的结构,俗称千层纸。它象一本书似的由许多极薄的坚韧的富有弹性的薄片组成,由于它耐高温且不导电,故常用于电气工业作绝缘材料;透明的云母片又可用于高温炉上作耐热观察窗。

再如沸石,具有三度空间骨架状结构,存在很大的孔隙率,具有极大的比表面,因而吸附能力很强,工业上常用作特殊的吸附剂——分子筛。

研究天然硅酸盐对发展硅酸盐工业有很大的作用。人们除了把它作为原料外,还可以模拟其组成、结构进行合成,以补充其不足。例如人工合成云母片、人造水晶以及合成分子筛等等。

二、硅酸盐工业

水泥、陶瓷、耐火材料、砖瓦、玻璃和搪瓷等的生产都属于

硅酸盐工业。硅酸盐工业在我国具有悠久的历史。其中陶瓷是我国劳动人民的伟大发明之一，远在距今六千年左右，我们的祖先就己能制造彩陶；到了唐、宋时期，己能制作非常精美的瓷器。我国的陶瓷制品和制造技术的传播在世界文化史上留下极为光辉的一页，因而博得“瓷国”的称号。至于砖瓦，早在西周时己使用瓦板、脊瓦等，秦砖汉瓦驰名于世界。但是在封建社会的反动统治下，虽则陶业工人在不断实践中制得了不少优美的产品，可是，许多宝贵经验却得不到总结与记载以至失传，生产技术长期停留在原始手工状态。其他如玻璃、水泥等工业虽也建立较早，但在解放前，由于国民党的反动统治，整个工业处于萧条状态。

解放后，工人阶级翻身作主人，充分发挥了积极性和创造性，使硅酸盐工业获得了迅速发展。在毛主席革命路线的指引下，品种和产量不断增多和提高，不仅陶瓷工艺产品重振国际声誉，还发展了无线电陶瓷、特种耐火材料（如氮化硅以及某些纯氧化物）、特种玻璃（如微晶玻璃和感光玻璃等）、特种水泥（如矾土水泥和高强水泥等）、各种新型耐高温涂层，以及各种型号的分子筛等，以适应我国社会主义建设和科学技术各方面发展的需要。

（一）水泥

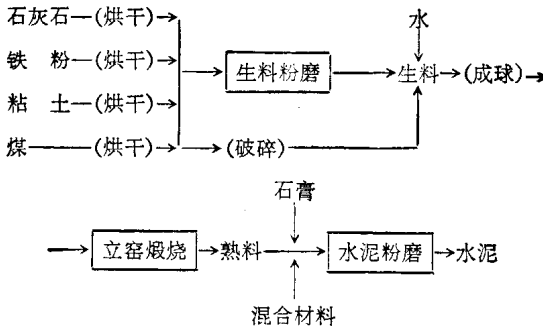
日常用的硅酸盐水泥是一种灰黄绿色粉状物，它与砂子、石块加水混和就成为混凝土。当水泥开始与水调合时，先形成可塑性的浆状物质，但经过一定时间后便逐渐硬化，且能与砂子、石块等物质结合起来，变成象石头一样坚固的整体。水泥的这种特性，称为胶凝性。此外，凡具有上述特性的其他材料，如石灰、石膏、粘土等，在建筑上亦都称为胶凝材料。但其中后三者只能在空气中硬结，并具有一定强度，如果把它们放

在水里浸泡,就会软化松散而消失强度。因此,这些材料又称为气硬性胶凝材料。水泥加水后不但能在空气中,且能在水中凝结硬化,并能长期保持和继续提高其强度,故称它为水硬性胶凝材料。

县、社、队工业的小水泥厂本着就地取材、因地制宜的原则,生产多种水泥。按其生产特点可分为熟料水泥、无熟料水泥和湿碾混凝土三大类,下面将以熟料水泥为典型介绍小水泥的生产和使用中的一些问题。

1. 小水泥生产过程及水泥的组成

熟料水泥的生产一般是用石灰石、粘土、铁粉作原料按一定比例^①配合,经过破碎、粉磨制成生料,然后将生料投入立窑或回转窑内进行高温煅烧而成熟料,最后将熟料配加适量的石膏及混合材料共同磨成细粉就得到水泥。大多数小水泥厂的生产流程示意如下:

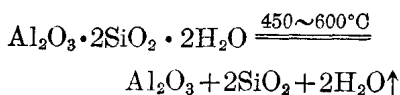


熟料水泥的生产过程可以归结为“二磨一烧”。其中“磨”是将固体物料由粗转化为细的机械过程,而“烧”则是使生料

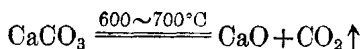
^① 熟料水泥的配料是根据对水泥熟料的质量要求,确定各主要组分之间的合理配比,然后在对各原料组成的分析基础上,经过计算和小炉试烧求得较合适的配料比。一般水泥的配料大致为:石灰石(含CaO为51%)84%,粘土(含SiO₂为65%)14%,铁粉(含Fe₂O₃为74%)2%。

发生质变，转化为具有活性组分的熟料的化学过程。这个过程在小水泥生产中多半是在立窑中进行的。立窑的构造示意图如图 12-9 所示，立窑的整个空间充满着固体物料，混有煤粉的生料自上而下地移动着，气体自下而上地通过，煅烧所需热量就是由煤燃烧所产生的。煅烧过程通常可以按窑的高度划分为预热分解、烧成和冷却三个带。

(1) 预热分解带：生料球入窑后被来自高温区的热气体加热，其中水分逐渐蒸发，当温度升高至 $450\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时高岭土脱水分解：



在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 以上石灰石开始分解，到 1000°C 左右基本分解完：



(2) 烧成带：物料继续下移时，温度再次升高，在 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 范围内 CaO 与 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等进行一系列的化学反应，分别生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (简写为 C_3A)、 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (简写为 C_4AF) 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简写为 C_2S)。在低于 1300°C 时，上述反应基本上是在固体颗粒间进行的固相

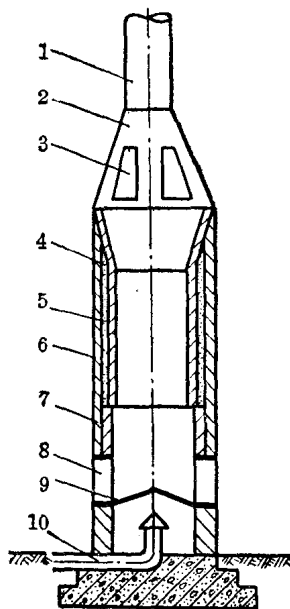


图 12-9 普通立窑构造示意
1—烟囱；2—窑罩；3—加料门；4—耐火砖内壁；5—隔热层；6—窑体；7—普通砖外壳；8—出料门；9—炉篦子；10—鼓风管道

反应,当温度高于 1300°C 时, C_3A 和 C_4AF 开始部分熔融而出现液相。 C_2S 和未反应的 CaO 溶解于此液相中,增加了相互间的有效碰撞,促进了它们之间的反应,生成了 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (简称为 C_3S)。为了确保此反应进行完全,需要在 $1300\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 高温范围内(称烧成温度)停留一定时间(约廿多分钟),即保持窑内的高温层(烧成带)有一定厚度,在生产上常通过出料的速度来控制。

(3) 冷却带: 熟料烧成后,由于物料的不断下降与由窑底进入的冷空气相遇而被冷却。冷却速度对熟料质量影响很大,首先,快速冷却可以获得较多的具有较高水化活性的 β 型 C_2S ,而避免让它转化为几乎没有活性的 γ 型 C_2S ;其次,可减少 C_3S 在高温下的分解以及使熟料中产生热应力而容易被磨细。

通过上述煅烧过程,生料转化为水泥熟料,其主要组成大致如下:

	一般控制范围 (%)	波动范围 (%)
硅酸三钙, C_3S	48~56	30~66
硅酸二钙, C_2S	20~30	10~39
铝酸三钙, C_3A	6~8	2~12
铁铝酸四钙, C_4AF	13~15	10~19

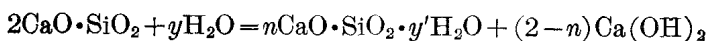
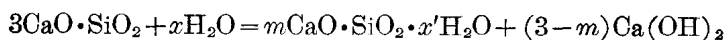
此外,还含有未反应的游离氧化钙,和石灰石原料带入的氧化镁,一般控制前者小于 2.5% ,后者小于 4.5% 。

将得到的熟料和石膏以及混合材料共同粉磨后,就可得到不同的水泥品种,其中石膏按 SO_3 计,一般不超过 3% ;至于混合材料,可以加入不超过水泥重量的 10% 的填充性混合材料(如石英砂、石灰石等,主要为了降低成本),或者同时掺加不超过 15% 的填充性与活性混合材料(主要为了改善水泥

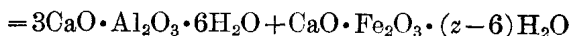
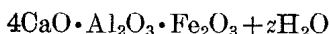
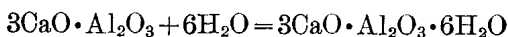
性能),但其中填充性混合材料不得超过 10%,这样制成的水泥称为普通水泥。如果掺入的混合材料超过上述规定时,则将得到其他的水泥品种,如加入 20~85% 的粒状高炉矿渣后就成为矿渣水泥等。

2. 水泥的凝结与硬化

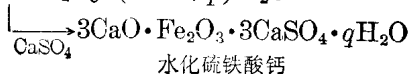
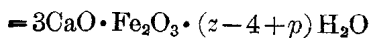
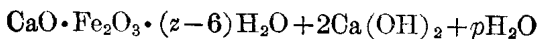
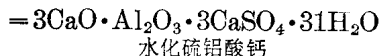
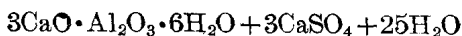
(1) 水泥的凝结与硬化过程: 我们知道在水泥各组分中除石膏微溶外,均难溶于水。当水泥与水拌和后,首先形成的是悬浮体系,其中石膏就溶解,而难溶的各熟料矿物则在颗粒表面与水发生水化反应。如 C_3S 、 C_2S 水化后就生成胶态水化硅酸钙:

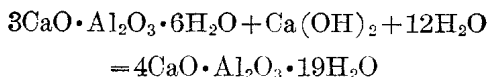


而 C_3A 、 C_4AF 则水化生成水化铝酸钙、水化铁酸钙晶体:



式中 m 、 n 、 x 、 y 、 x' 、 y' 均为系数,它们与拌和水量、温度等有关。由于在水化的生成物中 $Ca(OH)_2$ 能微溶于水,因此,水泥各熟料矿物实际上是在含有 $Ca(OH)_2$ 和 $CaSO_4$ 的溶液中进行水化反应的,故上列水化产物还可进一步与它们发生如下反应:





在得到的这些水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁酸钙、水化硫铝酸钙、水化硫铁酸钙以及氢氧化钙等水化产物中，绝大部分均难溶于水，同时以固态分散于液相中，其中有的颗粒大小处于胶体范畴（如水化硅酸钙等），有的可以形成较大的晶体（如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硫铝酸钙等）包裹于未水化颗粒的表面。在水化初期，水化产物较少，剩余的水分较多，水泥浆体具有一定程度的流动性和可塑性，可以进行浇灌施工。

此后，由于水化反应的深入进行，游离水分越来越少，水化产物密集到一定程度时，胶粒之间可借助于分子间的相互作用而逐渐在空间连接起来，形成贯穿于整个水泥浆体空间的凝胶结构。它使水泥浆体失去可塑性而出现凝结状态。此时凝胶结构质点间的相互联系作用还较弱，易被破坏。

随着水化作用的继续深入，水化产物不断增多，使凝胶结构更加紧密。一方面，某些水化产物会由不太稳定的胶态转变为稳定的晶态而形成晶体；另一方面，某些水化产物的小晶体还会发生重结晶而生成一些较大的晶体，各种晶体相互交错结合并镶嵌于凝胶体中，随着整个体系中的固相不断增加，液相不断减少，结构不断紧密，使原来是软质的凝胶开始硬化并产生一定的强度。

水泥开始硬化后，水化反应仍在继续进行，并深入到水泥微粒的内部，强度也在不断增长。但由于水化反应是在固液两相的界面上进行的，受到相界面以及水化产物包裹的阻挡，故水化反应速度将逐渐缓慢，强度增长速度相应减小。因此，无论水化时间持续多久也很难将微粒内核的反应进行完全。实验证明，几十年的水泥制品，强度还在增长中，古老建筑物

拆下来的水泥块被磨碎后仍能发生水化反应。水泥的水化凝固过程可以用图 12-10 示意地描述。当然,对于不同品种的水泥,由于其组分不同,水化反应的速率也就不相同,产物也不一样,因而其凝结时间及强度发展情况也就各不相同。因此,不同品种的水泥在相同的龄期(自水化开始计算的日期)会具有不同的强度。一般规定第 28 天的抗压强度值(公斤/厘米²)作为水泥的强度指标,并用标号来表示。例如 400 号水泥在第 28 天具有 400 公斤/厘米²的抗压强度。表 12-4 列出了某些水泥抗压、抗拉强度的标准。

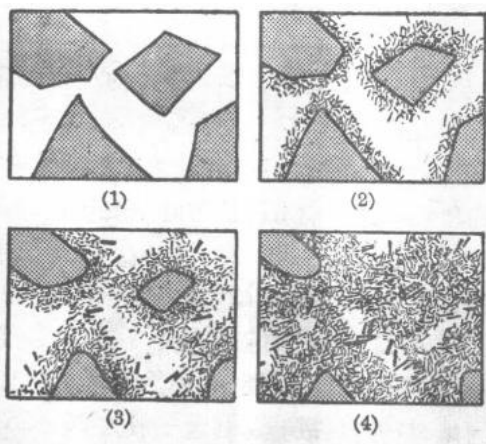


图 12-10 水泥凝结和硬化过程示意

- (1) 水泥颗粒均匀散布在水中;
- (2) 水泥颗粒表面生成水化产物并逐渐增多;
- (3) 水化产物逐渐向纵深扩展,形成凝胶结构;
- (4) 凝胶结构密集、结晶体增多、开始硬化并具有强度

(2) 水泥熟料中各组分的作用: 根据试验,在水泥熟料的四种主要组成中,比较其水化反应速度,可得 $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$,而水化硬化后强度则以 C_3S 为最高,强度发展也较

表 12-4 某些水泥强度标准

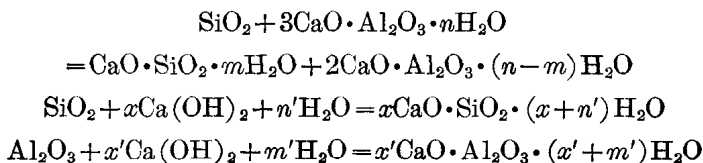
水 泥 标 号	普 通 硅 酸 盐 水 泥						矿 渣 硅 酸 盐 水 泥			
	抗 压 强 度 (公斤/厘米 ²)			抗 拉 强 度 (公斤/厘米 ²)			抗 压 强 度 (公斤/厘米 ²)		抗 拉 强 度 (公斤/厘米 ²)	
	3 天	7 天	28 天	3 天	7 天	28 天	7 天	28 天	7 天	28 天
200		100	200		12	18	90	200	11	18
300		180	300		15	22	140	300	14	22
400	160	260	400	15	19	24	190	400	18	24
500	220	350	500	19	23	27	270	500	22	27
600	260	420	600	21	27	32				

快,它是决定水泥强度,特别是早期强度的主要成分; C_2S 早期强度低,强度发展慢,但到后期其强度可以增长得相当高,甚至几年后还在继续增长,它是保证水泥后期强度的主要成分;所以 C_3S 和 C_2S 是影响水泥强度的主要矿物,其总含量一般要求在 70~74%。 C_3A 和 C_4AF 的特点是早期强度增长得非常快,尤其是 C_3A ,直接影响着水泥凝结快慢和早期强度的大小,但是 C_3A 和 C_4AF 的强度的绝对值不大,它们主要是作为易熔矿物在煅烧熟料的过程中熔成液相而有利于 C_3S 的生成(称为熔媒矿物),故其总含量一般为 20~25%。

此外,熟料中还存在经过高温煅烧后的游离 CaO 和 MgO ,活性很差,它们的水化反应是在已硬化了的水泥制品中缓慢地进行着。在生成 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 的同时体积膨胀,会使已硬化的制品产生裂缝,大大降低强度,严重时可使整个结构破坏崩裂。我们称这种情况为水泥的安定性不好,所以要求控制水泥熟料中的游离 CaO 及 MgO 在一定范围之内。

(3) 石膏的缓凝作用: 可以设想如果水泥从加水到开始失去塑性的初凝状态所经历的时间(称为初凝时间)过短, 将会给建筑工程的施工带来很大困难, 因为来不及浇筑成型已开始结硬。上面已经指出, C_3A 是水化最快的, 它决定着水泥的初凝时间。当水泥中加入石膏后, 即可与 C_3A 的水化产物作用生成溶解度极低的水化硫铝酸钙, 迅速包围在熟料颗粒的四周, 形成半渗透的“保护膜”阻滞了水分的进入, 使水化反应迅速减缓。之后, 随着水分的逐渐渗入, “保护膜”内水化反应的不断进行, 终致“保护膜”被胀裂, 而使水化反应又重新加快。若石膏掺量过少, 缓凝效果不够; 但如掺入过多, 则在水泥“凝结”以后较长时间内还存在残余的游离 SO_4^{2-} , 它会继续与水化铝酸盐反应生成水化硫铝酸钙, 这时将因体积膨胀而使初期硬化的水泥制品内产生膨胀应力, 降低制品强度, 甚至会导致制品胀裂。因此, 存在一个最优的石膏掺加量, 它与水泥中 C_3A 的含量、石膏质量、水泥细度……等因素有关, 应该通过试验确定, 一般控制水泥中石膏含量按 SO_3 计不大于 3%。

(4) 掺加活性混合材料的作用: 活性混合材料是指本身具有微弱的水硬性, 与水泥、石灰或石膏在一起水化时具有较大水硬性的一类材料。例如, 水淬高炉矿渣及火山灰质活性材料^①, 其中一般含有活性 SiO_2 和 Al_2O_3 , 它们能与水泥熟料在水化反应中生成的 $C_3A \cdot nH_2O$ 、 $Ca(OH)_2$ 等发生化学反应:



① 指由火山爆发生成的火山灰所形成的物质, 如凝灰岩、浮石等, 或由其他成因而性质上类似于火山灰的物质如煤炭渣、烧粘土等。

生成的水化硅酸钙、水化铝酸钙都能对水泥制品后期强度的增长起有益的作用。据测定，掺加适量活性混合材料的水泥比普通水泥早期强度低，但后期强度反而高。此外，可以增加产量、降低成本、提高抗蚀能力和安定性。

3. 其他水泥

目前县、社、队生产的小水泥除了熟料水泥外，还发展了各种无熟料水泥和湿碾混凝土。

所谓无熟料水泥是指不经水泥窑煅烧而直接把具有一定量水硬性组分（如 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 及 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等）或活性 Al_2O_3 和 SiO_2 的原料和石灰、石膏等按适当配比磨成细粉而成的水泥。无熟料水泥的原料大都是工业废料，如高炉矿渣、化铁炉渣、钢渣、粉煤灰、煤渣、电石渣、磷石膏等；也可采用凝灰岩等天然资源。由于原料的活性组成不一样，相应配加石灰与石膏的数量也有所不同，一般对于 CaO 和 Al_2O_3 含量较高的碱性矿渣通常配加 10~18% 石膏和 1~3% 石灰，其中石灰是调节适宜的碱性环境以加速硅酸钙的水化，而石膏则是参与生成水化硫铝酸钙以促进凝结和硬化；对于 CaO 和 Al_2O_3 含量较低的矿渣、粉煤灰等则应配加较多的石灰和较少的石膏（分别为 15~30% 和 5%），使原料中的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 先与石灰反应生成水化硅酸钙、水化铝酸钙，然后再与石膏进一步反应生成水化硫铝酸钙。

在发展小水泥生产的同时，我国大、中型水泥厂亦在迅猛发展，除生产高强度（可达 1000 号）水泥外，还生产了许多特种水泥以适应各种工业的特殊需要。诸如：建筑大坝用的大坝水泥；堵塞油井用的油井水泥；用于修补、接缝的膨胀水泥；用于冶金工业和各种工业窑炉的耐高温水泥、快硬高强水泥；用于化学工业的耐酸水泥；用于尖端工程的防辐射水泥以及

用于建筑装饰工程中粉刷、雕塑的白水泥、彩色水泥等等。

(二) 陶瓷、砖瓦

我们日常看到的砖瓦、砂锅、缸钵、瓷碗以及绝缘瓷(白料)等都是陶瓷制品,它们的主要原料是粘土。当粘土与一定量的水混合后,能形成可塑性的物质,可塑成各种形状的器具,经过干燥和高温烧结后,就成为坚硬的石状物体,所以它是陶器或瓷器制造上的主要原料。

陶瓷制品的生产过程大致包括配料混和、制坯、干燥和烧结。由于所用粘土的纯净程度与烧结温度不同,可分别制得粗陶(砖瓦)、陶器或瓷器。一般砖瓦是用普通粘土制成的,陶器所用粘土比砖瓦要求高些,瓷器则需用净化^①过的品质优良的高岭土。此外,陶器的原料中一般需加入少量的细砂,而瓷器的原料还需加长石(熔剂)和石英砂。例如某瓷器主要组成为: SiO_2 70~72%, Al_2O_3 18~22%, K_2O 4~4.5%。

陶瓷坯体都是多孔的,烧结后表面粗糙,有渗水性,为了弥补这个缺陷,往往在坯体表面涂上一层保护物,就是通常所说的上釉。上釉可以在烧结前或烧结后,把釉料涂在制品上,然后再送到窑内烧结。釉料的成分类似于坯体,但含较多的易熔物(如长石、硼砂等),因此在烧成时它可以完全熔融成玻璃态凝固于坯体表面,使之光滑而无渗水性,且可提高强度。若在釉料中加入彩料,如 Cr_2O_3 (绿色)、 MnO_2 (黑色)、 Cu_2O (红色)等,则可得到彩色陶瓷。

1. 陶瓷坯体的烧结过程

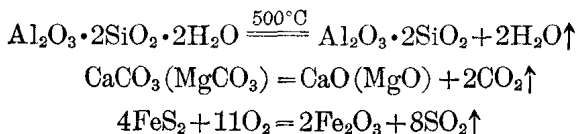
陶瓷坯体强度很低,但经高温烧结,就会变得坚硬如石。

^① 将陶土与水拌和成悬浊液,利用粘土胶粒带负电,杂质氧化铁胶粒带正电的差异,应用胶体的电泳特性,进行通电处理,就可在阳极附近集积得高岭土。

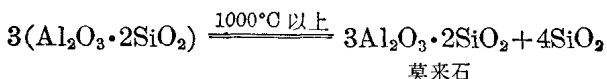
其烧结过程大致可分成下列几个阶段:

(1) 干燥预热: 在 110°C 前主要是坯体内残存的游离水分蒸发。

(2) 升温排气: 由 110°C 升温至 900°C 左右, 发生了结合水分的分解气化, 有机杂质分解和烧结, 以及各种杂质的分解反应并释放出气体, 使坯体孔隙率增高:



(3) 高温烧结: 在更高温度下, 无水高岭土进一步分解并形成莫来石:



在高温下, 上列反应中生成的各种碱性氧化物如 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 等, 可以和 SiO_2 进一步反应生成各种组成的硅酸盐。其中熔点较低者以及原料中的熔剂(长石)都可熔化而形成液相, 不熔的颗粒可发生固相反应或部分溶解进入液相并进行重结晶等等。熔融液体流入不熔颗粒的间隙中使孔隙率降低, 在随后的冷却过程中可凝结和粘结成坚固的整体, 使制品体积收缩而密实化, 此反应过程称为瓷化。瓷化作用越完全, 产品也越紧密坚固, 质量越好。从产品的断面来判断其质量, 瓷器瓷化最完全, 断面光滑而呈半透明的玻璃状态, 陶器的断面较粗糙, 砖瓦则更差。

(4) 保温: 在达到最高烧结温度后, 应保温一段时间, 以确保整个窑内的制品温度均匀、反应充分。

(5) 冷却: 冷却速率不宜过快, 以防引起热应力而产生

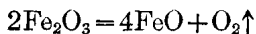
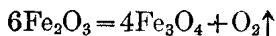
裂纹。

由于在烧结温度下出现的液相能促使坯体发生烧结和致密化,从而提高制品强度。如温度过高,液相生成量过多将会导致坯体软化、熔融和变形,所以烧结温度不足或过高都会影响产品质量。从精细的瓷器到一般的陶器、砖瓦,由于其原料不同,在烧结时发生的反应也不一样,出现液相的相应温度也有差异。因此,它们所应控制的烧结温度当然不相同。针对具体情况进行具体分析,通过实践确定其适宜的烧结温度。一般说来,砖瓦因原料杂质较多而易熔,其烧结温度不超过 1000°C ,陶器约为 1200°C ,而瓷器则为 $1200\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 。

2. 烧结过程中窑内气氛的控制

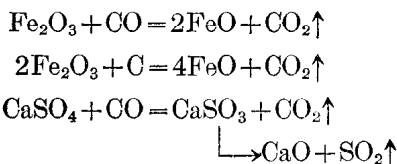
在陶瓷制品的烧结中,除了温度控制外,烧结窑内气氛的控制对于制品的质量和着色也有影响。所谓窑内气氛,就是把燃烧烟气中有过量氧气的称为氧化性气氛;相反,没有过量氧气、CO含量较高(如 $3\sim 5\%$)的称为还原性气氛。

当陶瓷原料中含有较多铁的氧化物、硫化物、钙和镁的硫酸盐以及有机杂质时,燃烧气氛的控制更为重要。一般在 $950\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 前应在氧化性气氛中燃烧,可使其中的硫化物充分氧化,有机质完全燃烧掉,并把烧结前期沉积在坯体上的煤烟烧尽。如继续使用氧化性气氛燃烧,则随着温度的升高,其他杂质也会发生分解反应,例如,当温度升至 1250°C 时会发生下列反应:

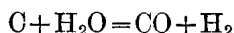


但是在这样的高温下,坯体正处于开始烧结和釉料几乎完全熔融的状况,使产生的 O_2 、 SO_3 气体难以排出,而导致坯体发

生鼓胀缺陷。因此，必须使这些化合物在高温烧成前就分解掉。在生产上，当升温至 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 时，就采用还原性气氛进行烧结，将 Fe_2O_3 和 CaSO_4 还原：



烧结气氛的控制还与制品的着色要求有关，若烧结时一直保持氧化气氛，则因粘土中的铁质被氧化成 Fe_2O_3 而得到红砖、红瓦。如在烧成保温后，封闭窑门再自窑顶引入水汽，发生下列反应：



使窑内的氧化气氛转变成还原气氛，于是 Fe_2O_3 就还原成 FeO ；同时由燃料分解生成的炭黑沉积在砖瓦坯体的颗粒表面形成碳素薄膜，使红色的砖瓦转变为具有银灰光泽的青砖瓦。青砖青瓦有着悠久的历史传统和独特的民族色彩，我国劳动人民早在二千年前就熟练地掌握了青砖青瓦的烧制技术。由于碳素薄膜的存在，对水化作用的抗蚀性很强，故青砖用于地下建筑物时较红砖耐久。

应该指出，作为建筑用的墙体和屋面材料，已经不再局限于这些传统的标准粘土砖瓦了。例如，利用电石渣、磷石膏以及粉煤灰作为胶凝材料，以煤渣或高炉矿渣作骨料，加水搅拌成型、蒸汽养护而制得具有一定强度的粉煤灰硅酸盐砌块，已大量使用于某些工业及住宅建筑上。此外，还有蒸养冶金渣砖、硅酸盐墙板、水泥废渣瓦等等。所有这些不仅使我国的建筑材料增添了新的来源，而且为“三废”的综合利用开辟了一条新的途径。

除了一般建筑用砖外,在工业生产上如冶金炉、窑炉中还常用到一类具有耐高温、耐侵蚀等特殊性能的耐火砖。其中常见的有硅砖(含 SiO_2 93% 以上,耐火度 $1690\sim 1730^\circ\text{C}$)、粘土砖(主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2 ,一般的含 Al_2O_3 38~40%,耐火度 $1710\sim 1750^\circ\text{C}$)和镁砖(含 MgO 80~85%,耐火度 2000°C 以上)等。耐火砖的一般生产过程与普通砖大致相似,只是其原料纯度要求较高,需经预先烧成熟料后再进行粉碎、配料、成型、干燥和烧结,其最后的烧结温度一般较高,如硅砖约为 1450°C 。近年来还发展了耐火混凝土,即用矾土水泥、水玻璃或磷酸等作为胶凝材料,耐火熟料、掺合料作为骨料的混凝土。它革新了窑炉的砌筑作业,加快建炉速度,并使设备结构整体化,延长了使用寿命。

随着我国社会主义建设事业的发展,陶瓷制品不仅从生活日用品、工艺美术品扩展为工业陶瓷,而且陶瓷的含义也越来越广泛。不仅包含硅酸盐的类型,还包括一切氧化物、氮化物、碳化物、硫化物等等,以及它们的复合物材料,即一切无机非金属材料。

含有硅酸盐的新材料,如铸石是利用天然岩石或工业废渣为原料,经高温熔化、浇铸成型而制得。它具有优良的耐磨性与耐腐蚀性,广泛用于各工业部门中作为钢铁、有色金属合金、橡胶、耐酸搪瓷等较理想的代用材料。又如金属陶瓷,是把金属细粉掺到粘土里烧制而成。它兼有金属的韧性和陶瓷的高硬度、耐高温、抗氧化性,可用以切削金属。掺有 20%Co 的金属陶瓷可作宇宙火箭喷火口的结构材料。

非硅酸盐的无机新材料如氮化硅(Si_3N_4),是一种预经机械加工,无烧成收缩的新型工程陶瓷。具有耐磨、耐腐蚀(除氢氟酸外)、高强度、高抗热震、辐射和氧化等优良性能,可用

作轻金属(如铝)冶炼和铸造的耐高温材料、高温轴承、导弹的尾喷管材料,以及原子能工业中高温反应堆的支承材料等。又如氮化硼(BN),具有耐高温、抗氧化、高电阻率等优异性能,除用作熔炼金属的耐火材料基料外,还广泛用于国防军工及宇宙航行中。

(三)玻璃

玻璃在国民经济各个部门占有相当重要的地位,如在国防上需要有防弹、防原子辐射的玻璃;电子工业和科学研究常用到玻璃仪器和各种光学透镜;基本建设中需用大量平板玻璃;在农业生产中,为促进农作物增产,还使用玻璃肥料^①,在农田水利工程中引水上山使用厚壁低钙无硼玻璃管道代替钢管,既节约钢铁又降低成本;至于日常生活中应用的瓶、杯等更是枚不胜数。此外,随着尖端科学如导弹、火箭、人造卫星发展的需要,具有各种特殊性能的新品种玻璃正在不断出现。

1. 玻璃的组成

玻璃的种类很多,其组成千差万别,可以说在现代玻璃成分中几乎可以引入所有金属的氧化物,而各氧化物含量的多少直接影响了玻璃及其制品的一些重要性能。一般窗玻璃和日用的瓶、杯玻璃就是由 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 和 Al_2O_3 等五种基本氧化物组成的,其中大量的是前三种,约占95%左右(故又称钠-钙-硅玻璃)。至于化学仪器玻璃要求耐热、耐酸、碱腐蚀;而光学仪器玻璃则有特殊光学性能的要求,故除上述五种氧化物外,还可能加有 K_2O 、 B_2O_3 、 ZnO 、 BaO 或 PbO 等。但是总的说来,这些玻璃都可以认为是二氧化硅和

^① 玻璃肥料就是含有钴、锰、铜、钼、硼等微量元素的玻璃液,经冷却凝固后粉碎而得到的产品。它可以缓慢而长期地释放出作物所必须的微量元素。

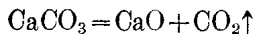
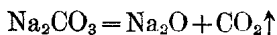
碱金属、碱土金属硅酸盐的熔合物。它们的化学组成基本上可以用通式 $xM_2O \cdot yM'O \cdot zSiO_2$ 来表示。其中 M_2O 是碱金属氧化物如 Na_2O 、 K_2O 等，它们主要可降低熔炼温度和高温下玻璃液的粘性，其含量一般 $>17\%$ 。 $M'O$ 是碱土金属及重金属的氧化物，如 CaO 、 MgO 、 ZnO 等可提高玻璃的化学稳定性、机械强度和热稳定性；而 BaO 和 PbO 则是提高玻璃折射率的有效成分，具有吸收短波射线的作用，所以是光学玻璃和防辐射玻璃（常称铅玻璃）的主要组分。 SiO_2 是酸性氧化物，能使玻璃具有高的抗热性、化学稳定性和机械强度，含量一般约为 $70\sim 80\%$ ；有时也可部分甚至全部以 Al_2O_3 、 B_2O_3 或 P_2O_5 等代替 $M'O$ 或 SiO_2 ，其中如 B_2O_3 能降低熔点和热膨胀系数，提高化学和热稳定性，常用于耐热玻璃和化学仪器玻璃。我国试制成功的一种硼硅酸盐玻璃称为“九五”特硬玻璃料，具有优良的耐骤热骤冷性能和化学稳定性，广泛用于生产、科研中。

2. 玻璃的制造

玻璃制品的生产过程大致如下（以常用的钠-钙-硅玻璃为例）：

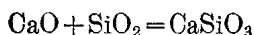
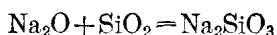
(1) 配料：将石英砂、砂岩、石灰石、白云石、长石以及纯碱等原料粉碎后按比例配合（其组成大致为 $Na_2O:CaO:SiO_2 = 1:1:6$ ）。

(2) 熔融：将配好混匀的粉状原料投入特殊的玻璃熔窑中，用煤气或重油等燃料加热，原料中的吸附水首先汽化，接着纯碱、石灰石等受热分解：



反应生成的金属氧化物随着温度的升高在 $800\sim 900^\circ C$ 与

SiO₂ 反应生成硅酸盐:



与此同时,石英晶体在高温下发生了晶型转变,结构变得疏松而有许多裂缝,其他组分可以进入这些裂缝而加速了硅酸盐的形成。

当温度上升到 1200°C 时,各种硅酸盐开始熔融,至 1400~1450°C 时,一些未反应的石英砂粒及其他颗粒都被溶解在熔融体中而形成透明的玻璃液,经进一步澄清、排除反应中生成的气泡后就得到均一的玻璃液。

(3) 成型: 玻璃的成型是利用玻璃液的粘度随着温度降低而增加的特性来完成的。当温度过高或过低时,玻璃的粘度太低或太高,都不能进行加工成型。只有在一定的成型温度区域内,玻璃才具有一定的可塑性,便于成型加工,一般成型温度区域约在 1150~650°C。生产上常常是在冷却至成型温度上限时,取出一定量粘稠的玻璃液,用人工或机械的方法进行浇注、吹、拉或压制所需形状的玻璃制品、平板玻璃或玻璃管、玻璃纤维^①等。一旦成型完毕,温度已降到成型温度的下限,之后,在进一步冷却的同时,制品粘度迅速增长和凝固,从而把已定的形状保持下来。

(4) 退火: 将已成型的玻璃制品放在退火炉中重新加热到退火温度(一般为 400~650°C)保持一定时间,以消除成型过程中所产生的应力,然后缓慢冷却,尽量使玻璃内外温度一致,以防止制品再产生应力而导致自行炸裂。

① 玻璃纤维具有质轻、高强、耐高温、耐腐蚀、绝缘、吸声、保温等优良性能,可用于制造绳索、隔音隔热材料和绝缘材料;还可与塑料制成玻璃钢,它的机械强度近似于钢,但比钢轻 4~5 倍,可用于代替钢材制造各种零件,且还成功地应用于导弹、人造卫星等尖端科技领域中。

(5) 加工: 根据玻璃制品的不同要求, 采用火焰烘烧抛光、机械研磨、彩饰以及刻花表面处理等手段进行机械加工。

在普通玻璃中, 由于原料常夹杂少量铁化合物(FeO 、 Fe_2O_3)使玻璃带有颜色。如采用还原气氛熔制时, 主要以 FeO 形态存在而呈绿色, 如采用氧化焰熔制, 且原料中含有氧化剂如硝石(NaNO_3)时, 则主要以 Fe_2O_3 形态存在而呈黄色, 含量高时甚至呈棕黄色。若要制取一般的无色玻璃, 可加入适量的 MnO_2 作为脱色剂, 它能把 FeO 氧化成呈黄色的 Fe_2O_3 , 而 MnO_2 则被还原成呈紫色的 Mn_2O_3 , 在光学上黄与紫是互为补色, 因而使玻璃显示无色。有时也可加入适量的硒粉(玫瑰红色)直接与 FeO 进行物理补色。若要制取高级无色光学玻璃, 则应控制含铁量在万分之三以下。相反, 如要获得五光十色的玻璃, 则需在原料中加入少量(0.7~4%)的着色物质。例如: 加入氧化钴可得蓝玻璃; 加入 Mn_2O_3 得紫玻璃; 加入 CdS 得黄色; 加入 Cu_2O 得红色; 加入 CaF_2 可得乳白色等。

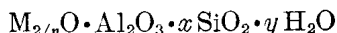
在毛主席革命路线指引下, 我国玻璃工业有了突飞猛进的发展, 它不仅在日常生活和建筑材料方面应用极为普遍, 且已发展成为科研、生产和尖端技术所不可缺少的新材料。诸如: 半导体玻璃、导电玻璃、高介电玻璃、耐高温耐腐蚀的石英玻璃、在阳光照射时颜色会变深, 离开阳光后又会恢复原状的光致变色玻璃、激光技术用的激光玻璃、能用光刻方法加工的感光玻璃、受射线辐照后颜色会变化的剂量计玻璃、具有定向反射特性而可供制造白昼银幕的玻璃微珠、具有多种优异性能的微晶玻璃, 以及具有随意弯曲地传播光线作用的光学玻璃纤维等等。

(四) 分子筛

分子筛是一种新型的高效能选择性吸附剂，可用来分离气体或液体混合物中的大小不同或极性不同的分子。前面提到过的沸石就是一种天然分子筛。为什么它会具有筛分分子的能力？因为沸石是一种含水的铝硅酸盐，具有立体架状结构，当用适当方法处理（如加热）使之脱水后，就会形成大量内表面很大的空穴，以及与这些空穴相贯通的孔径均一的微孔道。这些大量的空穴和微孔道就构成了很大的比表面积，可达 $800\sim 1000$ 米²/克，因而具有很强的吸附能力。由于其微孔道孔径极小，只有几个 Å，正好和分子直径相当，故它能把比微孔小的某些物质的分子吸附到孔道内部及空穴（空穴的平均直径为 $11.4\sim 11.8$ Å）中，而比孔道孔径大的分子就进不去，从而把大小不同的分子分离开来，起到筛分分子的作用，因而有分子筛之称。被沸石吸附的分子在用加热、真空抽吸等方法处理时可以被解吸出来，而沸石的吸附活性也就获得再生。分子筛的吸附性能不仅取决于被吸分子的大小，且与其极性、沸点、有机物分子的不饱和性程度等有关。一般说来，分子的极性越大，沸点越高，不饱和性程度越大时越易被吸附。

自然界中存在的沸石矿物型式是多种的，这是由于它们结构中的硅（铝）氧骨架连接方式不同造成的。人们根据沸石的化学组成，模拟了它们的结构型式，成功地合成了和沸石结构相似的化合物即合成分子筛。生产上就是将水玻璃、偏铝酸钠（ NaAlO_2 ）和氢氧化钠的溶液按一定配比混合均匀，使反应生成铝硅酸钠胶粒，然后在适当温度和压力（按不同类型分子筛而异）下维持一定时间使胶粒转化成晶体，再经洗涤、干燥、成型和高温脱水活化即得钠型分子筛。如用其他正离子，

如 K^+ 、 Ca^{++} 置换 Na^+ 还可转化成其他类型的分子筛。其化学组成可用下式表示:



式中: M——金属离子;

n ——M 的价数;

x —— SiO_2 的分子数(也是 SiO_2/Al_2O_3 的分子比);

y ——水分子数。

合成分子筛的种类很多,常用的有 A 型、X 型和 Y 型,按其孔径大小可分为 3A、4A、5A 和 10X、13X 等型号,其相应的型号、孔径大小、组成和性能参见表 12-5。

表 12-5 A 型和 X 型分子筛的型号与性能举例

分子筛类型		孔径	组成	可被吸附的分子举例
A 型	3 A (钾 A 型)	~3 Å	$0.75K_2O \cdot 0.25Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	H_2 、 N_2 、 O_2 、Ar、CO、 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 等
	4 A (钠 A 型)	~4 Å	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	H_2S 、 SO_2 、 CH_4 、甲醇、乙烷等以及 3 A 分子筛能吸附的分子
	5 A (钙 A 型)	~5 Å	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	正丁醇和高级醇、丙烷等有机物,以及 3A、4A 分子筛能吸附的分子
X 型	10X (钙 X 型)	~8 Å	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2 \sim 3SiO_2$	正丁烷、苯等分子大于 5 Å 但小于 9 Å 的物质,也可吸附较小的分子
	13X (钠 X 型)	~10 Å	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 \sim 3SiO_2$	分子在 9~10 Å 之间的物质,也可吸附较小的分子

分子筛对于水及其他极性分子有很大的吸附能力,又易再生而可多次重复使用,故它被大量用于干燥和纯化气体和液体物质。例如在半导体硅材料的生产中,常用分子筛来吸

附脱除氢气中的微量水分。由于分子筛骨架空隙中的正离子可以和溶液中的其他正离子发生交换作用，故它可用作离子交换剂，例如软化硬水。此外，某些类型(如 Y 型)的分子筛具有很高的活性、较好的选择性和热稳定性，可用作石油催化裂化的催化剂。

近年来，我国对于分子筛的制备、研究和应用都有很大的发展，它已在化工、冶金、石油、医药等工业中得到广泛的应用。随着我国社会主义事业的大发展，尤其是石油化工、国防工业的发展，必将为分子筛的研制与应用开辟更广阔的天地。

习 题

1. 普通水泥由哪些组分组成？水泥加水后各组分发生什么反应？试叙述水泥的水化硬化的过程。
2. 普通水泥的生产过程可归结为“磨-烧-磨”，试说明每一个阶段所起的作用？
3. 无熟料水泥由哪些主要组分组成？它具有什么主要优缺点？
4. 砖瓦、陶瓷的主要组分是什么？在烧结陶瓷坯体时，为何在 1100°C 以前要控制氧化性气氛，而 1100°C 以后要控制还原性气氛？怎样制得青砖青瓦？
5. 玻璃的主要组分是什么？为什么不能用玻璃容器盛放氢氟酸？
6. 分子筛的主要组成是什么？有何特性和用途？

复 习 题

1. 具有半导体性能的元素在周期表中处于哪个区域？这与它们的原子结构特性有何联系？
2. 试讨论溶胶的稳定性与胶粒的聚沉之间的对立统一关系。
3. 耕作土壤为何具有保肥、供肥性能？

4. 生产普通水泥用哪些原料？它们在水泥窑中发生了哪些反应？生成了哪些熟料矿物？这些矿物各具什么作用？
5. 玻璃、陶瓷和水泥有何异同点？（从原料、生产、组成和性能等进行比较。）
6. 某种普通玻璃的配料为：纯碱（折 Na_2CO_3 ）53 分，石灰石（折 CaCO_3 ）50 分，石英砂（折 SiO_2 ）180 分。试计算所熔制成的玻璃中各种氧化物的分子比。
7. 名词解释：
 - (1) 单晶与多晶；
 - (2) 丁达尔效应；
 - (3) 胶核、胶粒、胶团；
 - (4) 气硬性、水硬性胶凝材料；
 - (5) 水泥的标号；
 - (6) 分子筛。

学 习 指 导

一、目的要求

1. 了解硅的性质、用途以及碳族元素的通性。
2. 结合学习二氧化硅的水合物硅酸的理化性质了解胶体溶液的特性，掌握胶粒的稳定与聚沉之间矛盾运动的规律。
3. 我们日常应用的水泥、砖瓦、陶瓷和玻璃制品都是不同组成的硅酸盐材料，通过学习，了解它们的一般组成、特性和生产原理。

二、内容提要

1. 硅是一种非金属元素，由于它在元素周期表中的位置以及原子结构的特殊性，所以具有一些特殊的性质和用途，尤其是高纯的单晶硅是优良的半导体材料，故又扼要地介绍了它的生产过程。
2. 二氧化硅是一种酸性氧化物，它是各种硅酸盐材料的基本组成部分，能与烧碱或纯碱反应得到水玻璃。 SiO_2 难溶于水，硅酸是由可溶性硅酸盐与酸反应而得。硅酸易形成胶体溶液。

3. 胶体溶液中的分散质点介于 $1\sim 100\text{m}\mu$ 之间, 它是由胶核吸附了其本身化学组成相似的离子而形成的胶团。胶粒直径的大小决定了它的光学特性(丁达尔效应)和动力学特性(布朗运动)。胶粒表面的吸附离子又决定了它的电学特性(电泳现象)。

胶粒的带电性与运动性使它得以稳定地分散于溶液中, 由于一切过程的常住性是相对的, 但是一种过程转化为他种过程的这种变动性则是绝对的。因此, 胶体溶液的稳定性是相对的, 不稳定则是绝对的。在一定条件下, 如减少、中和胶粒上的电荷, 就会使稳定向不稳定转化而发生胶粒的聚沉。

4. 硅酸盐材料一般可以看作是 SiO_2 和金属氧化物结合成的复合物, 其基本结构单位是 SiO_4^{4-} 四面体。天然硅酸盐有长石、高岭土、石棉、沸石……等。硅酸盐材料工业的制品很多, 最常见的有水泥、陶瓷、耐火材料、砖瓦、玻璃、搪瓷……等。在生产过程中, 一般均具有相似的特点。有的以粘土、石英砂等为主要原料, 有的还要配合使用石灰石、白云石等混合使用为其他原料; 在窑炉中, 一般于 1000°C 以上的高温下, 在固相之间、固相与部分熔融的液相间, 以至完全熔融而成的液相中进行反应, 形成各种相应的硅酸盐矿物, 构成了各种具有特定性能的硅酸盐材料。现将各种制品的原料、反应温度和产物中的主要矿物组成汇总于表 12-6。

5. 分子筛是一种晶体铝硅酸盐, 具有大量与分子直径相当的孔径均一的微孔道和空穴, 因而具有极大的吸附比表面, 可供筛分不同大小、不同极性的分子。

表 12-6 各种制品的原料、反应温度及主要矿物组成

硅酸盐制品 品 种	主要原料	反应温度(°C)	产品主要 矿物组成
水 泥	石灰石 ~84% 粘 土 ~14% 铁 粉 ~2%	1300~1450 (烧成)	C_3S 、 C_2S 、 C_4AF 、 C_3A
陶 瓷	优质高岭土 加 少 量 长石、石英砂	1200~1400 (烧成)	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 SiO_2
耐火材料 (如粘土砖)	粘土熟料 加 生 粘 土	1300~1420 (烧成)	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 及 硅酸盐玻璃相
普通砖瓦	普通粘土	~1000 (烧成)	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (少)及硅酸盐 玻璃相
玻 璃 (如钠、钙、硅玻璃)	石英砂、石灰石、 纯碱等	1400~1450	非 晶 质

第十三章 钢 铁

钢铁是应用最广、产量最多的金属材料，被人们称之为工业的“骨骼”，是实现我国社会主义四个现代化的物质基础。伟大领袖和导师毛主席教导我们：“一个粮食、一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了”。因此，多快好省地发展钢铁工业是“备战、备荒、为人民”的需要，是进一步巩固无产阶级专政的需要，是支援世界革命的需要。我国钢铁工业，在毛主席革命路线指引下，执行了“鞍钢宪法”使钢铁生产获得了迅速的发展。但是由于修正主义路线特别是“四人帮”的干扰，钢铁工业的发展也受到了很大的挫折。当前，钢铁战线的广大工人、干部和科技人员正在以华主席为首的党中央领导下，高举毛主席的伟大旗帜，坚决执行“鞍钢宪法”，深入开展“工业学大庆”的群众运动，抓纲治钢，大闹技术革新，给钢铁工业带来了新气象。随着革命和生产的不断发展，我们将以大跃进的步伐夺取更大的胜利，为加速实现四个现代化而奋斗。

我们知识青年，在农村以阶级斗争为纲，为普及大寨县，实现农业机械化作出了很大的贡献，接触和使用过许多钢铁制品，因而就需要了解有关钢铁的一些基本知识。诸如：钢铁是怎样冶炼的，钢铁的性能与哪些因素有关，怎样防止钢铁制品的腐蚀，铁及其化合物具有哪些性质和用途。本节将就这些问题展开初步的讨论。

第一节 生铁的冶炼

通常我们所说的钢铁是一种含义很广的名称，它包括各种类型的生铁和钢。目前，钢铁冶炼一般都分二步操作。首先，在高炉中把铁矿石还原成生铁，然后再在炼钢炉中把生铁炼成钢。前者称为炼铁，后者称为炼钢。

一、炼铁的主要原料

铁是较活泼的金属，在自然界中分布很广，通常以化合物形式存在。含铁的矿物很多，但可直接用作炼铁原料的主要有磁铁矿 Fe_3O_4 、赤铁矿 Fe_2O_3 、褐铁矿 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、和菱铁矿 FeCO_3 等，其中以磁铁矿和赤铁矿最为常用。铁矿石中的含铁量一般在 50% 以上的称为富矿，40% 以下的称为贫矿。所含杂质大都是 SiO_2 、 Al_2O_3 等，这些杂质称为脉石；此外，还含有少量对生铁有害的杂质，如硫、磷以及有益杂质，如锰等。杂质含量多，对冶炼不利，所以一般采用含硫、磷少的富矿。但也要根据具体情况，因地制宜，充分利用资源，发挥人的主观能动性，通过选矿、烧结或球团等处理，可以把贫矿变为“富矿”，甚至含硫量多的硫铁矿废渣亦可变为炼铁的原料。

我国钢铁资源非常丰富，分布广泛，鞍山、本溪、包头、大冶、马鞍山、徐州、海南岛……等地都蕴藏着巨大的磁铁矿和赤铁矿。近年来，在毛主席无产阶级革命路线指引下，大打矿山之仗，进行了群众性的勘探工作，又新发现了很多大、中、小型铁矿石，这为我国各地兴办大中小型钢铁厂，迅速发展钢铁工业和其他工业奠定了雄厚的物质基础。

炼铁的主要原料，除铁矿石以外，还有燃料和熔剂。目前

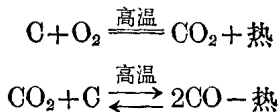
燃料还都以焦炭为主，它具有强度大、多孔性、含硫量少、发热量高的特点。通过它的燃烧，可产生高温和还原剂 CO 气体，使铁从铁矿石中还原出来，并变为铁水。为了节约焦炭，在小高炉生产中也有就地取材，因地制宜，采用白煤炼铁；大型高炉采用富氧鼓风和风口喷吹煤粉、煤气、重油等新技术。熔剂一般采用石灰石，它的作用是使矿石中的脉石以及焦炭中的灰分 (SiO_2 和 Al_2O_3) 转化为低熔点的炉渣，并让某些杂质溶于其中而和铁水分离。

二、炼铁的基本原理

从铁矿石中冶炼出生铁，是一个相当复杂的物理、化学过程，其中存在着多种矛盾。遵照毛主席关于“任何过程如果有多数矛盾存在的话，其中必定有一种是主要的，起着领导的、决定的作用，其他则处于次要和服从的地位。”的教导，分析炼铁过程中的主要矛盾就是利用还原剂，将铁矿石中铁的氧化物还原成铁；至于 Mn、P、S 和脉石等杂质的去除，则处于服从地位。

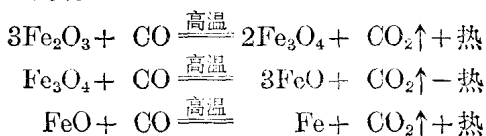
(一) 铁矿石的还原

从铁矿石里冶炼生铁是一个氧化还原过程。对炼铁来讲，矛盾的主要方面还在于铁矿石中铁的氧化物的还原。所用的还原剂 CO，是由灼热的焦炭和热空气中的氧气反应而得。焦炭和氧气反应首先生成 CO_2 ，放出大量的热，这是炼铁过程中热的主要来源。生成的 CO_2 再与灼热的焦炭作用生成 CO。



铁的氧化物被 CO 还原出铁的反应是逐步进行的。如用赤铁矿 (Fe_2O_3) 为原料，它首先被 CO 还原生成四氧化三铁

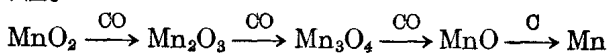
(Fe₃O₄)，四氧化三铁再被还原为氧化亚铁(FeO)，最后氧化亚铁被还原为铁。



以上反应在 400~950°C 时就能进行。在高于 950°C 的情况下，CO 与 FeO 作用产生的 CO₂ 立刻和焦炭作用，又重新变成 CO，所以这时的 FeO 好象被炭直接还原。为了保证铁的氧化物能充分地被还原，必须创造 CO 适当过量的条件，但这又会影晌焦炭的消耗量，因此，还原剂 CO 的氧化虽属矛盾的次要方面，但在高炉的构造及操作中也必须给以足够重视。

另一方面，通过以上一系列的反应，矿石中的氧化铁就被还原变成了铁。在铁被还原出来的同时，铁矿石中的锰、硅、磷等杂质也会被还原出来。

锰在矿石里主要以 MnO₂ 形式存在，它与氧化铁的还原相似，也逐渐被 CO 还原成氧化亚锰 MnO，最后被炽热的炭还原为锰。



MnO 的还原较难进行，只能在高温 1100°C 时开始被还原。所以只有部分锰被还原出来，大多数的 MnO 和脉石中的 SiO₂ 反应生成 MnSiO₃ 而进入炉渣。

在铁矿石和焦炭灰分里都含有 SiO₂，它也是很难被还原的物质，在 1300°C 以上，才只有部分的硅被炭还原出来：

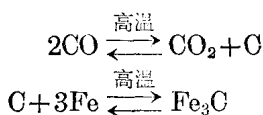


极大部分 SiO₂ 是通过加入熔剂形成炉渣而除去。

至于磷在铁矿石中，主要以磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形式存在，在 SiO_2 存在下，磷的还原较容易，几乎全部被还原出来。



被还原出来的铁呈海绵状固体，由于多孔而疏松，它能吸附 CO ，在高温下 CO 又分解而析出碳。海绵铁便吸收了碳而形成碳化物 Fe_3C ，这种现象称为渗碳作用，其反应如下：



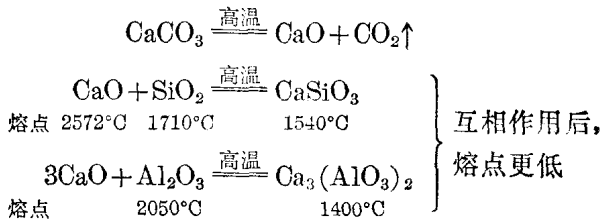
Fe_3C 在 1000°C 左右，也会部分分解成游离碳。游离碳（即石墨）和未分解的 Fe_3C 渗入海绵铁中而逐渐形成生铁，使铁的熔点从 1528°C 降低到 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ ，在高温下铁被熔化而变成铁水。在渗碳的同时，被还原出来的硅、锰、磷以及原料中的部分硫，也都进入生铁中。生铁就是由铁和碳、锰、硅、磷、硫等互相熔合的合金。

通过以上的讨论可以看出，铁矿石的还原是一个复杂的氧化还原过程，其中存在着许多矛盾，而铁的氧化物的还原是主要矛盾，起着主导和决定的作用，硅、锰、磷杂质的还原和渗碳作用等则处于次要和服从的地位。为要在炼铁过程中确保氧化铁这个主要还原反应的顺利和充分地进行，必须创造有过量 CO 存在的条件；可是在这种条件下，也促使了硅、锰、磷的还原和渗碳作用，因此在生铁中的碳、硅、锰、磷等元素的含量较高。其中硅、锰等元素是有益的杂质，部分被还原出来，对改善生铁的某些性能以及炼钢是有利的；而磷是有害的杂

质,几乎全部被还原出来,对生铁的质量和钢的冶炼不利,但在目前的炼铁条件下,在铁被还原的同时还不可避免磷的还原。为此,要求在原料矿石中的含磷量不可过高,若要磷的含量更低,则需在炼钢过程中创造一定的条件,促使磷从生铁中除去。

(二) 炉渣的生成

铁矿石里还含有大量难熔化的脉石,这虽然是冶炼中的次要矛盾,但如不除去,也会影响生铁冶炼的全局。所以在炼铁时,还要加入熔剂石灰石,利用它在高温下分解出的生石灰CaO与脉石中的SiO₂、Al₂O₃反应生成熔点低的炉渣,如硅酸钙和铝酸钙等物质。



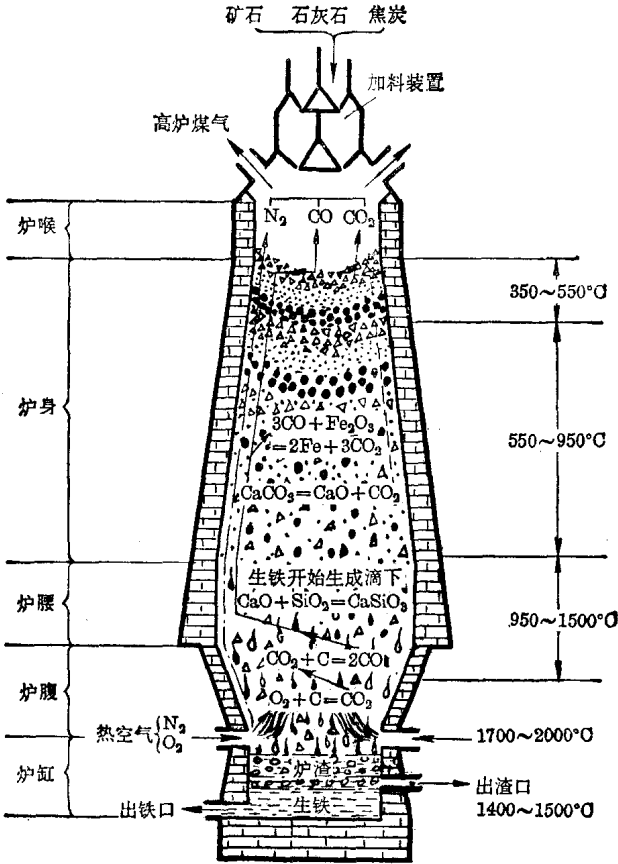
在高温下熔化的炉渣不溶于铁水,比铁水轻,浮在铁水上面而与铁水分开。

石灰石还能起脱硫作用。在冶炼过程中,焦炭和矿石中的硫,主要以FeS的形式存在,它能溶于生铁。当有足量的石灰存在时,它能和FeS反应生成不溶于生铁而能溶在渣中的CaS,并和CaSiO₃等一起形成炉渣而被除去。

三、生铁冶炼的主要设备——高炉及其生产过程

分析炼铁的矛盾可以看出,炼铁的适宜条件,除了对原料有一定要求外,在炼铁设备的构造和生产过程中要求反应必

须在高温下进行，有适当过量的 CO 还原剂和足够量的熔剂，并保证各种物料之间充分接触。人们在不断实践中，创造了高炉冶炼的方法，使复杂的炼铁过程得以实现。高炉的基本构造如图 13-1，其外景如图 13-2。



△ 焦炭、 · 石灰石、 ● 矿石、 滴 生铁、 滴 炉渣

图 13-1 高炉构造及炉内主要反应示意

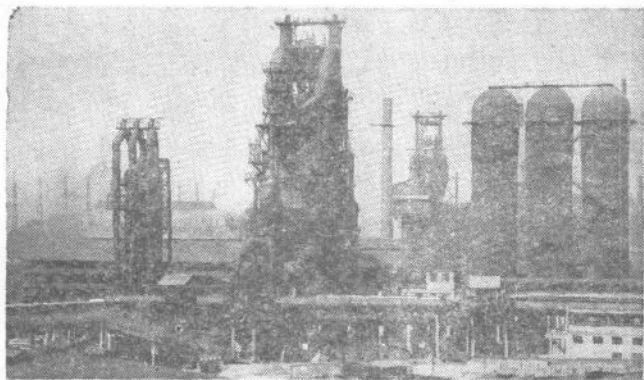


图 13-2 鞍钢高炉外景

高炉外壳用钢板制成，里面砌耐火砖，它的高度有几米到几十米，从上到下分成五个部分：炉喉、炉身、炉腰、炉腹和炉缸。它的进口有进料口和进风口；出口有出铁口、出渣口和高炉煤气出口。出铁口和出渣口都用耐火泥封住，需要出铁出渣时才打开。炉子的内型是上下小，中间大，这是为了适应炉料下降和炉气上升时，因化学反应和温度而引起的体积变化，使物料上下通畅及充分接触，以保证化学反应顺利进行。

炼铁时，每隔一定时间，铁矿石、焦炭和石灰石三种固态原料，按一定比例通过加料装置从炉顶进料口加入高炉内。经预热到 1000°C 左右的热空气，从下部进风口鼓入炉内。气体自下而上，炉料自上而下，形成对流，这样可使它们充分接触，有利于反应进行，而且可使炉料逐步预热，充分利用热能。

从风口鼓入的热空气，在靠近风口处与下降的焦炭燃烧生成 CO_2 ，并放出大量的热，使温度高达 1800°C 以上，二氧化碳在上升过程中被炽热的焦炭还原成 CO 。从炉顶加入的铁矿石，在下降过程中被炉气加热，其中固态氧化铁，从炉身上

部开始逐渐被 CO 气体还原,最后在炉身下部生成了固体海绵状铁。海绵状铁在下降过程中,温度不断提高,在炉身、炉腰处开始同碳、锰、硅、磷及硫等元素熔合而形成含碳 4% 左右的铁水,滴下后贮存于炉缸的底部。从炉顶加入的石灰石在下降过程中,被炉气加热而分解为 CO_2 和 CaO , CaO 与 SiO_2 等反应,在炉腰、炉腹处生成熔融的炉渣也滴入炉缸。炉渣浮在铁水上面,它既能与铁水分开,又能防止铁水同空气里的氧发生反应。

高炉生产是连续的,每隔 1~2 小时打开出渣口,出一次炉渣;每隔 2~3 小时打开出铁口,出一次铁水。铁水可以直接注入铁水包送去炼钢,也可以注入模子中浇成铁锭或铸件。一般作为炼钢用的生铁,叫做炼钢生铁;作为铸造成铸件用的生铁,叫做铸造生铁。前者主要含硅量较低,后者含硅量较高。炉渣的主要成分是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以及少量的 MnO 、 FeO 、 CaS 等,可以作为水泥、渣砖的原料和绝热、隔音、绝缘、防潮的材料。反应中剩下的 N_2 和产生的 CO 、 CO_2 等混合气体,称为高炉煤气,从煤气出口逸出。其中含有 CO 约 30% (体积),以及少量 H_2 和甲烷,是很好的燃料。经除尘清洗,除去固体杂质后,不仅可用作预热空气的燃料,而且还可供其他车间作为燃料。清除下来的固体杂质中,含铁约 30% 左右,经回收烧结后,可继续用来炼铁。

习 题

1. 炼铁的原料有哪些? 在炼铁过程中各起什么作用? 高炉炼铁的副产品有哪些?
2. 试用矛盾论分析高炉炼铁的基本原理,为什么生铁中含有较多的碳、硅、锰、磷、硫等元素? 造渣在炼铁过程中有何重要意义?

3. 简述高炉的基本构造, 写出各部分的主要化学反应。
4. 某高炉日产生铁 1000 吨, 问按理论计算, 每日需要含 60% 的赤铁矿若干吨(设生铁中含铁为 94%, 在冶炼过程中铁的损耗为 1%)。

第二节 钢 的 冶 炼

一、钢与生铁的区别

在工农业生产和日常生活中, 我们经常遇到很多钢铁的制品, 如铁锅、水泵泵壳、机床床身等, 都是由生铁铸造而成的; 而菜刀、拖拉机齿轮、长江大桥的桥梁等, 则是用不同品种的钢材制成。生铁质硬而脆, 不能锻造轧制, 不易焊接, 因此凡是需要承受冲击力的制品, 都不能用生铁来铸造。钢具有良好的机械性能, 强度大, 塑性、韧性和焊接性能好, 可以铸造、锻造、轧制和进行各种机械加工, 以制造形状复杂的钢材和制品, 所以钢的用途比生铁广泛得多。

生铁和钢都是以铁为其主要成分, 也都含有碳及其它一些元素, 但其性质上为什么会有这样大的差别呢? 这就需要我们注意决定事物质量的数量界限。而对生铁和钢来说, 尤其应该注意的是含碳量的界限, 一般生铁的含碳量都大于 2%, 钢的含碳量均小于 2% (至于农村中土法锻打出来的熟铁, 其实就是硫、磷含量较高而含碳量很低的钢), 这是划分生铁和钢的主要数量界限。至于其他元素的含量, 虽然有些不同, 不过他们对划分生铁和钢不起决定作用, 只使钢具有不同的特殊性能。但是应该指出, 硫、磷等有害杂质元素的含量在钢中必须比生铁低, 因含磷量高会造成钢“冷脆”, 含硫量高会造成钢“热脆”。

现将生铁和钢的化学成分列表 13-1。

表 13-1 生铁和钢的化学成分比较

品 种	成 分				
	C	Si	Mn	P	S
炼钢生铁(%)	3.5~4.5	0.6~1.6	0.2~0.8	0.1~0.4	0.03~0.07
普 碳 钢(%)	0.06~1.5	0.12~0.37	0.25~0.8	≤0.045	≤0.055

二、炼钢的原理

钢的种类很多，性能千差万别，炼钢的方法也多种多样，但炼钢的基本原理是相同的。根据钢和生铁成分的差异，炼钢的主要任务，就是按钢种的要求，用氧化剂把熔融生铁中的碳等元素进行氧化，使碳的含量降低到规定范围之内，硫、磷等有害杂质清除到规格以下，和调整钢水中硅、锰及其它合金元素的成分。炼钢和炼铁一样，主要进行的也是复杂的氧化还原反应。不过炼铁的主要矛盾在于把铁的氧化物还原为铁；而炼钢的主要矛盾则首先着眼于把生铁中的碳和杂质氧化，再进一步通过造渣手段去除之。

(一) 碳等元素的氧化

在熔化的铁水中含有各种元素，它们在氧化剂(常用的有氧气、铁矿石和氧化铁皮)的作用下，可分别进行氧化。在炼钢过程中，各元素被氧化的程序，决定于它们和氧的结合能力^①，以及它们在铁水中的含量。由于铁水中的铁含量大大超过其它元素，因此，虽然它与氧的结合力最小，但在氧化剂的作用下，还是铁首先被部分地氧化成氧化亚铁，如用氧气作氧化剂时，其反应如下：

① 各元素与氧结合能力的大小顺序是：<1440°C Al>Si>Mn>C>P>Fe，
>1550°C Al>C>Si>Mn>P>Fe。



生成的氧化亚铁部分地溶解于铁水中，由于硅、锰与氧的结合能力比铁大，于是硅、锰等就从氧化亚铁中夺取氧而被氧化，并放出大量的热，使炼钢炉内的温度升高。



当炉温达到 1550°C 时，碳与氧的结合能力增强而超过硅、锰，碳就被剧烈地氧化：



铁水中有一部分硅、锰、碳也可以被氧气直接氧化。

通过以上反应生成的 SiO_2 、 MnO 、 FeO 与加入的造渣材料互相作用成为炉渣浮在铁水上面。生成的 CO 又能部分地被氧化为 CO_2 ，大部分的 CO 气体随炉气排出。

磷的氧化则须在钢的液面与渣面的交界处进行，否则又会被还原为磷而回到钢液中。

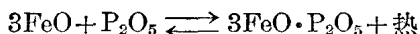


因此，磷被氧化的程度，不仅取决于它与氧的结合能力及其含量，还与是否有良好的炉渣存在有关。

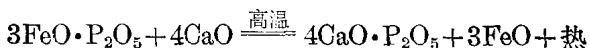
(二) 造渣与去除磷、硫

炼钢中 Si 、 Mn 等杂质元素就是通过氧化后再形成炉渣而除去的，至于 P 、 S 等杂质的去除，更需依靠造渣来完成。炼钢工人说得好：“炼钢就是炼渣”，这就说明了造好渣是炼好钢的关键。

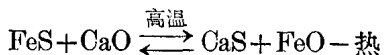
磷在钢、渣界面处进行氧化反应，生成的 P_2O_5 进入炉渣，并与渣中的 FeO 发生如下的反应：



这个反应是可逆的放热反应, 根据平衡移动原理, 炉渣中有足够数量的 FeO 和降低温度, 有利于磷的氧化和 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 的生成。而升高温度就会促使 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 分解, 使磷又回到钢液中去。一般在 1400°C 以下时, $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 才能稳定地存在, 所以在炼钢这样高的温度 ($1500 \sim 1600^\circ\text{C}$) 下, 必须加入一定数量的石灰与 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 作用, 生成更稳定的化合物 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, 使磷稳定在炉渣中而去除。



至于硫, 主要以 FeS 的形式存在, 它既能溶于钢水, 也能溶于炉渣。 FeS 首先扩散入渣中, 然后与 CaO 作用, 生成 CaS , 它易溶于渣而几乎不溶于钢水, 这样钢中 FeS 就能不断地向渣中扩散, 而达到去硫的目的。



这个反应是吸热的可逆反应, 可推知去硫的有利条件是: (1) 渣中要有一定数量的 CaO ; (2) 渣中 FeO 含量要低些; (3) 炉温要高些; (4) 降低渣中 CaS 的含量。

通过以上分析, 去除磷、硫都要求炉渣中有高的 CaO 含量, 而 CaO 含量过高会使渣的流动性变差, 影响钢、渣界面间去除磷、硫的反应, 因此炉渣中 CaO 含量也不宜过高。另一方面去磷与去硫, 对渣中 FeO 含量和炉温的要求是互相矛盾的。在实际生产中, 炼钢工人研究了这对矛盾的差异性, 根据炼钢时炉温的变化规律及炉渣的性质, 在转炉炼钢中创造了“吹炼前期低温去磷, 吹炼后期高温去硫”的经验; 在电炉炼钢中采用氧化性炉渣 (FeO 含量较高) 除磷, 还原性炉渣去硫。

炼钢工人在冶炼过程中, 为了要造好渣, 经常对炉渣进行

观察分析,并根据冶炼要求加入各种渣料(通常是石灰、氧化铁皮、萤石^①等)来调节炉渣的成分,对于P、S含量较高的原料,常采用多次造渣,多次出渣的方法,以保证炼钢过程的正常进行。

(三)脱氧合金化

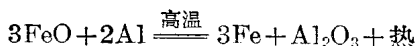
随着冶炼过程的进行,碳、磷、硫等元素的含量已达到钢种规定的要求。对钢水而言,以杂质元素氧化为主要矛盾的旧过程基本结束,氧的积极作用已经消失,而氧的存在对钢的消极作用已转化为影响钢质量的主要矛盾。在氧化后的钢水里还含有剩余的氧化亚铁,虽然含量不多,但却大大影响钢的质量。因为一方面在浇钢过程中随着钢水的冷却,FeO会与钢液中的碳发生反应,生成CO气体,使钢锭中产生大量不规则的气孔,降低钢的强度,甚至造成钢锭报废;另一方面含氧的钢加热时的塑性显著降低,因此必须加入还原剂,把钢中的氧去除,这个新过程就是脱氧。

脱氧的方法有沉淀脱氧、扩散脱氧与真空脱氧三种。在转炉和平炉炼钢中常采用沉淀脱氧,电炉炼钢中采用扩散脱氧。真空脱氧是先进的方法,它应用于生产尖端科学和工程技术中要求高的合金钢中。

沉淀脱氧就是用与氧结合能力比铁更强的脱氧元素直接加入钢液中,使钢液中的FeO被还原,生成的脱氧产物不溶于钢液而转至炉渣。常用的脱氧剂一般都采用便宜的,由Mn、Si等元素组成的合金(Mn-Fe, Si-Fe)以及金属铝等。



^① 萤石加入炉内,可使炉渣具有良好的流动性。



沉淀脱氧的特点是脱氧速度快，但还有少量的脱氧产物残留在钢中，成为钢的非金属夹杂物。

脱氧过程不仅脱除了溶解在钢液中的氧，而且也提高了钢液的温度。多余的 Si、Mn、Al 等合金元素则溶于钢水中，从而又调整了硅、锰、铝的含量，炼成了不同组分的钢种。在冶炼合金钢时，根据钢种的要求，还要加入其它合金元素（常用铁合金），这个过程就是合金化。当钢水的成分和温度都达到要求后，即可出钢。钢水可以浇成钢的铸件或钢锭，钢锭送到轧钢车间再轧制成各种钢材。

综上所述，由铁矿石——生铁——钢，经历了一系列复杂的氧化还原过程。从铁矿石还原，到杂质元素的氧化，以及最后 FeO 的还原，这种主要矛盾的转化所表现出来的还原——氧化——还原过程，决不是一个简单的重复，而是螺旋式的上升，每经过一次转化，就使得到的产物在质上比原来提高了一步，铁矿石就炼成了钢。这种还原——氧化——还原的否定之否定矛盾发展规律，正是对立统一这个宇宙根本规律的生动体现。

三、炼钢方法

炼钢方法有多种，其基本原理相同，不同的主要是采用的氧化剂和热量来源不一样，所用的设备和操作方法也有所差异。目前，炼钢方法主要有：转炉、电炉和平炉。

(一) 转炉

转炉炼钢法可分为很多种，目前我国普遍采用的是碱性侧吹转炉和纯氧顶吹转炉。碱性侧吹转炉用空气作氧化剂，利用碳等元素氧化时放出的热量作为热源，由于空气中含有

78% 的 N_2 ，它不但不参加化学反应，相反带走大量的热，且剩留在钢中使钢质变脆。纯氧顶吹转炉炼钢是目前世界上比较先进的技术。

氧气顶吹转炉的主要组成部分是可以转动的炉体和供氧的喷枪，如图 13-3 所示。炉体外壳用钢板制成，内衬耐火材料(我国生铁中含磷较高，一般采用碱性耐火材料)，喷枪由炉顶插入，在炉体内可以上下升降。

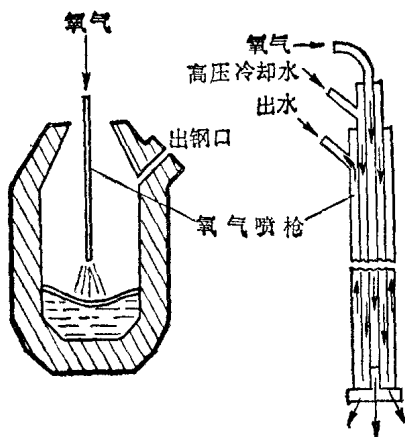


图 13-3 氧气顶吹转炉示意

冶炼时，堵住出钢口，把转炉转到装料位置，如图 13-4 所示。从炉口装入约

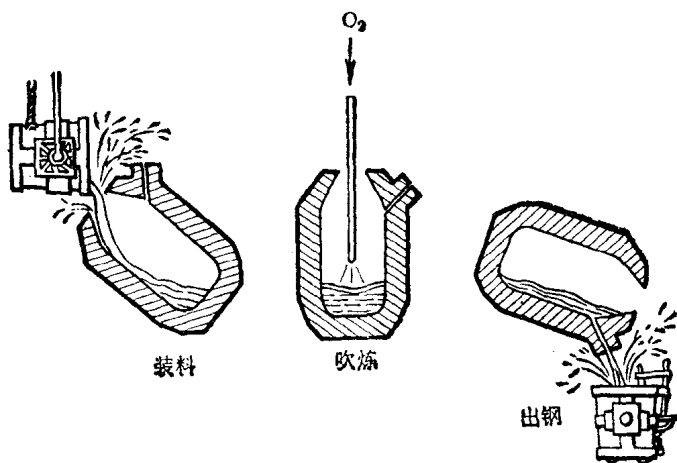


图 13-4 氧气顶吹转炉炼钢示意

1300°C 的铁水和一部分废钢。然后将转炉摇到吹炼位置,向炉内加入造渣材料(石灰、萤石和作为冷却剂的废钢、铁皮等),降下喷枪,使其离铁水液面有一定距离,接着通入纯氧,进行吹炼。这时在炉内便发生了一系列的变化,部分铁和铁水中的硅、锰、碳、磷等元素先后被迅速氧化,从炉口喷出浓烟与明亮的火焰,反应放出的热使废钢、石灰等熔化,并形成炉渣。在吹炼过程中,为创造脱磷、硫的良好条件,根据炉内的具体情况,还应分批补加造渣材料和分批出渣。当炉内钢液成分和温度(约 1650°C)都符合要求时,即停止吹炼,提升喷枪,打开出钢口,将钢水注入钢水包中,同时加入脱氧剂进行脱氧和调节成分。全部吹炼时间仅约 13~23 分钟。

在吹炼过程中,产生大量棕色烟气从炉口逸出,它的主要成分是氧化铁尘粒和高浓度的 CO 气体。通过回收设备,烟气带出的热可副产水蒸气,氧化铁尘粒又能用来炼钢,CO 可作化工原料或燃料。此外,炼钢的炉渣,常用以生产磷肥和钢渣水泥等。

氧气顶吹转炉炼钢法具有冶炼速度快,品种较多、质量较好、消耗少、成本低、投资少、基建快、原料适应性也较好等优点,因此,大、中、小型氧气顶吹转炉被迅速发展。目前,又正在进行氧气底吹及氧气侧吹转炉等炼钢的试验和生产。氧气转炉在冶炼过程中都是氧化性气氛,去硫效率差,昂贵的合金元素也易被氧化而损耗,因而所炼钢种和质量就受到一定的限制。

(二) 电炉

电炉能冶炼一些具有特殊要求的钢种,如不锈钢、高速工具钢、尖端科学用的高级合金钢等。它是利用电能作热源来进行冶炼的。电炉种类很多,应用最广的是电弧炉,如图 13-5

所示。炉壳由钢板制成，内衬碱性耐火材料，炉盖上有三个电极孔，插入上下可以移动的石墨电极。通电后，电极与炉料之间形成电弧而产生高温，使炉料熔化并进行冶炼。

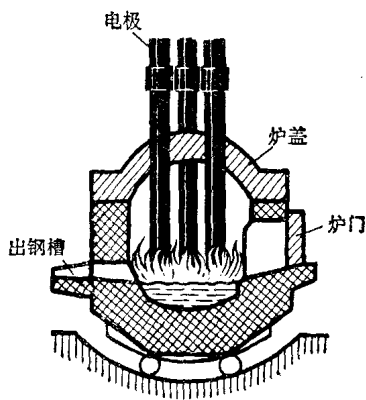
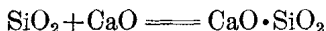
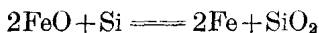


图 13-5 电弧炉示意

电炉炼钢采用外加热源，原料除铁水外，也可用生铁、废钢，氧化剂可以是铁矿石、氧化铁皮和氧气。冶炼时，将原料、氧化剂和熔剂加入炉内，利用电能使其熔化，硅、锰、碳、磷等元素被氧化，

形成具有一定 CaO 含量的氧化性炉渣，当碳、磷含量和温度达到规定要求，即可升起电极，将全部含磷较高的氧化性炉渣从炉门扒净，而进入脱氧合金化阶段。

电炉与转炉、平炉不同，在冶炼后期有一个还原期，表现在脱氧、去硫、合金化上有所差别。当氧化性炉渣排去后，即从炉门加入石灰、萤石，待熔化后，再在其上面加入焦炭粉、硅铁粉或电石等还原剂，造成还原性炉渣。此时炉渣中发生了如下的反应：



这样，使炉渣中 FeO 含量降低，钢水中 FeO 向渣中扩散而达到脱氧目的，这种脱氧法就称为扩散脱氧。由于钢水中只存在氧的扩散，不存在脱氧反应，在钢中不易留下脱氧产物，钢的质量也就提高。

由于渣中 FeO 含量很低，对脱硫反应极为有利，钢中含硫量可降低到 0.03% 以下，这是电炉炼钢的一个突出特点。

在还原性炉渣下，又可在炉内加入一些较易氧化的合金元素，如铬、钛等；同时炉温又高，可以熔炼难熔的合金元素，如钨、钼等，这就是电炉钢品种多的原因。

电炉钢在质量和品种方面都优于其他方法得到的钢，是我国合金钢生产的主要力量。电炉钢既可连续生产，也可间歇生产，操作又易于控制，在水力发电的农村，因地制宜采用电炉炼钢是比较合适的。但它存在的主要缺点是生产率较低，耗电量大，成本高，因此在一定程度上限制了它的发展。

(三) 平炉

平炉炼钢是利用空气中氧和铁矿石作为氧化剂，依靠煤气或重油的燃烧作为外加热源的炼钢方法。它的优点是原料适应性广、容量大、品种多、操作容易控制、钢的损失小。因此在五十年代以前，这种方法成为炼钢工业的主流，平炉钢约占世界钢产量的 $80\sim 90\%$ 。平炉炼钢的最主要缺点是炉子构造复杂，冶炼时间长，对于迫切需要大量的钢是很不适应的。自从氧气转炉出现后，一些资本主义国家认为平炉的潜力已挖尽，不能为他们获得高额利润，刮起了一股淘汰风，平炉钢在总产量中所占的比重逐年下降。我国广大钢铁工人，坚决贯彻“鞍钢宪法”，遵循对立统一的规律，充分发挥平炉生产潜力，经过反复实践，成功地改进了平炉的炉体结构和采用了吹氧炼钢的新工艺，使冶炼时间大大缩短，生产能力提高 150% ，现有平炉获得了新生，为社会主义建设作出了新的贡献。

习 题

1. 生铁和钢在化学成分和性能上有何不同？

2. 为什么“炼钢就是炼渣”，去除磷、硫的条件是什么？简述在转炉和电炉炼钢操作中如何控制磷、硫杂质的去除？

3. 在炼钢开始和熔炼完毕时，都具有下列反应：



它们对炼钢的作用有何不同？试用矛盾的转化说明之。

4. 炼钢方法有那几种？试列表比较各种方法的原料、氧化剂、反应时热源、产品等方面有何不同？

第三节 钢铁的分类、性能及用途

在毛主席关于“农业的根本出路在于机械化”的光辉指示指引下，我国的农机事业得到了迅速的发展，广大知识青年接触农业机械的机会日益增多，在制造和修配农机的过程中，如何正确地选择和合理地使用钢铁材料是很重要的。为此，我们必须对我国钢铁的分类、性能及用途有一些基本的认识。

一、钢的分类、性能和用途

(一) 钢的分类

钢的分类方法很多，对我们来说重要的还是从化学成分和用途上来了解。

1. 碳素钢和合金钢(按化学成分分类)

(1) 碳素钢：其主要成分是铁和碳，此外，还含有少量的硅、锰、磷、硫等杂质元素。

碳是决定钢的组织 and 性能的最主要的元素，随着钢中含碳量的增加，强度和硬度不断提高，但塑性、韧性、导热性、焊接性不断降低。当含碳量大于 0.8% 时，随着含碳量的增加，硬度虽然继续增加，但强度降低，所以含碳量超过 1.4% 的

钢，一般很少使用。根据含碳量的不同，又把碳素钢分为：

低碳钢——含碳量 $< 0.25\%$ ，如镰刀的刀身，各种型钢；

中碳钢——含碳量在 $0.25 \sim 0.60\%$ ，如拖拉机上的曲轴、齿轮；

高碳钢——含碳量 $> 0.60\%$ ，如镰刀的刃口、工具钢、弹簧；

另外，还有一种工业纯铁，其中含碳量极低，一般在 0.06% 以下。

磷、硫是钢中有害杂质，会使钢的塑性和韧性降低。磷在钢中主要以 Fe_3P 形式存在， Fe_3P 很硬，使钢在常温下加工就会发生断裂，造成钢的“冷脆”。硫在钢中以 FeS 形式存在， FeS 与 Fe 形成低熔点（熔点 $985^\circ C$ ）晶体，在 $1000^\circ C$ 以上热轧时，它会熔化而使钢材断裂，造成钢的“热脆”。所以在一般钢材中磷、硫含量越低，钢的性能越好。根据含磷、硫杂质的多少，钢又可按质量的不同分为：

普通钢——含磷量 $\leq 0.045\%$ ，含硫量 $\leq 0.055\%$ ，主要用于要求不高的另件和结构材料。

优质钢——含磷、硫量 $\leq 0.04\%$ ，大量用于机械零件和工具方面。

高级优质钢——含磷、硫量 $\leq 0.03\%$ ，用作重要的零件和工具。

一般说，磷、硫在钢中是有害杂质，但也有好的一面。当钢中磷、硫含量分别在 $0.06 \sim 0.15\%$ 、 $0.08 \sim 0.3\%$ 时，可改善钢的切削加工性能，磷还能改善钢水的流动性，便于浇铸复杂形状的铸件。

碳素钢由于冶炼工艺简单，便于加工生产，价格低廉，并有一定的机械性能，因此它在工农业生产中能获得广泛的应

用。但碳素钢的主要缺点是强度低,所做的机械零件笨重、粗大,耐磨与耐腐蚀性能也差。

(2) 合金钢:在碳素钢中有目的地、适量地加入一种或几种合金元素,使钢材的组织结构发生了变化,从而获得具有各种不同特殊性能的合金钢。如强度、硬度高,塑性、韧性好,耐磨、耐腐蚀以及其他许多的优良性能。经常加入钢中的合金元素有:硅、锰、铬、镍、钨、钼、钒、钛、钴、铝、铜、铌、硼、稀土等。

根据钢中合金元素含量的不同,合金钢可分为:

低合金钢——各合金元素总含量 $< 3.5\%$;

中合金钢——各合金元素总含量在 $3.5\sim 10\%$;

高合金钢——各合金元素总含量 $> 10\%$;

此外,根据钢中所含主要合金元素的种类,合金钢又可分为锰钢、铬钢、铬钼钢、硅锰钢和锰钒硼钢等等。

在国外大多数的合金钢都含有铬、镍元素。我国根据资源的具体情况,逐步地发展了自己的合金钢系统,一些无铬、无镍或少铬、少镍的合金钢不断试制成功和投入生产,尤其是立足于我国的富有资源,如硅、锰、钨、钼、钒、钛、硼、铌、稀土等元素的低合金钢的品种有了巨大的发展,目前合金钢的使用范围已遍及国民经济各主要部门。

2. 结构钢、工具钢、特殊钢(按用途分类)

(1) 结构钢:用以制造各种建筑结构和机械零件。要求具有强度高,塑性、韧性好等优异的综合机械性能。这类钢的含碳量一般均 $< 0.7\%$ 。

(2) 工具钢:用以制造各种加工工具,如切削刀具、量具等。要求具有高强度、高热硬度、耐磨性、还要有足够的韧性。这类钢的含碳量一般均 $> 0.7\%$ 。

(3) 特殊钢: 要求具有特殊的物理、化学和机械性能。如不锈钢、耐热钢、磁钢等。

(二) 各种合金元素对钢性能的影响

合金元素在钢中的作用是很复杂的, 尤其是对于各种元素在钢中的综合作用和制约关系还认识不足。在这里只简单介绍一下各种常用元素对钢性能的影响。

1. 硅

硅在碳素钢中, 一般含量较低。当含量超过 0.4% 时, 硅就当作合金元素看待, 这种钢就称为硅钢。随着含硅量的增加, 钢的强度、硬度、弹性都升高, 而塑性、韧性和焊接性都下降, 当硅含量在 1~5% 时, 具有良好的电磁性, 常用作硅钢片材料。硅还能提高钢的抗腐蚀能力和抗氧化能力。

2. 锰

锰在碳素钢中含量较低。当大于 0.8% 时, 才可算作锰合金钢。它具有较高的强度、硬度、弹性和耐磨性, 但塑性和焊接性有所降低。当含锰量 $>1\%$ 时, 可作弹簧钢使用。含锰 $>10\%$ 的高锰钢是很好的耐磨材料, 如拖拉机的履带、破碎机的耐磨部分都用它来制造。锰还能与钢中的硫形成熔点较高的 MnS , 降低硫对钢的“热脆”作用。

3. 铬

铬可使钢的强度、硬度增加, 且不降低钢的塑性和韧性。铬还能提高钢的抗腐蚀性、耐磨性和热处理的淬透性能。如用于制造机器的轴、滚珠、化工设备等。

4. 镍

镍既能提高钢的强度, 又能提高钢的塑性和韧性。镍和其他元素组合, 还能提高钢的抗腐蚀性、耐热性、热处理的淬透性和改善钢的热膨胀性能。镍、铬合金钢是具有优良性能

的不锈钢。

5. 钨

钨对提高钢的强度有显著的效果，特别是提高钢在高温下的强度与硬度，称之“热硬性”。在金属切削工具和国防工业上具有很重要的地位。如白钢车刀(即锋钢)就是由钨、铬、钒的合金钢制成。

6. 钼

钼能提高钢的强度而不降低其塑性和韧性。它的特点和钨相似，能提高钢在高温和中温下的强度。钼还具有良好的淬透性和提高钢的抗腐蚀能力。铬钼钢在很多情况下可以代替较贵重的铬镍钢来制造各种重要的机件。

7. 钒

钒是钢的一种脱氧剂，加入少量的钒就能炼得致密而没有气泡的钢，可提高钢的高温强度、硬度和淬透性而不影响其塑性。如我国推广使用的新钢种 42MnVB^① 可用来代替 40Cr 钢。

8. 钛

钛是强脱氧剂，在钢中加入少量钛，就能使钢的内部组织致密，能提高钢的强度和硬度，具有很好的耐腐蚀性。在机械制造中广泛用低碳合金钢 18CrMnTi 来制造各种齿轮和代替贵重的低碳铬钢。

9. 硼

在一般钢中加入微量硼($<0.01\%$)，就能使钢的淬透性显著增强，它还能提高钢在高温下的强度。耐热钢中含硼量约在 $0.03\sim 0.15\%$ ，某些原子能工业用钢中的含硼量可高达

① “42MnVB”表示钢中含碳量在 0.42% 左右，含锰量 $>0.8\%$ ， $<1.5\%$ ，含钒硼少量的合金钢。

表 13-2 钢的分类、主要性能和用途

碳素钢	碳素结构钢	普通碳素钢	甲类钢——只保证机械性能,一般用于不重要的机械零件和建筑材料。如螺丝、销子和工字钢等 乙类钢——只保证化学成分,用时常经热处理。如薄铁皮,一般用轴、犁等 特类钢——性能和成分都保证,可做较重要的机械零件,也可代替部分优质结构钢
		优质碳素钢	杂质含量较少,成分控制较严格,用途广泛。其中低碳钢,塑性、韧性好,可用于受力不大及表面化学热处理的零件。中碳钢综合机械性能好,经热处理后,可用于受力较大的各类轴、齿轮。高碳钢经热处理后,可做强度高、弹性好的各种结构零件
合金钢	碳素工具钢	易切削钢	含 Mn、P、S 较高,易切削加工,一般用于机械性能要求不高,而表面光洁度高的零件,如螺母、螺丝等
		优质碳素工具	含碳量 $> 0.7\%$,性能坚硬、耐磨,但热硬性低。用于手工工具和各种低速切削工具,如凿子、锯条等。一般要求的量具和小型模具等
	合金结构钢	与优质碳素工具钢不同,主要含硫、磷更少,一般 $< 0.03\%$,有时甚至在 0.02% 以下	
	合金结构钢	含一定量合金元素,具有优异的综合性能,用于各种要求高的机械零件。如拖拉机的主要齿轮和轴	
	合金结构钢	一般在中碳或高碳钢中加入 Si、Mn、W、Al 等合金元素而制成具有高弹性、高疲劳强度、足够韧性和塑性的弹簧钢。如拖拉机的气门弹簧	
合金工具钢	合金工具钢	在高碳钢中加入 Cr、Mn、Si 等元素制成,具有高强度、耐磨性、好的淬透性	
	合金工具钢	含一定量的 Cr、Mn、V、Si、W 等元素。具有高强度、高硬度、耐磨性和较好的韧性,热处理变形小,适用于制造各种性能要求较高、尺寸较大的刀具、量具和模具	
	高速工具钢	含较高量的 W、Cr、V、Mo 等元素,具有高强度、高热硬性、高耐磨性和足够的韧性,适用于制造各种高速切削和切削高硬度金属的刀具,如白钢刀	
特殊钢	特殊钢	具有特殊物理、化学性能的合金钢,主要用于特殊条件下工作的零件,如化工容器、易腐蚀介质中的工作零件,高温下发动机零件	

2~4%。

10. 稀土

稀土元素在钢中的数量虽然很小，在普通低合金钢中一般 $\leq 0.2\%$ ，但却对改善钢的性能起了很大的作用。它能提高钢的韧性和塑性，特别是低温韧性，并能减弱钢中许多有害杂质的影响。稀土还有很多作用，今后还待进一步研究。

11. 氮

长期以来，一直认为氮是有害杂质，它能降低钢的塑性、韧性和焊接性。近年来，实践证明当钢中存在 Al、V、Ti、Nb 等元素时，形成的氮化物，可以提高钢的机械性能。在镍铬钢中加入少量氮，可代替相当部分的镍，所以氮在合金钢中已作为合金元素使用。

各合金元素对合金钢的强度、硬度、塑性、韧性、可焊性等几个主要性能的影响是不同的，有时甚至是相反的。因此，必须同时考虑各元素在这方面的影响以及各种元素同时存在的综合作用。

关于钢的分类、性能和用途可简单归纳如表 13-2。

二、铸铁的分类、性能、用途

我们已经知道，生铁的性能较脆，不能承受各种形式的压力加工，而只能通过铸造方法来制成零件，这种零件的材料，就称它为“铸铁”。铸铁与钢相比，它的机械性能较差，但也具有制造成本低，良好的铸造性能（熔点低、流动性好、冷却凝固时收缩量小）和切削加工性能，优良的抗磨性和消震性等优点。因此它在工农业生产上应用范围虽不及钢广泛，用量还是很大，按重量百分数计，农业机械中约占 40~60%，汽车及拖拉机中约占 50~70%，机床制造中约占 60~90%。

根据铸铁中碳存在的形态不同,可分为白口铸铁、灰口铸铁、可锻铸铁、球墨铸铁等。

(一)白口铸铁

当铁水中含硅量较低,且很快冷却凝固时,则铸铁中的碳几乎均以硬而脆的 Fe_3C 状态存在,使组织的断面具有白色光泽,故称白口铁。它的性能硬而脆,不易进行机械加工,一般只用来制造耐磨而冲击载荷较小的零件(如犁镜)和可锻铸铁的材料。

(二)灰口铸铁

当铁水中含硅量较多,并慢慢冷却时,碳化铁便分解成石

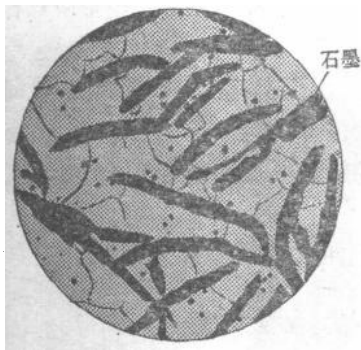


图 13-6 灰口铸铁的金相显微组织

墨和铁,则铸铁中的碳即以片状石墨状态存在,使断面呈灰色,故称灰口铁。如图 13-6。它比白口铁好,由于石墨软且有润滑作用,使铸铁具有良好的切削性能和较好的耐磨性;石墨又能迅速地吸收机械的震动,故又具有较好的消震性;此外灰口铸

铁还具有良好的铸造性能,较高的抗压强度和成本低等优点。但灰口铁中又由于石墨片的存在,割断了金属基体间的联系和造成尖口应力集中的影响,使铸铁的抗拉强度和韧性降低,不能进行锻压等压力加工。灰口铸铁被广泛地用于制造强度要求不高而受压较大的机械零件,如农村中轧米机的机座、机床床身、拖拉机气缸体、齿轮箱等。

(三)可锻铸铁(俗称马铁)

可锻铸铁就是将一定成分的白口铸铁进行高温石墨化退火，即加热到高温，保持一定时间，然后慢慢冷却，使白口铸铁中的 Fe_3C 分解而转化成团絮状石墨。它与片状石墨相比，缩小了碳和金属基体的接触面积，减少了石墨对基体的割裂和应力集中的作用。所以可锻铸铁比灰口铸铁具有较高的强度和较好的塑性、韧性。但是可锻铸铁并不可锻，一般用以制造承受冲击、振动的零件，特别是壁薄和尺寸不大而形状复杂的零件，如拖拉机和农机等行走机械上应用较多，管子接头、机床手柄等都可用可锻铸铁制成。

可锻铸铁在性能上虽较上述两种铸铁为好，但由于石墨化退火时间长，成本高，故目前逐渐被工艺简单、成本较低的球墨铸铁所代替。

(四)球墨铸铁

球墨铸铁就是在一定成分的铁水中加入少量的球化剂（稀土-镁合金），以及促进石墨化的孕育剂（硅铁），使铸铁中的石墨呈球状分布于基体组织中，这样石墨对基体的割裂作用和应力集中的影响更小，使铸铁具有更高的强度和一定的塑性与韧性。

球墨铸铁可以象钢一样，通过各种热处理方法使其机械性能进一步得到改善和提高，以致在某些性能方面还会超过碳素钢，同时成本也较低。因此，目前球墨铸铁不仅可以制造一般的机械零件，还可以制造耐磨损，受较大载荷，受冲击的一些重要零件，如柴油机的曲轴、齿轮、活塞以及水泵轴等。我国于50年代把球墨铸铁创制成功，这为实现“以铁代钢”、“以铸代锻”奠定了坚实的基础。

此外，为了使铸铁具有某些特殊的性能，如耐热性、耐磨性、耐酸性等，在铸铁熔炼时还特意加入一些合金元素（如

Cu、W、Mo、Cr、Ti、Al、B 以及 $Si > 2\%$ 、 $Mn > 4\%$) 而制得合金铸铁。合金元素加到铸铁中去, 不仅使石墨片变得细小均匀, 同时使金属基体的结构变得更加细密, 使铸铁性能大大提高。如拖拉机气环、油环目前大都采用合金铸铁制成。

习 题

1. 碳和各种合金元素对钢的性能有何影响?
2. 根据钢中碳、磷、硫和合金元素含量的不同, 可把钢分成哪几类? 按用途又可分为哪几类?
3. 铸铁可分为哪几种? 它们在性能、用途上有何不同? 为什么?

第四节 钢的热处理

通过前面的学习, 知道了钢的性能和它的化学成分有着密切的关系。此外, 我们还发现用同样两块含碳量 0.8% 的钢, 都加热到 770°C , 一块在炉内缓慢冷却, 另一块在水中迅速冷却, 最后试验它们的硬度和强度, 后者要比前者高三倍。这是什么道理呢?

唯物辩证法认为“外因是变化的条件, 内因是变化的根据, 外因通过内因而起作用”。由于不同的加热和冷却方式, 使钢材内部的组织结构发生了各种变化, 从而钢材的性能也随之发生变化。这种利用钢在固态下以不同方式进行加热、保温和冷却来改变钢的内部组织, 从而达到改善钢性能的加工方法叫做钢的热处理。热处理和其它热加工方法不同, 它不改变制品的外形和大小。

钢经过热处理后, 可以改善钢件的各种性能, 以及延长其使用寿命, 或在相同负荷下, 减少它的体积和重量, 从质与量

两方面节约了大量钢材。在机械加工过程中，热处理也是一个重要的工序，例如当制造机器零件时，为了便于机械加工，要求钢的硬度较低，制成零件后又要求坚硬耐磨，这些性能都需要通过热处理来达到。因此钢的热处理是工业生产中不可缺少的重要环节。

在热处理操作中，根据不同的加热和冷却方式，一般可分为退火、正火、淬火、回火以及表面化学热处理等。

一、退火和正火

为了便于理解这些热处理的操作，让我们做两个简单的实验：取两枚缝被钢针（或报废的自行车钢丝），用钳子夹住，先后放在煤炉的火焰上烧至红热，并保持1~2分钟，然后将第一枚钢针埋入热到一定温度的砂堆里，让它慢慢冷却，把第二枚放在空气里冷却，再用同样的弯曲方法来试验它们的性能。结果发现两枚钢针的硬度都比原来降低，而且第一枚比第二枚降得更甚。我们把对第一枚钢针的操作方法叫做退火，第二枚的操作方法叫做正火。

工业上的退火和正火都是将钢件加热到一定温度（如碳钢一般在750~900°C的范围内，具体的温度根据不同的钢号来选定），并在这温度下保温一段时间（时间的长短与钢号、钢件、形状、尺寸等因素有关），然后以不同的速度冷却。退火时可以让钢件和炉子一起慢慢冷却下来，在农村中通常将锻打的小农具埋入热的灰堆里慢慢冷却；而正火则是放在空气中较快冷却的。由于冷却速度不同，同样钢件经正火后所得到钢的晶体组织比较细密，钢的强度和硬度就比退火为高。

退火的目的，主要用来消除前一道工序（如铸、锻、轧等）所产生的内应力；降低中碳、高碳及其他合金钢的硬度，以利

于切削加工; 或为淬火作好准备, 以防变形开裂。正火的目的和退火相似, 但由于它在空气中冷却, 因此具有生产周期短, 设备利用率高, 成本较低, 钢的强度和硬度比退火高等特点。正火一般用于: 低碳钢的工件, 通过正火后, 可稍提高其强度和硬度, 略降低其韧性, 从而改善切削加工性能, 防止“粘刀”现象的发生; 含碳量在 0.25~0.5% 的中碳钢, 若不影响以后的切削加工, 可以用正火代替退火; 对于不太重要的中碳钢零件, 可以用正火来代替淬火和高温回火的调质处理, 也可获得一定的强度和硬度; 此外, 也用于消除高碳钢中的网状渗碳体组织, 为淬火作准备。

二、淬火和回火

让我们再取两枚钢针进行实验: 将它们放在煤炉的火焰上烧至红热, 保温 1~2 分钟, 然后一起迅速投入水中, 使它们急速冷却。先取一枚钢针进行弯曲试验, 我们可以发现它的硬度比原来的增高, 但很容易折断, 我们把这种操作方法叫做淬火。

工业上的淬火是将钢件加热到一定温度(不同的钢号, 采取的具体温度不同, 一般都在 750°C 以上), 并保温一段时间, 然后放到水、盐水或油等淬火剂中进行急速冷却, 这和退火、正火截然不同。水和盐水是最便宜而冷却能力很强的冷却剂, 油的冷却能力较低, 但不易使钢件产生裂纹。一般碳素钢的淬火, 大多在水中进行; 合金钢容易淬硬, 且导热性差, 较易开裂, 所以通常在油中进行。如用于镰刀的 60 钢放在水中冷却, 而拖拉机进气门的 40Cr 放在油中冷却。

经淬火处理的钢件, 组织结构发生了与退火和正火不同的变化, 虽提高了强度、硬度和耐磨性, 但产生了内应力,

降低了冲击韧性。因此，淬火后的钢件还必须进行回火处理。

我们再把另一枚经过淬火后的钢针放在火焰上微热（不要烧红）片刻，然后放在空气中冷却，再进行弯曲试验，这时钢针不易折断，韧性提高了，我们把这种操作称为回火。

工业上的回火处理是将淬火后的钢件重新加热到比较低的温度（一般为 $150\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，具体温度是根据各种钢件在使用过程中的不同性能要求来确定，若需保持高硬度，如工具钢则采用低温回火；要获得较高的强度和韧性的钢件，如主轴则采用高温回火），并保持一段时间，然后取出钢件，以一定的方式冷却下来（如碳素钢的回火大多采用空冷，合金钢采用油冷）。

经过回火处理的钢件，消除了内应力，降低了脆性，提高了钢的塑性和冲击韧性，但硬度一般都低于淬火钢。

淬火和回火往往是作为最后热处理的工序，它最终决定钢件的组织结构和性能。经过淬火和回火处理后的钢，提高了半成品和成品的强度、硬度、耐磨性或韧性等，使钢件具有优良的性能，延长了使用寿命。

如某农具厂镰刀的热处理加工过程大致如下：

60 钢作内芯 }
20 钢作本体 } → 落料 → 锻打 → 正火 (用电炉加热到 800°C ，保温半小时，然后空冷到室温，目的是消除内应力，增加柔软性) → 加工成型 → 淬火 (用熔融盐浴加热到 $790\sim 810^{\circ}\text{C}$ ，保温 105 秒，然后用 60°C 水冷却，目的是使镰刀刃口钢获得一定硬度) → 回火 (用油加热到 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，保温 20~25 分钟，然后空冷，目的是消除应力，增加韧性) → 碱洗除油 → 整型 → 磨口 → 成品检验及涂防锈剂 → 出厂。

三、表面化学热处理

有很多零件，要求表面具有特殊的机械性能或物理化学性能，如硬度、耐磨性、耐热性、耐腐蚀性等，而中心部分仍保持原来的特性。若仅在钢件表面进行淬火等处理是很难、甚至根本不能达到的，这就需要采用表面化学处理，即将其它元素渗入到钢件的表面，使表面层的化学成分和组织发生变化，从而满足对上述特殊性能的要求。常见的表面化学热处理种类可参见表 13-3。

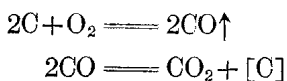
表 13-3 钢的表面化学热处理种类

种 类	渗入元素	表 面 层 特 性
渗 碳	碳	提高表面硬度、耐磨性
渗 氮	氮	提高表面硬度、耐磨性、耐腐蚀性
氰 化	碳、氮	提高表面硬度、耐磨性、耐腐蚀性
渗 铝	铝	提高表面耐热性
渗 铬	铬	提高表面硬度、耐磨性、耐热性、耐腐蚀性

渗碳法是目前工业上最普遍采用的化学热处理方法，它就是把低碳钢（含碳量 0.1~0.25%）和低碳合金钢的钢件加热到高温（一般在 900°C 以上），让碳元素渗入到钢件的表面，使表面层成为含碳量 >0.8% 的高碳钢，从而提高钢表面的硬度和耐磨性，而中心部分仍保持高韧性和高塑性。

根据渗碳剂的不同，渗碳法分固体、液体、气体三种。目前多数采用气体渗碳，固体渗碳较简单，农村中应用还较多。固体渗碳剂通常由木炭与 5~10% 的碳酸盐所组成的混合物。渗碳时将钢件埋入装满固体渗碳剂的箱中，密封后，一起

放到炉内加热，如图 13-7。在高温下，木炭和箱内的空气相互作用生成 CO，CO 与红热的钢件表面接触，便分解生成活性的碳原子而渗入钢件的表面层，其化学反应式如下：



碳原子不仅能渗入钢件表面，而且在加热条件下还能向工件内部扩散，渗碳时间越长，渗碳层越深。

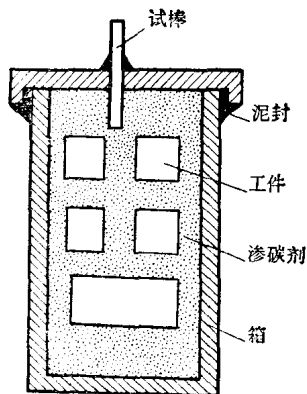


图 13-7 固体渗碳示意

从渗碳层形成过程，说明了渗碳包括活性碳原子的形成，活性碳原子被工件表面吸收和向内部扩散三个过程。这不仅是固体渗碳的规律，而且也是其他化学热处理的一般规律。

在渗碳剂中加入碳酸盐的目的，主要是起催化作用。因为碳酸盐在高温下会分解出 CO₂，CO₂ 与木炭作用能生成更多的 CO，从而保证了有足够数量的活性碳原子，不断地渗入钢件表面，加速了渗碳作用。

钢件经渗碳后，仅改变了表面层的含碳量，还必须进行淬火和回火等热处理来改变钢件的组织结构，这样才能得到表面具有高的硬度和耐磨性，而中心保持高韧性的零件。

上面介绍了钢的几种主要热处理方法，使我们知道，钢的性能决定于钢的内部组织。钢的内部组织不仅决定于钢的化学成分，还取决于钢件的热处理过程。如果热处理不当，即使我们有了好的钢材，制品的性能未必很好，甚至会使坚韧的材料变得象玻璃一样脆断，不锈钢也会生锈；相反，如果钢材质

量不太好,但充分发挥了人的主观能动性,采取了合理的热处理,也能使制品达到所需的性能,充分发挥钢材的潜在力量。

热处理技术是我国劳动人民在长期的生产实践中积累起来的丰富经验,经过总结和提高后形成的,又在生产实践中得到不断发展。在二千多年前的我国春秋战国时代,劳动人民已经能创造出很好的刀剑兵器,早就掌握了淬火技术,对科学的发展作出了重大的贡献。目前我国已经拥有世界上先进的技术和机械化、自动化的热处理设备,它为我国工农业机械制造和国防建设方面的发展,发挥了很大的作用。展望未来,在党的领导下,中国人民必将对热处理的发展作出更大的贡献。

习 题

1. 什么叫做钢的热处理?
2. 正火和退火的操作有何不同? 在改变钢的性能上有何不同? 各用在什么场合?
3. 淬火和回火操作有何不同? 它们为什么是互相联系的?
4. 常见的钢的表面化学热处理有哪些? 各具有哪些表面特性? 固体渗碳的原理是什么?

第五节 钢铁的腐蚀和防腐

我们常常发现锄头、镰刀、菜刀等,因不注意保养而生锈;枪枝、机器、轮船、化工设备常因接触大气中的氧气、水蒸气、海水、酸、碱、盐类物质而发生腐蚀损坏。全世界每年由于腐蚀而不能使用的钢铁制品是相当可观的。至于因设备腐蚀损坏,而引起停工减产、产品质量下降、污染环境、危害人体健

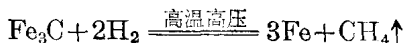
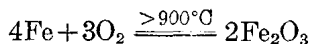
康,甚至造成严重事故的损失,是无法估计的。为了保障劳动人民的健康和安全,认真“执行厉行节约、反对浪费,这样一个勤俭建国的方针”,我们必须十分重视钢铁的防腐工作。为此,首先应对钢铁腐蚀的原理有一个基本的了解。

一、腐蚀的原理

钢铁所以容易腐蚀是由其内部结构决定的,铁的化学性质较活泼,易与水、氧、氯、二氧化硫及酸等介质发生作用。不过,外界介质不同,钢铁腐蚀的快慢程度也不一样。然而,尽管外界介质有千差万别,但它们与钢铁(包括其他金属)相接触而引起的腐蚀,却总可分为两大类:即化学腐蚀和电化学腐蚀。

(一)化学腐蚀

钢铁等金属与其周围的气态或液态介质(一般是非电解质),直接进行化学反应而引起的腐蚀,叫做化学腐蚀。化学腐蚀在常温时进行得比较慢,但在高温时就 very 显著。例如:轧钢、打铁时钢铁表面常被空气中氧气氧化而生成一层疏松的氧化铁皮;在高温高压下,氢气也能腐蚀钢铁,氢与碳钢中的 Fe_3C 反应生成一种甲烷(CH_4)气体,使碳钢组织变松,强度降低。

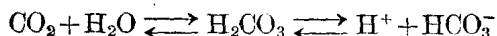


在化工生产中常见的化学腐蚀是由于一些干燥的气体,如 O_2 、 SO_2 、 H_2S 、 H_2 、 CO_2 、 Cl_2 、 HCl 等和钢铁发生化学反应而引起的。但象酸、碱类等电解质对钢铁的腐蚀,就不仅有化学腐蚀,还常伴有电化学腐蚀,而且以电化学腐蚀为主。

(二) 电化学腐蚀

凡钢铁等金属与电解质溶液接触时，由于电化学作用而引起的腐蚀，叫做电化学腐蚀。这种腐蚀是通过原电池的形式进行的，而且在常温时就可发生，并能深入到金属的内部，所以它比化学腐蚀更快，更普遍，危害性更大。

农具在潮湿空气中的锈蚀，主要就是发生了电化学腐蚀。因为在潮湿的空气中，农具的表面往往吸附着一层极薄的水膜，若有灰尘、煤炭、泥土等具有吸水性物质存在时，更加速了水膜的形成，再加上空气中 CO_2 、 SO_2 等气体的溶解，使水膜的导电性增加，如：



另外，钢铁是铁和碳（石墨或 Fe_3C ）的合金，铁的电位较负，石墨或 Fe_3C 的电位较正。当与水膜接触时，铁就失去电子发生氧化反应，以离子的形式进入水膜，铁被腐蚀为阳极；而电子则从铁转移到钢铁中的石墨或 Fe_3C 上，石墨为阴极。从石墨阴极上夺取电子的，可能是水膜中的 H^+ 离子，也可能是溶解于水膜中的氧。但在一般情况下，由于水膜接近于中性， H^+ 离子浓度较小，所以氧获得电子的能力比 H^+ 离子大，氧获得电子而生成 OH^- 离子。上述过程可用图 13-8 表示。

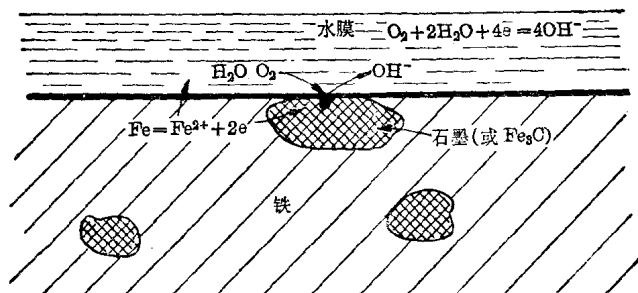
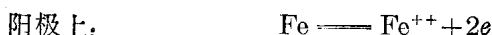


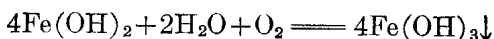
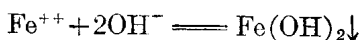
图 13-8 钢铁电化学腐蚀示意

这样，铁和石墨或 Fe_3C 就组成了一个原电池。在钢铁制件中，象这样的原电池是很多的，而且极为微小，所以我们又称它为微电池。

如果在农具附近有酸性气体存在，情况就不同了，水膜吸附了酸性气体后，酸性增强， H^+ 离子浓度较大，这时从石墨上夺取电子的主要是 H^+ 离子。则微电池中的反应可以表示如下：



无论是氧，还是 H^+ 离子获得电子，其结果都是水膜中 OH^- 离子的浓度相对地增加， OH^- 和 Fe^{++} 离子就结合生成白色的氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 又可进一步氧化成棕色的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



二价铁和三价铁的氢氧化物与空气中 CO_2 作用，又可转变为各种碱式碳酸铁。氢氧化铁又可失去水分而变为氧化铁。所有这些物质就构成了铁锈的主要成分，由于其组成复杂，故一般简略地用 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示。

从本质上看，电化学腐蚀与化学腐蚀都是铁等金属原子失去电子的氧化过程，但是电化学腐蚀过程中伴有电流产生，而化学腐蚀没有电流发生。这两种腐蚀在一定条件下，又能互相转化，例如，在常温时，铁在潮湿空气中的腐蚀主要是电化学腐蚀，而在高温时，铁在空气中的腐蚀主要是化学腐蚀。在一般情况下，电化学腐蚀和化学腐蚀往往同时存在的。

二、钢铁的防腐

了解钢铁腐蚀的原因是为了采取措施来防止钢铁的腐蚀或减慢腐蚀的速度。既然腐蚀主要是由于钢铁与周围介质发生氧化还原反应的结果，因此钢铁的防腐主要从钢铁和介质两方面去考虑，生产上常用的一些防腐措施如下：

(一) 改变钢铁的内部组织结构

炼钢时加入某些合金元素(如铬、钼、钒、钛等)，从根本上改变碳素钢的内部组织结构，起到防腐的作用。不锈钢就是一例。此外，也可采用渗铝、渗铬等化学热处理方法来改变表面组织，达到防腐的目的。

(二) 在钢铁表面复盖保护层

采用复盖保护层，主要是使钢铁制品和周围介质隔离，它是最普遍而重要的防腐措施。劳动人民经常把暂时不用的农具、农业机械和在运输储存过程中的半成品、成品，及时地清除其表面的污物，保持干燥清洁，然后再涂上一层防锈材料，如机油、凡士林、石蜡、松香溶液、防锈油脂或可剥性塑料等作为临时性的防腐措施。这种方法简便易行，但防锈期较短。如要在长时期内达到防腐的目的，可在钢铁制品表面涂上一层油漆、沥青、橡胶、搪瓷等耐腐蚀的非金属材料，此外，还常采用下列几种防腐方法：

1. 金属保护层

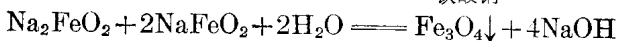
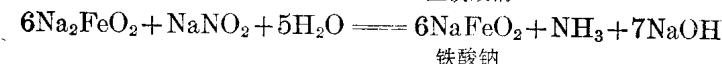
用热镀、电镀、喷镀等方法在钢铁表面镀上一层不易被腐蚀的金属，如锌、锡、铬、镍等。它们都能形成一层致密的氧化物薄膜，从而阻止水和空气对钢铁的腐蚀。例如常用的白铁皮就是在钢皮的表面用热镀方法浸镀上一层锌；做罐头用的马口铁就是热镀上一层耐有机酸而无毒的锡。美观耐用的自

行车钢圈则是用电镀方法镀上一层耐腐蚀、耐磨的铬和镍。

近年来,又发展了用不锈钢贴在碳钢上的复合钢板,用于化工行业中。

2. 氧化膜保护层

钢铁制品在潮湿空气中锈蚀,生成的氧化物很疏松,没有保护作用。但在一定条件下,可以促使钢铁表面生成一层致密牢固的氧化膜,来防止钢铁制品的锈蚀。例如工业上的“发蓝”或“发黑”,就是把预先清洁过的钢铁制品放在温度约 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的浓碱(NaOH)和氧化剂(NaNO_2 或 NaNO_3)的溶液中进行氧化处理,在钢铁表面上便盖上了一层致密的蓝色或黑色氧化物(Fe_3O_4)薄膜。其化学反应的过程为:



如枪械、自行车车链、刀片以及农机的很多零件,就是利用这种方法来防锈的。

另外,在钢铁表面还可形成磷酸盐膜、铬酸盐膜和硫化物膜来防止钢铁的腐蚀。

(三) 电化学保护

电化学保护法是根据电化学原理而采取的防腐方法,它可分为阳极保护和阴极保护两大类,应用较多的是阴极保护。

1. 牺牲阳极的阴极保护法

在需要防腐的钢铁设备上连接一种比钢铁电位更负,即更易失去电子的金属材料。如锌,作为“牺牲阳极”,当它在电解质溶液中和钢铁间产生电位差时,“牺牲阳极”锌失去电子而被腐蚀,钢铁设备作为阴极而得到了保护。例如在轮船的

尾部以及船壳的水线以下，装上一定数量的锌块来防止船壳的腐蚀，如图 13-9 所示。

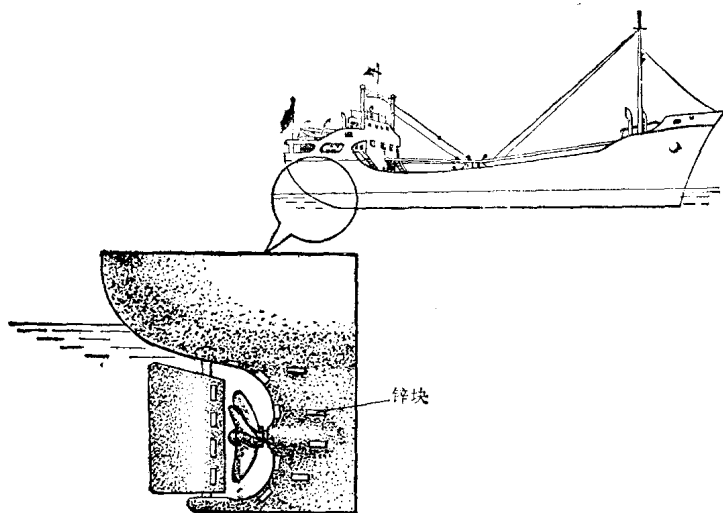


图 13-9 船壳防腐示意

2. 外加电流阴极保护法

其基本原理如图 13-10，将要保护的钢铁设备作为阴极，

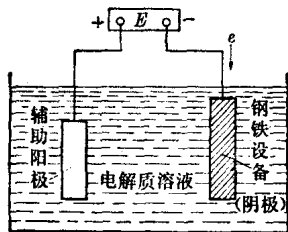


图 13-10 外加电流阴极保护原理

另用不溶性电极作为辅助阳极，两者都在电解质溶液中，接上外加电源 E 。通电后，大量电子被强制流向被保护的钢铁设备，负电位得到不断提高，当外加的电流密度使钢铁表面电位与阳极电位相等或更高一些时，则腐蚀过程将被抑制(由于外界条件不断变化，外加电源连有自动控制的恒位仪)。这种防腐方法，主要用于防止海水、土壤及河水

程将被抑制(由于外界条件不断变化，外加电源连有自动控制的恒位仪)。这种防腐方法，主要用于防止海水、土壤及河水

中的金属设备和化工设备等的腐蚀。

(四) 使用缓蚀剂

这是一项行之有效的防腐新技术，种类很多，发展很快。缓蚀剂是一种添加剂，当加到腐蚀介质中，能与钢铁表面发生化学作用、吸附在钢铁表面，从而阻止或降低了钢铁的腐蚀速度。例如，在锅炉用水中加入少量磷酸钠 Na_3PO_4 ，与锅炉的亚铁离子生成磷酸亚铁沉淀，紧密地吸附在锅炉表面，阻止了锅炉的腐蚀。



解放后，新发展的气相缓蚀剂是一种挥发性的物质（如亚硝基二环己胺、碳酸环己胺等），在室温下，它们就能挥发而被吸附在钢铁制品的表面，使钢铁和介质隔离，达到防腐的目的。若在武器库放了这种气相缓蚀剂，武器不用涂油、上漆，却可以终年不锈，一旦需要，随时就可使用。制得的气相防锈纸可以包装金属零件。

此外，使用大量耐腐蚀的非金属材料，如塑料、玻璃钢、石墨、硅酸盐等来代替钢铁金属材料是节约钢铁的主要方向之一。

总之，钢铁的腐蚀过程是很复杂的，防腐的方法也是多方面的，在不同条件下，腐蚀的情况不同，采取的防腐措施也各不相同。因此，我们必须对于具体情况作具体的分析。在不同的情况下，充分发挥人的主观能动性，根据防腐原理，在实践中摸索出有效的防腐措施，让钢铁在社会主义革命和建设发挥更大的作用。

习 题

1. 用“外因是变化的条件，内因是变化的根据”分析钢铁的腐蚀原因。

2. 电化学腐蚀和化学腐蚀有何异同, 为什么电化学的腐蚀更常见, 危害性更大?
3. 铁制容器, 如用铜钉铆接, 与电解质溶液接触时, 将会产生怎样的腐蚀?
4. 在农村的实际工作中, 接触到哪些防腐措施? 目前, 开展防腐工作的情况怎样? 你认为在哪些方面还需进一步加强?
5. 在下列各种情况中, 选择有关的防腐措施: (1) 氨水贮槽 (2) 自行车钢圈、车轴和钢丝 (3) 地下管道 (4) 机床床身和导轨 (5) 与酸性介质接触的高温加压反应器 (6) 浓硫酸贮槽。

第六节 铁及其化合物

在前几节中, 已经遇到了一些铁的化合物, 例如铁的各种氧化物、氢氧化物以及铁酸钠等。我们会想起这样一系列问题: 为什么铁有各种化合价的化合物存在? 为什么铁的化合物有的显示氧化性, 而另一些却显示还原性? 铁是一种金属, 为什么又会有铁酸钠之类的非金属性表现出来? 这些现象又怎样联系铁在周期表中的位置和它的原子结构特征来加以解释? 本节主要从铁的原子结构的特征来进一步讨论铁及其化合物的主要性质和用途, 并概括介绍铁系元素的通性。

一、铁的性质

(一) 铁在周期表中的位置及原子结构特征

铁在周期表中是位于第四周期第八族的过渡元素。它的原子序数为 26, 即核外有 26 个电子, 铁的电子层结构应为: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6, 4s^2$, 其特征是最外层和次外层上的电子均未填满, 最外层上只有 2 个 $4s$ 电子, 次外层上的 $3d$ 电子数为 6。

当铁参加化学反应时，铁原子不但容易失去最外层二个 $4s$ 电子成为 Fe^{++} 离子，而且次外层的一个 $3d$ 电子还可以参加反应形成比较稳定的 $3d^5$ 半充满结构。所以铁在化合物中的主要化合价有 2 价，也有 3 价，如 FeO 、 Fe_2O_3 等。此外，铁还能形成更高化合价的化合物，如高铁酸钾 K_2FeO_4 ，其化合价为 6，铁具有可变的化合价。

(二) 铁的物理性质和金属键

生铁和钢都不是纯铁。纯铁可以用氢气还原氧化铁或电解铁盐溶液而制得。纯铁是相当柔软而具有韧性的银白色金属，比重 7.86，熔点 $1535^{\circ}C$ ，它除了具有金属光泽、导电性、导热性、延展性（即可塑性）等金属的通性外，还能被磁铁吸引，具有铁磁性，不过加热到 $768^{\circ}C$ 以上，即失去磁性，纯铁容易磁化和去磁，可用作发电机和电动机的铁芯。

铁和其他金属为什么具有这些通性呢？每一物质的运动形式所具有的特殊本质，为它自己的特殊的矛盾所规定。这种通性正是由于金属内部结构的特殊性所决定。

对于金属结构的认识曾出现过各种不同的解释。近代金属结构理论认为：铁和其它金属一样，都是金属晶体，原子排列紧密，并在一定次序的位置上振动着。由于金属原子容易失去价电子而成为正离子，且晶体中紧密接近的各原子最外层轨道的能级能量相同，所以每一原子的价电子同时受邻近金属原子核场的作用，在这样的相互作用下，使整块晶体中的所有价电子能在各离子间自由运动，成为整块金属晶体所共有的“自由电子”。这样，整块晶体就好象是由振动着的金属离子浸在高速自由运动的“电子气”中一样。在金属正离子与自由电子气间存在有吸引作用，而在金属离子之间以及电子之间又分别存在着排斥作用，金属晶体里这种正离子和电子

间相互作用而形成的化学键,叫做金属键。见图 13-11。

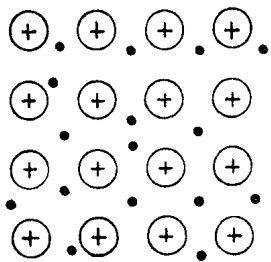


图 13-11 金属晶体模型

在了解了金属晶体的特殊结构以后,就可以解释金属具有某些共同物理性质的本质。

1. 金属的导电性

金属晶体里的自由电子,在没有外界电场作用时,是向着各个方向自由运动的。当通电时,自由电子就会沿着一定的方向移动,电子的定向移动就形成了电流。当温度升高时,金属离子的振动增强,自由电子的运动受到了阻碍,因而金属的导电性随着温度的升高而降低。当金属中有杂质存在时,由于杂质破坏了金属晶体的有秩序的排列,使自由电子的运动受到了阻碍,导电性也就降低,所以用作导线的金属铜,其纯度达 99.99% 以上。

2. 金属的导热性

在晶体中,运动着的自由电子,不断地与正离子相碰撞而发生能量的交换。当金属的某一部分受热时,正离子得到能量而增强了振动,通过与自由电子的碰撞,就将能量传递给邻近温度较低的正离子,以至使整块金属的温度不断升高。

3. 金属的延展性

当金属受到外力作用时,排列整齐的各层金属离子很容易发生相对的位移,但由于自由电子的运动,使自由电子和金属离子间仍保持着金属键的作用,因此金属只发生变形而不致断裂。这就是金属可以抽“延”成细丝或轧“展”成薄片的原因。

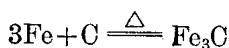
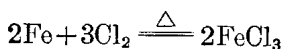
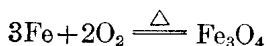
由此可见,金属具有这些共同的通性,都与金属晶体的内

部结构有关。对于不同的金属,由于内部结构不同,它们的特性也有差别。例如金属晶体内部自由电子的密度不同,金属的导电、导热性就有明显的差异。银与铜具有良好的导电、导热性,而汞很差。又如铁具有较好的延展性,但比金差,金能打成很薄的金“箔”,而锰的延展性就很小,经不起锻打和压延。

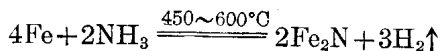
(三) 铁的化学性质

事物的性质主要是由事物的内部矛盾所决定,在了解了铁的电子结构的特征后,再分析铁的化学性质与原子结构的特征有什么内在的联系。

铁是具有中等活泼性的金属,在没有潮气存在时,常温下甚至和氧、氯、硫等典型非金属也不起显著的作用。因此工业上常用钢瓶储藏干燥的氯气和氧气。但在加热时,它易和氧、硫、氯、碳等非金属反应,分别生成四氧化三铁(温度更高时则形成 Fe_2O_3)、硫化亚铁、三氯化铁、碳化铁等。



铁不能与氮直接化合,但在氨气中,加热可以生成氮化铁。

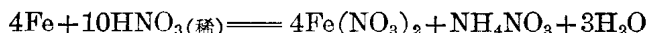


钢的渗氮作用就是利用这个反应。

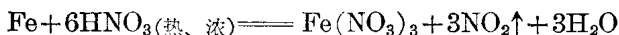
铁的标准电极电位 $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.409$ 伏,因此,它能和稀硫酸等非氧化性酸作用而置换出氢气,并生成亚铁盐:



铁和硝酸反应时，所得产物随硝酸的浓度而不同。铁与冷的稀硝酸作用，并且有过量铁存在时，则主要生成亚铁盐，但不放出氢气：

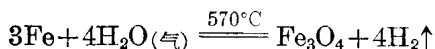


因为这时即使有部分 Fe^{+++} 离子生成，也可被过量的铁还原为 Fe^{++} 离子。铁和热的浓硝酸作用生成铁盐：



在常温下，铁和铝一样，与浓硝酸或浓硫酸不起作用，这是由于铁的表面生成了一层“钝化”保护膜，因而贮盛浓硝酸和浓硫酸的容器和管道也可用钢和铸铁的制品。

在加热时，铁能与水蒸气发生置换反应，并放出氢气：



铁在潮湿的空气中容易生锈，已在钢铁腐蚀的一节中讨论过。

上述化学反应说明：铁具有较显著的金属性，当与硫、稀硫酸等进行化学反应时，铁原子中两个 $4s$ 电子首先被夺去而生成 FeS 、 FeSO_4 。铁在这些化合物中呈 $+2$ 价。当铁与强氧化剂氯和硝酸等作用时，铁原子中的 $3d$ 电子也能参加反应而生成 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ，铁呈 $+3$ 价。

二、铁的重要化合物

(一) 铁的氧化物和氢氧化物

铁的氧化物有氧化亚铁 FeO 、三氧化二铁(或称氧化铁) Fe_2O_3 、以及四氧化三铁 Fe_3O_4 。

1. 氧化亚铁和氢氧化亚铁

氧化亚铁是不溶于水而易被氧化的黑色粉末，在空气中加热，即迅速被氧化成 Fe_3O_4 。 FeO 是碱性氧化物，溶于酸中

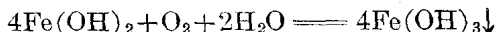
生成亚铁盐。



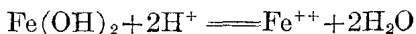
氢氧化亚铁是白色胶状沉淀，可将碱加在不含空气的亚铁盐溶液中制得。



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与空气接触后，即迅速氧化，最后变为红棕色的氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

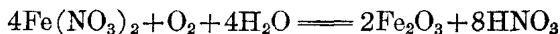


$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 几乎只具有碱性，易溶于酸生成亚铁盐。

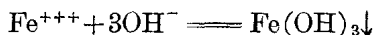


2. 氧化铁与氢氧化铁

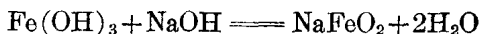
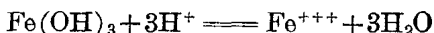
氧化铁是不溶于水的红棕色粉末，俗称“铁红”，可用作油漆的颜料、研磨材料及催化剂。工业上生产的“铁红”，是用硝酸亚铁溶液（由废铁与稀硝酸反应制得）在加热条件下，通空气氧化而成。



氢氧化铁可由相应的铁盐与碱相互作用制得。



氢氧化铁具有碱性，能溶于稀酸生成三价铁盐，但它的碱性比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 弱些，并表现出微弱的酸性，可溶于浓热的强碱溶液形成铁酸盐。



因此，氢氧化铁是微具两性而以碱性为主的氢氧化物。

3. 四氧化三铁

经 X 射线结构分析，在 Fe_3O_4 晶体中存在着两种不同价态的铁离子，其中 $1/3$ 是 Fe^{++} ， $2/3$ 是 Fe^{+++} 。它是一种包含

同素异价金属离子的化合物——铁(III)酸盐 $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} (\text{Fe}^{\text{III}} \text{O}_4)$ ，习惯上常用 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示其组成。

Fe_3O_4 是具有磁性的黑色晶体，不溶于水，也不溶于硝酸，但能溶于盐酸。由于 Fe_3O_4 的晶体中交替地包含有 Fe^{++} 和 Fe^{+++} 两种铁离子，在电场作用下，电子很易从 Fe^{++} 离子转移到 Fe^{+++} 离子上，故 Fe_3O_4 有较好的导电性。再则 Fe_3O_4 晶体中的二价铁离子，并不象一般的亚铁盐容易氧化，因此，天然的磁铁矿(Fe_3O_4)在自然界能稳定地存在；即使作为电解的阳极材料，其中二价铁也不会被氧化， Fe_3O_4 是很好的电极、铁磁性材料。

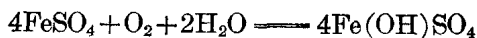
综上所述，铁的电子层结构决定了它具有可变的化合价，同一个铁元素可以形成几种氧化物和氢氧化物。低价的氢氧化亚铁显碱性，高价的氢氧化铁显示两性，因而也就有铁酸钠之类的化合物生成，铁在一定条件下，可显示非金属的特性。

(二)主要的铁盐

1. 硫酸亚铁

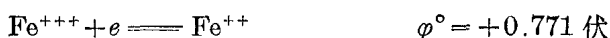
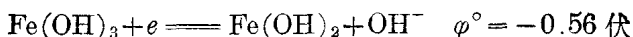
在二价铁盐中，最重要的是硫酸亚铁，它可以用废铁屑与稀硫酸作用而得。从溶液中析出的是淡绿色的七水合硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体，俗称“绿矾”。所有亚铁盐的溶液及含水晶体均显淡绿色，这是水合亚铁离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ 的特征颜色。

绿矾在空气中不稳定，会逐渐风化而失去一部分结晶水，同时表面易被氧化成黄棕色的三价铁的碱式硫酸铁 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ，大多数亚铁盐在空气中都有类似的氧化现象。因此贮藏亚铁盐时，必须严密封好。



硫酸亚铁易溶于水，且易水解而使溶液显酸性。根据二

价铁与三价铁在不同介质中转化的电极电位:



可见,在碱性或中性溶液中, Fe^{++} 离子是不稳定的,易被空气氧化成 Fe^{+++} 离子;而在酸性溶液中, Fe^{++} 离子就比较稳定,氧化反应较难进行。因此,在制备和保存二价铁盐溶液时,应加入适量的酸以抑制水解和防止氧化。如在溶液中再加入少量铁屑,即使有 Fe^{+++} 离子生成,根据 $\varphi^\circ_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0.409 \text{ 伏}$, Fe^{+++} 离子也会被铁所还原。

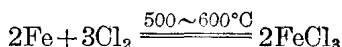
反之,如果要除去溶液中的 Fe^{++} 离子,就应创造条件,使溶液中的 Fe^{++} 离子氧化生成溶度积小的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去。例如某厂生产试剂硫酸铜时,要将溶液中 Fe^{++} 离子除掉,则可按含铁量的高低,加入适量氧化剂 H_2O_2 ,使 Fe^{++} 离子充分氧化成 Fe^{+++} 离子,然后再控制一定的 pH 值,并加热溶液,使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全,从而达到除去铁的目的。

绿矾的用途很广,它可以用作木材的防腐剂、织物染色时的媒染剂、净水剂及制造蓝黑墨水。在医药上,硫酸亚铁可以治疗贫血。在农业上硫酸亚铁用于浸种,可防治麦类的黑穗病;也可用作杀虫剂,但不可与波而多液和石灰混用,因在碱性溶液中硫酸亚铁更易氧化变质。

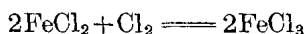
二价铁盐很易被氧化剂氧化成三价铁盐,所以二价铁盐常用作还原剂。硫酸亚铁很不稳定,而它和硫酸铵的复盐硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 比较稳定,故在分析上常用硫酸亚铁铵作还原剂测定高锰酸钾 KMnO_4 或重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等氧化剂的含量。例如在分析土壤中腐殖质含量时,用过量的重铬酸钾氧化有机质中的碳生成 CO_2 ,然后再用硫酸亚铁铵滴定过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,从而测得腐殖质的含量。

2. 三氯化铁

在三价铁盐中,以三氯化铁为主。固体三氯化铁,可由废铁屑和氯气,在高温下直接反应生成气态三氯化铁,再经冷凝而制得粉状无水三氯化铁。

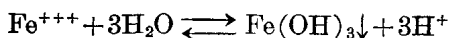


未反应的氯气,可用二氯化铁溶液吸收,再得三氯化铁。



无水三氯化铁是带有绿色光泽的紫色晶体,熔点 282°C ,沸点 315°C ,容易升华。三氯化铁在高温下会分解为 FeCl_2 和 Cl_2 ,因此在生产三氯化铁时,温度要适当控制,否则将影响产品的质量和产量。

无水三氯化铁易吸收水分,在空气中会潮解,易溶于水,也溶于丙酮等有机溶剂中,从溶液中析出的晶体是六水合氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。三氯化铁和其他三价铁盐都容易水解而使溶液呈酸性。三氯化铁水溶液常呈黄棕色,这是水解生成的碱式离子 $[\text{Fe}(\text{OH})^{++}]$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 所呈的颜色,水解方程式如下:



三氯化铁水解生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,能吸附水中的悬浮杂质,并使之凝聚沉降。所以自来水厂常用 FeCl_3 作为净水剂。

三氯化铁中铁的氧化数为 +3,当遇到还原剂时,有获得一个电子形成 Fe^{++} 离子的倾向,可作为氧化剂,而用于制作印刷电路板的腐蚀剂,使铜板被氧化而腐蚀。



三氯化铁还常用作某些有机合成中的催化剂。

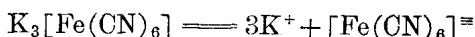
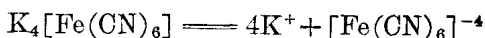
从以上这些铁的化合物性质看来,在一定条件下,高价和

低价铁的化合物之间是可以互相转化的。低价化合物，如 FeO 、 FeSO_4 、 FeCl_2 等能被氧化剂氧化为高价化合物 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 ，因而显示出还原性；相反，高价化合物可显示氧化性。这种规律实质上 and 前面氧化还原一章中所介绍的常用氧化剂和还原剂的类型是一致的，是由铁的电子层结构特征所决定的。

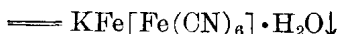
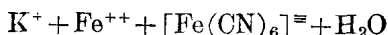
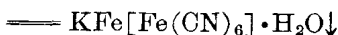
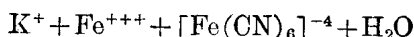
(三) 铁的络合物和铁离子的检验

铁有多种络合物，人体中的血红素就是铁的络合物。比较重要的有六氰合亚铁酸钾 $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ，又称亚铁氰化钾和六氰合铁酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ，又称铁氰化钾。

亚铁氰化钾的三水合物 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是黄色晶体，俗称黄血盐。铁氰化钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是深红色晶体，俗称赤血盐。它们都溶于水，在溶液中离解为 K^+ 离子和稳定的络离子。



黄血盐和 Fe^{+++} 离子反应，或赤血盐和 Fe^{++} 离子反应，都可生成相同结构的同种蓝色沉淀物①，俗称铁蓝或普鲁士蓝，其反应如下：

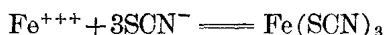


利用这两个反应可以分别检验 Fe^{+++} 或 Fe^{++} 离子的存在。

① 过去曾认为此蓝色沉淀是两种不同的产物，前者形成普鲁士蓝 $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ ，后者生成滕氏蓝 $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ 。

铁蓝主要用于制造油漆和油墨的颜料。

检验 Fe^{+++} 和 Fe^{++} 离子的存在，还常用更灵敏的试剂，如无色的硫氰化钾 KSCN (或 NH_4SCN) 和 Fe^{+++} 能生成血红色的硫氰化铁 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液；而遇 Fe^{++} 离子则颜色不变。



用邻菲咯啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2$) 检验 Fe^{++} 离子的存在，生成的是橙红色的络离子：



当试样中只要含有 0.5 ppm 的 Fe^{++} 离子，就可以显示橙红色。

在土壤分析中，常利用 Fe^{+++} 和 Fe^{++} 离子的检验，了解土壤的氧化还原状况，从而决定土壤的通气性。

铁元素很易形成各种络合物，是由于铁离子的价电子层具有未填满电子的 $3d$ 轨道和 $4s$ 、 $4p$ 等轨道，这些轨道可以容纳配位体 CN^- 离子等所给予的电子对，使铁离子可作为络离子的中心离子而形成各种络合物。

通过以上的讨论，初步了解了铁这个过渡元素由于原子结构的特殊性，决定了它具有和主族元素不同的特性。它具有可变的化合价，易形成络合物等等。

三、铁系元素

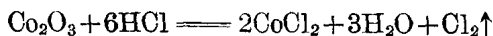
在第四周期第八族元素中，除铁以外还有钴和镍两种元素。铁、钴、镍原子的外围电子层结构分别为 $3d^64s^2$ 、 $3d^74s^2$ 、 $3d^84s^2$ ，最外层电子均为 2，增加电子又都填充到次外层的半满 $3d$ 轨道上，因此它们的性质很相似，见表 13-4。这三种元素，我们总称铁系元素。

表 13-4 铁、钴、镍及其主要化合物的性质

	Fe	Co	Ni
原子序数	26	27	28
比重	7.869	8.70	8.902
熔点 (°C)	1535	1490	1452
原子半径(Å)	1.165	1.157	1.149
M ⁺⁺ 离子半径(Å)	0.75	0.72	0.68
第一电离势(电子伏)	7.896	7.86	7.633
电极电位 $\varphi_{M^{++}/M}$	-0.409	-0.28	-0.23
$\varphi_{M^{+++}/M^{++}}$	+0.771	+1.84	—
主要氧化数	+2, +3	+2, +3	+2
与稀酸作用	溶解	溶解	溶解
与浓硝酸作用	呈“钝态”	呈“钝态”	呈“钝态”
与热浓强碱作用	腐蚀	不	不
与卤素 Cl ₂ 等作用	生成 FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂
氧化物	FeO 黑色 不稳定	CoO 灰绿色 稳定	NiO 绿色 稳定
	Fe ₂ O ₃ 红棕色 稳定	Co ₂ O ₃ 褐色 极不稳定	Ni ₂ O ₃ 灰黑色 极不稳定
氢氧化物	Fe(OH) ₂ 白色 不稳定	Co(OH) ₂ 粉红色 稳定	Ni(OH) ₂ 绿色 稳定
	Fe(OH) ₃ 棕红色 稳定	Co(OH) ₃ 棕色 不稳定	Ni(OH) ₃ 黑色 不稳定
常见二价盐	FeSO ₄ ·7H ₂ O 淡绿色 不稳定	CoCl ₂ ·2H ₂ O 紫红色 稳定	NiSO ₄ ·7H ₂ O 黄绿色 稳定
三价盐	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 、FeCl ₃ 稳定	极少 不稳定	极少 更不稳定
水化离子的颜色	Fe ⁺⁺ 淡绿色 Fe ⁺⁺⁺ 黄色	Co ⁺⁺ 粉红色	Ni ⁺⁺ 绿色
无水盐中离子颜色	Fe ⁺⁺ 白色	Co ⁺⁺ 蓝色	Ni ⁺⁺ 黄色
易形成络合物 (二价)	K ₄ Fe(CN) ₆ 黄色	K ₄ [Co(CN) ₆] 紫色 不稳定	K ₂ [Ni(CN) ₄] 橙色
(三价)	K ₃ Fe(CN) ₆ 红色	K ₃ [Co(CN) ₆] 稳定	较少

由表可见,铁系元素的熔点、原子半径、电离势等物理性质都很接近。并随着原子序数的增加而有规律的变化着。它们是银白色的金属,具有铁磁性,是合金钢的组成元素。

在化学反应中,它们的原子都容易失去2个4s电子成为+2价的化合物,铁系元素电离势和电极电位相差不大,均为中等活泼的金属,能溶于稀酸。在强氧化剂作用下,它们可以失去(或偏移)次外层一个3d电子而形成+3价的化合物。但这三种元素的原子结构,也存在着差异性,它们形成+3价化合物的倾向,随着核电荷数增加而减弱。Fe⁺⁺离子较易失去一个3d电子而变为3d⁵半满状态,Fe⁺⁺离子就被氧化,本身具有较强的还原性。而Co⁺⁺与Ni⁺⁺离子,由于核电荷的增大,加强了对3d电子的吸引,使3d电子不易失去,即不易被氧化;相反,钴、镍的三价化合物却较易夺取一个电子,变为二价化合物,具有较强的氧化性。例如当水合氧化钴与酸作用时,得到的不是三价钴盐而是二价钴盐:



Co和Cl₂反应生成的是CoCl₂。因此,简单的钴、镍的三价化合物极少,且不稳定(但三价钴的络合物比钴(II)络合物稳定);二价的钴、镍化合物较多而稳定。

至于铁、钴、镍的更高价化合物,在碱性溶液中,强氧化剂的作用下,铁可形成+6价的含氧酸盐,而钴、镍还只有+4价态的化合物。这是因为一般元素的原子在次外层中d电子数目超过半满,d能级渐近填满时,形成高价化合物的倾向就显著减小的缘故。

在第八族元素中,除铁系元素外,还有位于第五、六周期的钌、铑、钯和铱、铱、铂两个元素组。它们与铁系元素不同,

都具有较高的化学稳定性，统称为铂系元素。铂系元素都是难熔的银白色金属，具有高度的催化活性和化学惰性，其最高氧化态从左到右也是逐渐降低，由上向下氧化态是逐渐升高的。

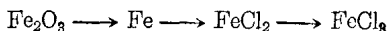
习 题

1. 金属键的特点是什么？一般金属为什么都具有导电、导热和延展性等物理特性？
2. 铁的电子层结构与主族元素有何不同？表现在化学性质上有何特点？
3. 能否用铝和铁制的容器装运稀硫酸或浓硫酸？为什么？装有浓硫酸的铁容器，若敞口暴露在空气中会发生什么事故？
4. 解释下列各种现象：
 - (1) 在亚铁盐溶液中加入碱液，有白色沉淀产生，但很快就变为棕色；
 - (2) 加氨水于硫酸亚铁溶液中有白色沉淀产生，若先加入足量的 NH_4Cl 后，再加氨水，却没有沉淀析出；
 - (3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与热浓的强碱溶液作用，沉淀就会溶解。
5. 举例说明如何使三价铁盐转化为二价铁盐，又怎样使二价铁盐转化为三价铁盐？并写出有关反应式。
6. 如何保藏亚铁盐溶液？并说明其理由。
7. 将 KCNS 分别加入硫酸亚铁铵溶液和铁氰化钾溶液中，能否生成深红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ ？为什么？
8. 为什么第八族元素在横的方面区分为铁系和铂系，而不是从纵的方面区分为三族？

复 习 题

1. 为什么高炉里只能炼得生铁，而不能炼钢？在炼钢条件下，为什么既可去硫，也可除磷？

2. 试用“否定之否定”讨论炼铁、炼钢中氧化还原螺旋式上升的关系。
3. 为什么钢铁材料的性能不但与化学成分有关，还与热处理有密切的关系？
4. 氨合成塔的内筒为什么不能用碳钢制造，而需用不锈钢或工业纯铁来代替？
5. 金属电化学腐蚀中的阳极和阴极与原电池正、负极之间有什么联系？
6. 写出下列一系列反应的化学方程式：



7. 写出铁和下列各种物质反应的化学方程式，并注明其条件：
氧，硫，水蒸气，稀硝酸，浓硫酸，硫酸铜溶液。
8. 完成并配平下列反应方程式：
 - (1) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
 - (2) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
 - (3) $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$
 - (4) $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow$
9. 现有一种含结晶水的淡绿色晶体，将其配成溶液，若加入氯化钡溶液，则产生不溶于酸的白色沉淀；若加入氢氧化钠溶液，则先生成白色胶状沉淀，暴露在空气中，很快变成红棕色；再加入盐酸，沉淀又溶解；滴入硫氰化钾溶液显深红色，问该晶体是什么物质？并写出有关化学方程式。
10. 用盐酸处理 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ，各发生什么反应？为什么？

学 习 指 导

一、目的要求

1. 运用对立统一的观点分析炼铁、炼钢的基本原理，从而对其生产过程有一初步认识。了解常用钢铁的分类、性能及用途。

2. 了解钢的热处理对钢性能的影响；掌握钢铁制品的腐蚀原理，

从而了解常用的几种防腐措施。

3. 运用物质结构及元素周期律的基本知识，掌握铁及其化合物的主要性质，并了解铁系元素的通性。

二、内容提要

1. 从铁矿石的成分，分析高炉炼铁的基本原理，主要包括铁矿石中铁氧化物的还原和其他杂质的去除，其中铁氧化物被 CO 还原是主要矛盾，这就规定了炼铁过程中其它元素 Mn、Si、P 等氧化物也会被部分或全部还原出来，因此在造渣去除 SiO_2 等氧化物和硫化物时，这些元素的氧化物不会都进入炉渣除去，再加上 CO 的存在又导致渗碳作用的发生，所以在生铁中除了 Fe 以外，还含有较多的 C、Si、Mn、P、S 等杂质。

通过原理的学习，再讨论生铁的冶炼设备。

2. 根据钢和生铁的区别，分析炼钢中的主要矛盾是碳等元素的氧化，而造渣去除磷、硫等杂质则是炼好钢的关键，由于碳的氧化主要通过氧化亚铁进行的，所以在冶炼后期还需脱氧，这时主要矛盾也随之转化。经过元素氧化——造渣去除磷、硫——脱氧合金化，这个炼钢过程中主要矛盾和主要矛盾转化的分析，在不同时期采取不同的措施，就可以得到我们所需要的各种钢。

炼钢的方法主要有转炉、电炉、平炉法，前二者对于广大农村中发展中小型钢厂是比较适合的。炼钢方法不同，钢的质量也有差异。

3. 为了便于知识青年在农业机械化的群众运动中发挥应有的作用，扼要地从化学成分这一侧面介绍了我国钢铁的分类、性能和用途。由于钢中碳、磷、硫和合金元素含量不同，使钢具有不同的性能和用途，因而也具有不同的分类。

4. 钢铁制品经过各种热处理操作，使其内部结构发生了变化，从而改善了机械性能。本节从实验角度讨论了几种常用的热处理操作对钢性能的影响和它们的使用范围。关于钢材内部组织的具体变化，可参考有关热处理书籍。

5. 钢铁制品生产出来后，还需注意保养和合理使用，防止其腐蚀，

这又从另一侧面增加了钢铁的产量。在分析钢铁腐蚀原理的基础上,再讨论生产上常用的一些防腐措施。

6. 在获得了钢铁的生产、性能和使用等一定感性认识的基础上,再着重根据铁在元素周期表中的位置及其原子结构特征,讨论铁及其化合物的性质。从铁的物理性质引出金属晶体的特殊结构,能形成金属键的特点,讨论了金属具有某些共同物理性质的本质。铁原子的电子层结构特征呈最外层和次外层的电子均未填满,因此具有可变的化合价。在一定的条件下,铁原子最外层的两个 s 电子能被夺去而形成 +2 价的化合物,次外层的 $3d$ 电子也可参加反应而形成 +3 价的化合物;低价的氧化物和氢氧化物显碱性,高价的则可显示两性;低价的化合物显示还原性,高价的化合物显示氧化性。由于铁原子的价电子层具有未填满的空轨道,铁可形成各种络合物。在讨论了铁元素的物理、化学性质的基础上,再概括地介绍了铁系元素的通性。

第十四章 过渡元素

通过上章的学习,我们对钢铁、铁及其化合物的性质已有初步的认识。如果我们进一步从原子结构的特征来考察,就会发现铁和合金钢的某些合金元素,如锰、铬、钛、钨、钼、钒、铌等很相似,它们的化合物的性质也具有一系列共同的特点,这些元素都属于过渡元素。

过渡元素在工农业生产、国防建设和科学技术发展上有着极其广泛和重要的应用。其中很多是现代工程技术材料中很重要的金属和合金材料。除了上章已介绍的可炼制具有高强度、高硬度、高熔点、耐腐蚀等优良性能的合金钢和特种钢之外,象钛、锆、钨、铌、钽等都是新型的结构材料;钨、钼、铼在现代电子真空技术中亦是很有价值的电极材料和灯丝。某些过渡元素特别是第 VIII 族元素,以及过渡金属的许多有机络合物都是选择性好、催化活性高的优良催化剂。过渡元素象锰、铬、钛等的化合物是无机物工业的基本原料,应用很广。

过渡元素及其化合物在国民经济各个部门的应用还在迅速地扩展,本章将选择锰、铬、钛等较典型的常见过渡元素及其化合物的性质加以讨论。在此基础上再概括过渡元素的一般通性,找出其规律性,以对过渡元素有一个整体的认识,并为今后对其他过渡元素的认识和使用打下初步的基础。

第一节 过渡元素在周期表中位置 及原子结构特征

过渡元素在长周期表中，是第二主族(IIA)和第三主族(IIIA)之间元素的总称。也即在周期表中包括从第三付族(IIIB)到第八族(VIII族)以及第一、二付族(IB、IIB)的全部付族元素统称为过渡元素，见表 14-1 中的 d 区、 ds 区以及 f 区的元素。

也有人认为只是 IIIB 到 VIII 各付族元素，具不完全 d 电子层的 d 区元素才是过渡元素。本书所指过渡元素之所以包括 IB 和 IIB 族，是由于铜付族和锌付族元素的 d 电子层虽已填满，但它们的某些化学性质(例如易形成稳定的络合物)和 d 区元素颇为相似的缘故。

过渡元素的电子层结构与主族元素不同，主族元素只有最外电子层未填满，而过渡元素的最外层和次外层两个电子层均未填满(IB、IIB 族除外)，最外层的 s 电子数是 $1 \rightarrow 2$ ，次外层 d 电子数在 $1 \rightarrow 10$ ，故它的外围电子层结构为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ 。还有一部分过渡元素象第三付族中的镧系和锕系元素，除有不完全的次外层 $(n-1)d$ 外，还有未充满的外数第三层 $(n-2)f$ ，即最外三个电子层均未填满，称为内过渡元素，其外围电子层构型为 $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^{1-2}$ 。正由于过渡元素原子结构具有这一特征，因此就表现出一系列区别于主族元素的性质，例如全部为金属、具有变价、易形成络合物等等。下面以锰、铬、钛为例分别讨论之。

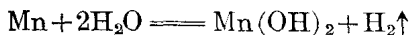
习 题

1. 试述过渡元素在元素周期表中的位置。
2. 过渡元素和内过渡元素的外围电子层结构是怎样的?

第二节 锰的化合物

锰是周期系 VIIB 族元素，是铁的左邻，其外形与铁相似，粉末状呈灰色，而块状锰则具银白色的金属光泽。锰的比重为 7.4，熔点为 1245°C，沸点为 2150°C，均较铁小。锰易与铁形成合金，是一种重要的合金元素。锰铁被用作炼钢工业的脱氧、去硫剂。锰钢的强度、硬度、耐磨性均很高，被用于钢轨、坦克等。

锰的外围电子层构型为 $3d^54s^2$ ，其原子半径 (1.168 Å) 比铁 (1.165 Å) 略大，化学性质较铁活泼，其标准电极电位 $\varphi^\circ_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1.029$ 伏。它能被空气氧化，能与稀酸、热水作用放出氢气：



在高温下能与卤素、硫、氮、碳等许多非金属元素直接作用，如熔融的锰能溶解碳元素生成 Mn_3C (类似 Fe_3C)。

与铁相似，锰也具有变价，其氧化数有 +1→+7，其中以 +2、+4、+6、+7 价态锰的化合物为主。在不同条件下，它们之间可以互相转化，锰的化合物的性质、用途也与此有关，因此在本节主要围绕锰的变价 (即氧化还原性) 进行讨论。

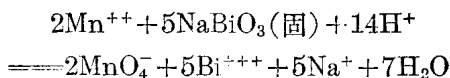
一、二价锰的化合物

Mn^{2+} 离子的 d 电子层处于半充满状态，因此 Mn^{2+} 离子盐较稳定。当然，在强氧化剂作用下 Mn^{2+} 离子也会被氧化。例如，在酸性溶液中，较强的氧化剂 KMnO_4 就能使之氧化为

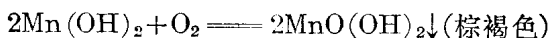
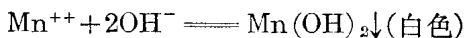
四价锰化物 ($\varphi^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$ (酸性) = 1.679 伏而 $\varphi^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$ (酸性) = 1.208 伏);



更强的氧化剂, 如铋酸钠 ($\varphi^\circ_{\text{Na}_2\text{BiO}_6(\text{固})/\text{Bi}^{3+}} = 1.80$ 伏), 还可使之氧化为最高价态的 MnO_4^- ($\varphi^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.491$ 伏) 而呈现特征的紫红色。此特性可用来检验土壤和植株中微量 Mn^{2+} 离子的存在。



在锰(II)盐溶液中加碱时就生成白色 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 它在碱性介质中很不稳定, 易被空气氧化生成棕褐色的两性氢氧化锰(IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ 或 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。



锰(II)盐可由高价锰的化合物还原或由金属锰氧化而制得, 如:



$\text{Mn}(\text{II})$ 盐普遍都易溶于水, 其水合锰离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 呈淡红色。从水溶液中结晶的锰盐多含结晶水, 如粉红色的 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在农业上可用作种子发芽的促进剂。难溶于水的二价锰盐, 如白色的 MnCO_3 是天然菱锰矿的主要成分, 它是电解锰的主要原料。

二、二 氧化 锰

锰有多种氧化物, 如 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_7 等。随着锰的氧化数的增高, 其氧化物逐步由碱性向

酸性递变, 如 MnO 是碱性氧化物, Mn_2O_3 、 MnO_2 具两性, 而 Mn_2O_7 则是酸性氧化物。

在锰的多种氧化物中, 以 MnO_2 最为重要。它在自然界中主要以软锰矿 ($\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 形式存在, 是冶炼锰铁和制备锰的化合物的主要原料。 MnO_2 是黑色的粉末, 几乎不溶于水, 微具两性。由于它也处于锰的中间价态, 在不同条件下具有不同的氧化还原性能, 因而在工业上有着广泛的用途。根据它在碱性条件下具有还原性, 能被氧化成锰(VI)酸盐的特性, 可由软锰矿先制得锰酸钾, 再进一步氧化而得高锰酸钾。利用 MnO_2 在酸性条件下有较强的氧化能力而用作普通玻璃的脱色剂、防毒面具中 CO 的吸收剂、火柴中的助燃剂……等等。大量的 MnO_2 (约占世界总产量的 70~80%) 是作干电池的活性物质。

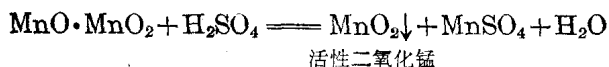
天然软锰矿的氧化性能较差, 需经活化处理, 其生产过程如下:

1. 还原焙烧

将软锰矿粉(含 MnO_2 85% 以上)在回转窑中用重油进行还原焙烧, 生成 $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ 。

2. 浸渍

焙烧物料经冷却粉碎后, 用 25% 的稀硫酸浸渍:



再经过滤、洗涤、干燥可得到活性二氧化锰成品。 MnSO_4 滤液则送电解工段制电解二氧化锰。

3. 电解

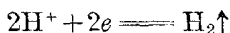
MnSO_4 滤液中含有铁、钴、镍、铜等杂质离子, 还需加入 MnCO_3 、 BaS 使其成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 CoS 、 NiS 、 CuS 沉淀除去。

精制的 MnSO_4 溶液送至电解槽, 以石墨作电极, 通电后, 阳极上逐渐析出 MnO_2 , 阴极上放出氢气。

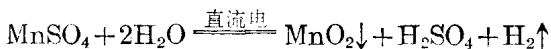
阳极反应:



阴极反应:



总电解反应:



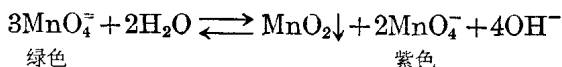
定期将 MnO_2 取下, 经粉碎、水洗、干燥后即得成品——电解二氧化锰。自阳极室流出的废电解液中含有 H_2SO_4 , 送至浸渍工序循环使用。

两种产品与软锰矿粉比较, 在分散度和晶格方面都有显著的变化, 提高了化学活性, 其中电解锰粉还具有纯度高、电化学活性大的优点, 用于锌锰电池可大大提高电池的容量。

三、高锰酸钾

锰的高价态化合物有锰(VI)酸盐和高锰(VII)酸盐, 其中以高锰酸钾为主。

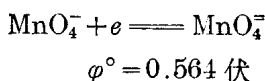
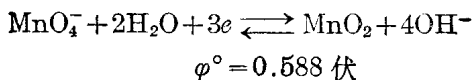
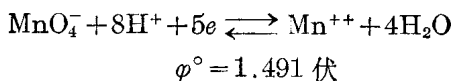
锰酸盐很不稳定, 只能存在于强碱性介质中, 在中性或酸性溶液中将发生歧化反应, 使总锰的 $2/3$ 转化为 MnO_4^- :



根据这个原理, 可用酸化法(如通入 CO_2 气体), 由锰酸盐制取高锰酸盐。但缺点是不太经济, 故目前主要采用电解法制取。

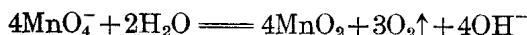
高锰酸钾又名灰锰氧, 是深紫色的晶体, 易溶于水, 溶液呈紫红色。 MnO_4^- 离子处于锰的最高价态, 具有很强的氧化能力, 不论在酸性、中性或碱性介质中都是强氧化剂。其还原

产物随介质不同而异，通常在酸性介质中得到肉色的 Mn^{++} 离子；中性或弱碱性介质中生成褐色的 MnO_2 ；在强碱性介质中(当还原剂量较少时)则得到绿色的 MnO_4^- 离子。这些反应的标准电极电位为：

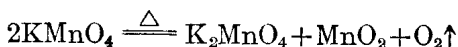


由此可见，其氧化能力在酸性介质中最强。

鉴于 $KMnO_4$ 的强氧化性，它是实验室和工业生产中常用的氧化剂，在医药和日常生活中常用作消毒杀菌剂，治疗皮肤病等。但高锰酸钾溶液不太稳定，会缓慢分解而放出 O_2 。



高锰酸钾在酸性溶液中更易分解，日光对此反应有催化作用，因此需保存在棕色瓶中。此外，固体高锰酸钾受热($\sim 200^\circ C$)易分解放出氧气：



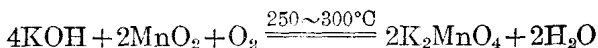
故在储存运输中要注意安全，不可近火。

粉状高锰酸钾与冷的浓硫酸作用生成绿色油状液体——高锰酸酐 Mn_2O_7 ， Mn_2O_7 溶于冷水可形成酸性很强的高锰酸 $HMnO_4$ 。高锰酸不稳定，在水溶液中，其浓度大于 20% 就会分解。

工业生产高锰酸钾多采用电解法，其过程如下：

1. 混碱氧化

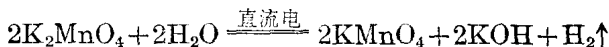
将软锰矿粉与氢氧化钾浓溶液混合后在回转窑内煅烧氧化:



氧化产物用 5% KOH 溶液浸溶, 可得绿色的锰酸钾溶液, 经澄清后可将残存的 MnO_2 从溶液中分离除去。

2. 电解

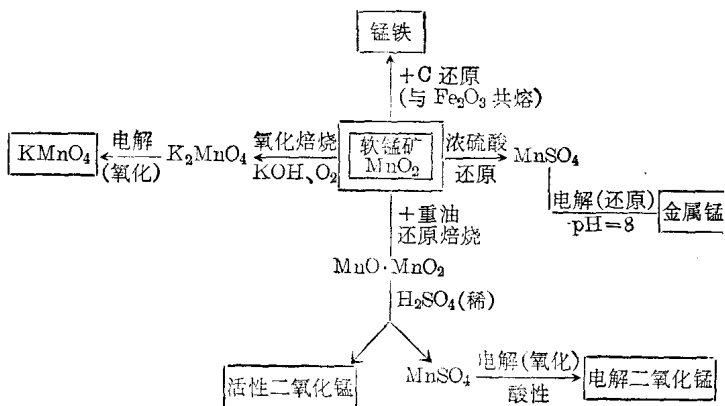
将澄清的锰酸钾溶液进行电解, 阳极(镀镍的不锈钢板)处生成高锰酸钾, 沉于槽底, 而铁阴极上则放出氢气:



电解所得的 KMnO_4 用重结晶法精制, 干燥后即得成品, KOH 母液经浓缩后返回氧化工序循环利用。

比较 K_2MnO_4 的歧化反应与电解反应, 可见采用电解法生产 KMnO_4 , 既可提高锰的转化率, 又可回收部分 KOH。

本节从锰的原子结构出发讨论了它的主要价态的化合物, 以及它们之间相互转化的条件。现以软锰矿制备各种锰的化合物为例进行小结:



习 题

1. 用二氧化锰(软锰矿)作原料,怎样制备 (1) MnCl_2 , (2) 锰酸钾, (3) 高锰酸钾, (4) 金属锰。
2. 用 1 吨含 80% MnO_2 的某软锰矿来制备高锰酸钾, 如果完全转化能得到多少高锰酸钾? 如果用酸化法可得多少?
3. 在制备电解 MnO_2 时, 除去铁、铜、镍、钴等杂质离子时采用什么方法? 基于什么原理?
4. KMnO_4 溶液为什么必须用棕色瓶贮存? KMnO_4 在不同介质中的还原产物是什么, 试举例说明。
5. 完成并配平下列方程式:
 - (1) $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}(\text{浓}) \longrightarrow$
 - (2) $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CO}_2 +$
 - (3) $\text{MnSO}_4 + \text{NaOH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 +$
 - (4) $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{H}^+}$

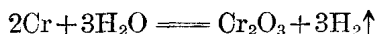
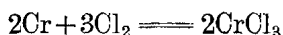
第三节 铬及其化合物

一、金属铬

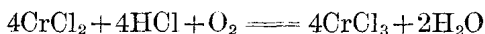
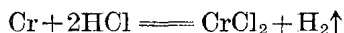
(一) 铬的性质和用途

铬是银白色有光泽的金属, 比重为 7.19、熔点(1875°C)、沸点(2665°C)都很高, 硬度也较大, 是金属中最硬的, 铬还具有较强的抗腐蚀性能, 并能与许多金属形成合金。

铬的化学性质, 按它的标准电极电位 $\varphi^\circ_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0.74$ 伏和锌($\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76$ 伏)较接近, 应属较活泼的金属。但实际上, 常温下, 铬在空气和水中都很稳定, 只有在加热时, 才能与氧、氯、硫等作用, 赤热时, 还能与水蒸气作用。



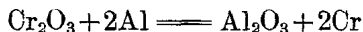
室温下, 铬缓慢地溶解于稀盐酸和稀硫酸, 在热盐酸中溶解较快, 生成蓝色的二价铬盐, 它在空气中会很快地氧化成绿色的三价铬盐。



在热的浓硫酸中铬能迅速地溶解, 但却不溶于冷的稀或浓硝酸。铬在空气、水或硝酸中之所以那样稳定, 是由于铬的表面形成一层紧密牢固的氧化物(Cr_2O_3)薄膜, 使其成“钝态”而具有保护作用。许多精密仪表和机械零件常镀上铬层以增加耐磨耐蚀性和美观, 故铬是一种优良的电镀材料。铬能与其他金属形成合金, 是一种重要的合金元素, 大量地用于制造各种合金钢、铬钢和含铬量在 10% 以上的“不锈钢”, 广泛用于机器制造、国防、冶金和化学工业中。此外, 铬镍合金可用于制电热丝。

(二) 铬的冶炼

铬在自然界中主要以铬铁矿的形式存在。金属铬的冶炼, 一般先将铬铁矿碱熔^①制得铬酸钠; 然后在铬酸钠溶液中, 缓缓加入 Na_2S 溶液产生 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 将 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 高温焙烧即分解得 Cr_2O_3 ; 最后再用铝热法将氧化铬还原为金属铬:



用这种方法制得的铬是不太纯的, 若用电解法则可得很纯的铬。

^① 见后面铬酸钠制备部分。

冶炼合金钢所需的铬，通常不用纯铬，而使用铬铁(30~60%Cr)。铬铁是由铬铁矿直接在高炉中用焦炭还原而制得的。



二、铬的化合物

铬是第四周期第 VI 族(VIB)的元素。它的外围电子层构型为 $3d^5 4s^1$ ，这 6 个价电子在不同条件下可全部或部分地失去，因此，铬具有变价，能生成各种价态的化合物。其中 +3 和 +6 价铬的化合物最为常见，且较稳定，应用也较广泛(+6 为铬的最高氧化数，与族号相同)。此外，氧化数为 +1、+2、+4、+5 的化合物不太稳定。不同价态的化合物，各具其特征的颜色。

(一) 铬酸盐和重铬酸盐

最常见和主要的 +6 价铬的化合物是重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，俗称红矾钠和红矾钾，它们都是橙红色晶体，是工业生产中常用的氧化剂和化工原料。尤其是重铬酸钠常用来生产其他铬的化合物，是铬盐生产的母体，我们从重铬酸盐着手，介绍它有关的性质、用途和制法。

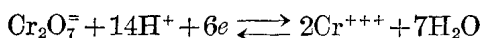
1. 铬酸盐和重铬酸盐的转化

铬酸酐(CrO_3)溶于水，形成铬酸 H_2CrO_4 。若溶液中 H^+ 离子浓度增大，还能生成复杂的多酸^① $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ；当 $x=2$ 、 $y=1$ 时的多酸称为重铬酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，此外还可能形成 $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^-$ 、 $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^-$ 等多铬酸根离子。铬酸和重铬酸都是强

^① 多酸是由简单的含氧酸聚合而成，即具有不止一个中心原子的含氧酸。由同一种酸根离子所组成的多酸称同多酸，如重铬酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。若由两种或两种以上的酸根离子所组成的多酸称杂多酸，如十二钨磷酸根离子 $[\text{P}(\text{Mo}_9\text{O}_{10})_4]^-$ 。

2. 重铬酸盐的氧化性

重铬酸盐在酸性溶液中是强氧化剂。它可以使 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 I^- 、 Fe^{2+} 等离子氧化为 S 、 SO_4^{2-} 、 I_2 和 Fe^{3+} ，而本身则还原为 Cr^{3+} 离子，同时溶液的颜色由橙红色 ($Cr_2O_7^{2-}$) 转变为绿色 (Cr^{3+})。



$$\varphi^\circ = 1.33 \text{ 伏}$$

重铬酸钾在酸性溶液中，能将 Fe^{2+} 离子氧化成 Fe^{3+} 离子。



分析化学上常利用这一反应来测定铁的含量。

实验室里也可用重铬酸钾氧化浓盐酸以制备少量氯气。



重铬酸钾的饱和溶液和浓硫酸的混合物叫铬酸洗液，又称清洁剂。它具有强氧化性，在实验室里常用来洗涤玻璃仪器，以除去器壁上沾附的污垢，若洗液经反复使用变成绿色，表明其中的 $Cr(VI)$ 几乎都转变成 Cr^{3+} 离子，此时洗液已失效。

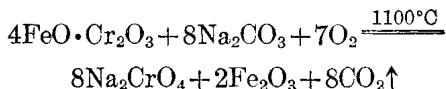
重铬酸盐除用作氧化剂外，还用于颜料、制革、印染等工业以及生产其他铬盐产品。重铬酸盐中重铬酸钠不易提纯，易潮解，价廉，主要用于工业生产。而重铬酸钾不易潮解，易提纯，故实验室中应用较多。

3. 重铬酸钠的制备

铬铁矿 $FeO \cdot Cr_2O_3$ (含杂质 Al 、 Si 等) 是重铬酸钠生产的主要原料。从铬铁矿制备重铬酸钠关键的一步，是将不溶性的 $Cr(III)$ 化合物氧化成可溶性的 $Cr(VI)$ 化合物，其生产过程大致如下：

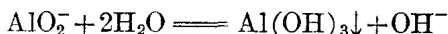
(1) 碱熔氧化：使三价铬氧化为六价铬的必要条件是碱

性介质。将铬铁矿、纯碱、白云石 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、石灰石粉和少量矿渣按一定比例均匀混合,送入回转炉并通入空气,进行高温煅烧氧化,氧化铬 Cr(III) 在纯碱存在的条件下被空气中的氧气氧化成铬酸钠 Cr(VI), 碱熔氧化的主要反应为:

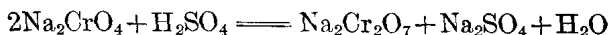


白云石和石灰石的作用,是利用高温下分解放出 CO_2 , 使物料疏松,促进铬铁矿氧化完全。

(2) 浸取与除铝: 用水浸取熔块,铬酸钠溶入水中,少量铝成 NaAlO_2 进入溶液。溶液呈碱性。首先沉降除去不溶物铬渣,然后加酸调节溶液的 pH 值至 7~8 (常用酸性 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 母液来中和),使 AlO_2^- 离子发生水解生成氢氧化铝沉淀析出。



(3) 酸化转化: 除铝后的铬酸钠溶液,加浓硫酸酸化,使铬酸钠转化成重铬酸钠。



(4) 浓缩结晶: 利用 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶解度的不同(前者小),将酸化液多次蒸发浓缩,使 Na_2SO_4 逐步结晶析出、分离除去。最后冷却结晶得到 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 橙红色晶体。

转化时除用硫酸酸化外,也有用碳化法,即用加压的 CO_2 气体来处理铬酸钠溶液。



碳化法不仅用 CO_2 代替了大部分硫酸,而且副产的 NaHCO_3 可代替纯碱回收利用。此法流程较长,加压操作,设备投资较大,但从综合利用资源来看,碳化法还是比较合理的。

欲生产重铬酸钾，可将重铬酸钠和氯化钾经复分解反应而制得。

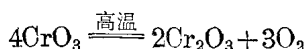


(二) 铬酐 (CrO_3 三氧化铬)

铬酐是橙红色针状结晶，常由固体重铬酸钠和浓硫酸作用制得：



CrO_3 易溶于水 (15°C 时 100 克水中能溶解 166 克 CrO_3)，生成铬酸和重铬酸。铬酐是很强的氧化剂，遇到有机物质如酒精等，即猛烈反应甚至着火，而本身则还原为 Cr_2O_3 。三氧化铬热稳定性差，加热超过其熔点 (167°C) 时，便逐步分解放出氧气，最后得 Cr_2O_3 。

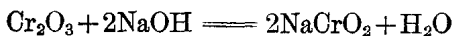
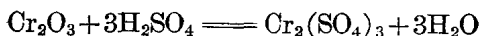


铬酐大量用作镀铬原料，此外也用作氧化剂、媒染剂以及石油化工中脱氢、裂化等的催化剂。

(三) 三氧化二铬和氢氧化铬

1. 三氧化二铬

三氧化二铬 Cr_2O_3 是暗绿色的固体粉末，不溶于水，化学性质较稳定，广泛用作油画、玻璃、搪瓷、瓷器等的绿色颜料，通称铬绿。它难溶于水，但能溶于酸生成铬盐，也能溶于碱生成亚铬酸盐，是两性氧化物。

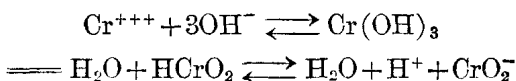


Cr_2O_3 也是铬铁矿制金属铬的重要中间产品。

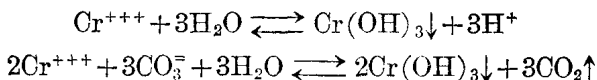
2. 氢氧化铬

三氧化二铬对应的水化物是氢氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，往三价

的铬盐溶液中加碱可以得灰蓝色的胶状 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。氢氧化铬也具两性, 在溶液中有如下的电离平衡:



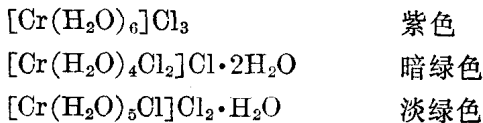
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的酸式和碱式离解程度都不大, 因此无论是铬盐 (Cr^{+++}) 或亚铬酸盐 (CrO_2^-) 在水溶液中都能水解, 例如铬(III)盐溶液呈酸性, 当其中加入 Na_2CO_3 时, 析出的沉淀不是碳酸盐而是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。



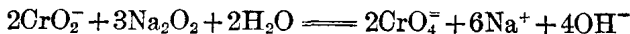
最常见的三价铬盐是硫酸铬和它的复盐铬钾矾 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 它们在水溶液中均能水解成吸附力较强的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 故可用于鞣革和印染工业。

3. 三价铬离子的特性

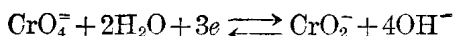
铬(III)离子的特性是易形成络离子。它可以和 H_2O 、 NH_3 及其他阴离子配位体形成一系列络离子, 配位数一般为 6。例如无水三氯化铬是紫红色晶体, 它的水溶液在不同温度和不同 Cl^- 离子浓度条件下呈现不同的颜色, 就是由于 Cr^{+++} 离子在水溶液中可形成不同结构的络离子而引起的。



铬(III)盐在碱性溶液中具有还原性, 例如铬(III)盐在碱性介质中可以被 H_2O_2 或 Na_2O_2 等氧化剂氧化成黄色铬酸盐:

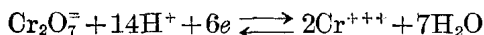


同此反应有关的标准电极电位:



$$\varphi^\circ_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-} = -0.13 \text{ 伏}$$

可见铬(III)在酸性溶液中是稳定的,在碱性溶液中才具还原性。再联系上述的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子的氧化性



$$\varphi^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+++}} = +1.33 \text{ 伏}$$

比较这两个电极反应和电极电位可知:三价铬和六价铬的化合物可以相互转化,溶液的 pH 值对转化有很大的影响。在酸性介质中,铬(VI) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子是强氧化剂,易被还原为 Cr^{+++} 离子;在碱性介质中铬(III) CrO_2^- 离子具还原性可被氧化为 CrO_4^{2-} 离子。

在周期表中与铬位于同一副族的还有钼与钨。铬、钼、钨三元素组成铬族(VIB)。它们都是高熔点、高沸点、高硬度的金属,均可用作特种钢的合金元素,由于钨具有高熔点(金属中最高 3410°C),最不易挥发,又具可塑性,所以钨可作灯丝,电子管的电极。Mo 及 W 的化学性质较铬稳定,钼只与沸热盐酸、热浓硫酸、浓硝酸或王水才发生作用。钨与一般无机强酸不作用,它只能慢慢溶于氢氟酸和硝酸的混合液中。 MoO_3 和 WO_3 的氧化性比 CrO_3 显著地差。钼酸 H_2MoO_4 和钨酸 H_2WO_4 的酸性也较弱,在酸性条件下也能形成多钼酸和多钨酸,且比铬更为突出,可形成一系列杂多酸和杂多酸盐,这是钼、钨的一个显著特性。我国的钼、钨储量均占世界首位,这些丰富的资源为钼、钨及其化合物的应用创造了极为有利的条件。

习 题

1. 重铬酸钾水溶液中存在何种离子平衡? 加酸或加碱对平衡有何影

响? 溶液颜色会发生什么变化?

2. 实验室里用重铬酸钾饱和溶液和等体积的浓 H_2SO_4 混合物来做洗涤剂的原理是什么? 为什么清洁剂变成绿色时就失效了?
3. 举例说明三价铬的还原性、六价铬的氧化性, 并指出它们相互转化的反应条件。
4. 以铬铁矿为原料, 怎样制得重铬酸钠、金属铬和铬铁合金并用方程式表示各步的反应。
5. 某厂日产 $Na_2Cr_2O_7$ 10 吨, 如果铬铁矿的纯度为 80%, 问理论上该厂每日消耗铬铁矿多少?

第四节 钛及其化合物

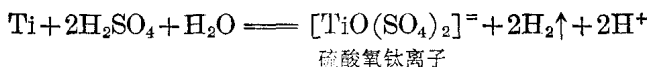
一、金属钛的性质和用途

钛是周期系 IVB 族元素, 钛原子的外电子层结构为 $3d^2 4s^2$, 所以它也是一种金属元素, 在化学反应中可以形成 +4、+3、+2 价的化合物。

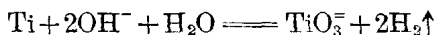
金属钛的外形象钢, 粉末呈深灰色, 它具有比重小(4.5)、熔点高($1668^\circ C$)、强度大和良好的可塑性, 它兼有钢的强度大和铝的比重小等特点。

常温下, 钛的化学性质很不活泼, 这是因为它很易在任何含氧的介质中形成一层薄而坚固的氧化膜, 即使被破坏也会马上再生。这种表面膜的存在, 使钛不与潮湿的氯、氯化物溶液及硝酸等氧化性酸作用。对海水的抵抗力特别强。在室温下, 钛难溶于稀硫酸和稀盐酸中, 但遇还原性介质, 如热的浓盐酸时, 表面膜就被破坏而腐蚀。若在其中加入氧化剂(如氯气、铬酸盐、 $FeCl_3$ 、硝酸等), 则可显著地降低对钛的腐蚀, 所以钛与王水也不起作用。

钛能与 F^- 和 SO_4^- 离子络合，因此它易溶于含有氢氟酸和硫酸的溶液：



在室温下，钛不与稀碱作用，但随着温度和浓度的提高，钛就会被腐蚀：



钛在空气中加热到 $500\sim 600^\circ C$ 时，还很稳定，不过在氧气流和发烟硝酸中易燃烧生成 TiO_2 。在高温时能与卤素、氮、氧、氢等非金属化合，还能与碳生成难熔、坚硬的 TiC （熔点 $3100^\circ C$ ），用以制造耐热的超硬合金。钛粉能吸收大量氢气和氧气，在电子管制造中用作除氧剂，可使管内达到高度真空，延长电子管使用寿命。

总之，钛具有重量轻、强度高、耐高温、耐腐蚀等优点，钛和钛合金是现代国防工业、造船工业、化学工业、医疗等方面不可缺少的结构材料。用钛合金制得的飞机、火箭、导弹、地球卫星，既耐高温、又能减轻重量；制造的舰艇、潜水艇既能防止海水腐蚀，又能获得较大的浮力；在化工上用以制造各种耐腐蚀设备，其许多性能甚至比不锈钢优越；用钛代替石墨做阳极，可延长电极寿命。随着科学技术的迅速发展，钛材料在制造超高压、超高温、超低温等条件下操作的机械零件中，占有极其重要的地位。

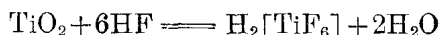
二、钛的重要化合物

钛的化合物主要是 +4 价的 TiO_2 、 $TiCl_4$ 以及钛酸盐。三

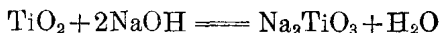
价钛的化合物较不稳定，具有强还原性，二价钛化合物很少，且更不稳定。

(一) 二氧化钛

二氧化钛在自然界中以金红石存在，一般为红色或黄红色晶体。纯二氧化钛为白色粉末，熔点高(800°C)，不溶于水、稀酸或稀碱溶液，但可与热的浓硫酸或氢氟酸作用生成硫酸氧钛或六氟钛酸。



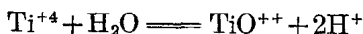
它也能与浓碱(或熔融的纯碱)作用生成钛酸盐：



所以 TiO_2 是一种两性氧化物。

二氧化钛用途很广，它除了可提炼金属钛和钛合金外；还是一种优良的白色颜料(俗称钛白)，它兼有铅白 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 的掩盖性和锌白 ZnO 的持久性，粘着力强，常用于颜料、涂料、搪瓷、橡胶、合成纤维、造纸等。此外，二氧化钛还可用作催化剂。

TiO_2 对应的氢氧化物 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (或称钛酸 H_4TiO_4) 也具有两性。因此，+4 价的钛可以形成钛盐(如 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4) 和钛酸盐(如偏钛酸钡 BaTiO_3 、钛酸钠 Na_4TiO_4)。四价钛盐极易水解。



即使在强酸性溶液中，四价钛也常以钛氧基离子 TiO^{2+} (或叫钛酰离子) 存在。在加热煮沸条件下， TiO^{2+} 离子与 H_2O (或 OH^-) 作用，生成白色的偏钛酸沉淀：

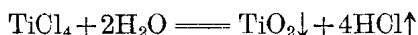


至于钛酸盐大多数都不溶于水，溶于水的则几乎完全水解。钛

酸盐中应用较多的是偏钛酸钡，是超声波技术中的重要材料。另外，由于它的介电常数很大，还用以制造体积小、电容大的电容器等。

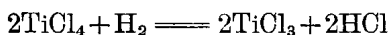
(二) 四氯化钛

TiCl_4 是一种具有刺激性嗅的无色液体，沸点 136°C ，熔点 -23°C ，在潮湿空气中剧烈水解而产生浓烟：



式中 TiO_2 是以 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。

TiCl_4 在高温、惰性气体中，易被氢、碱金属(Na)或碱土金属(Mg)还原，产物可以是低价氯化物直到金属钛：



TiCl_4 主要用于制造金属钛，少量用以制造烟幕剂和用作某些有机化学反应的催化剂。

三、金属钛和二氧化钛的生产

(一) 钛的存在和制备

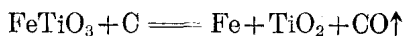
钛在地壳中的含量相当丰富，几乎所有的晶形岩石中都含有钛，它的储存量居金属的第七位，在所有元素中排列第十位，比常见的 C、Cl 还多。但过去一直被列入稀有元素之列，这是因为钛的矿藏比较分散，其化合物很稳定，又易与氮、氧、氢、碳等化合，冶炼纯金属钛比较困难的缘故。

工业价值较大的钛矿有钛铁矿 $\text{FeTiO}_3(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2)$ 和金红石。我国有丰富的钛矿资源，居世界前列，尤以钛铁矿为多。建国以来，在毛主席革命路线指引下，我国的钛工业从无到有，从小到大，海绵钛和钛材加工得到了大幅度的增长。

目前，国内外生产钛和二氧化钛的方法主要采用氯化法

和酸溶法,我国生产金属钛以氯化法为主,生产二氧化钛以酸溶法为主。

制备金属钛,首先将精选的钛铁矿砂和还原剂(如无烟煤),在电弧炉内于 1600°C 下进行还原熔炼,得到 92% 左右 TiO_2 的高钛渣,氧化亚铁则被还原为生铁:

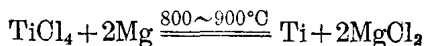


再把高钛渣(或金红石)粉碎、磁选去铁后,再与还原剂石油焦混和,在 800~900°C 的沸腾氯化炉中,通入氯气氯化:



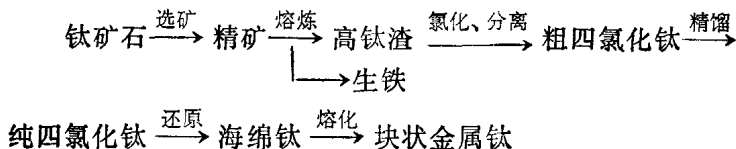
气态氯化物(包括矿石中带入的铁、硅、钒、铝等杂质氯化物),经冷凝分离得到粗四氯化钛(98%)。再进一步精馏得到纯度为 99.9% 以上的 $TiCl_4$ 。

在高温时,钛极易与氧、氮等化合,因此四氯化钛必须在氩气的保护下,在还原炉中被熔融的镁还原,制得海绵钛。



海绵钛经冷却后,才可取出、破碎、包装。如欲生产致密的钛坯和钛合金,一般还须在真空电弧炉中熔化铸成钛锭。而反应生成的 $MgCl_2$ 送往电解工段回收其中的镁。

生产金属钛的总过程可归纳如下:

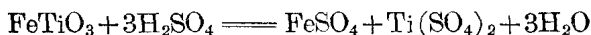
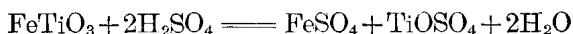


(二) 二氧化钛的制备

1. 硫酸钛溶液的制备

先将磨细的钛铁矿和 93% 浓硫酸在反应器中混合,再加

水稀释(控制硫酸浓度为 88~89%), 利用稀释热使钛铁矿和硫酸作用:

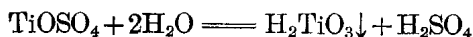


上述反应是液固相反应, 反应速度较慢, 需有一定时间进行陈化, 使酸解完全。

生成的产物中除了硫酸钛、硫酸氧钛以及硫酸亚铁外, 还含有从矿石中带进的不溶性杂质(碳、硅、铅、钙等化合物以及未分解的矿砂、少量 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 的早期水解产物), 和可溶性的微量杂质(铬、锰、镁、钒等的硫酸盐)。净化的方法, 先将产物用水浸取, 同时加入铁屑, 以防止亚铁离子被氧化, 并使少量的 Fe^{+++} 离子被还原为 Fe^{++} 离子, 然后沉降除去不溶物。澄清液冷却到 $0\sim 3^\circ\text{C}$, 其中硫酸亚铁呈 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶析出, 经过滤除去。硫酸钛溶液(包含可溶性杂质)送水解工序制取偏钛酸。

2. 偏钛酸的制取

硫酸钛溶液经加热(70°C)水解生成白色的偏钛酸沉淀:



经过滤、洗涤除去可溶性杂质后, 得到的偏钛酸沉淀, 送往煅烧粉碎工序。母液中含有大量硫酸, 可回收利用。

3. 煅烧、粉碎

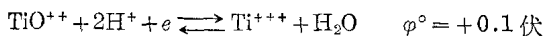
偏钛酸在回转窑中于 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 高温下煅烧、脱水, 再经粉碎就得到白色的 TiO_2 粉末成品。

二氧化钛就其晶形一般可分金红石型和锐钛型两种, 不同晶型的二氧化钛, 其具体生产过程有所不同, 上述介绍的只是二氧化钛生产的基本方法。

不论是氯化法制得的 TiCl_4 和酸溶法制取的 TiO_2 ，都可用电解法得到纯度较高的金属钛。它的过程较简单，可连续生产，是制取金属钛的发展方向。

习 题

1. 金属钛具有哪些优良性能和用途？
2. 二氧化钛具有哪些性质？为什么是一种优良的白色颜料？
3. 如何从钛铁矿制备 TiO_2 和金属钛？在制备过程中利用了钛及其化合物的哪些性质？
4. 根据下列各物质的电极电位值：



说明：(1) 在精制硫酸钛溶液时，为什么可以用金属铁除去 Fe^{+++} 离子？

(2) 当还原剂金属铁加入过多时， TiO^{++} 离子是否也会被还原？亚铁离子能否还原 TiO^{++} 离子？

第五节 过渡元素的通性

“就人类认识运动的秩序说来，总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物。”在分别讨论铁、锰、铬、钛及其化合物性质的基础上，本节将以原子结构、元素周期律等化学理论为指导，进一步讨论过渡元素的共同性质，找出某些规律性，以指导对其他过渡元素性质的认识。

过渡元素的原子结构有两个基本特征：一是最外层和次外层电子一般均未填满，次外层有不完全的 d 电子 (d^{1-10})，最外层只有 1 个或 2 个 s 电子。二是原子半径一般较小。在同一周期中，从左到右过渡元素的原子半径依次减小。这是由

于随着核电荷数的增加,核对电子吸引因素的增强,超过了电子间排斥因素增强的缘故;但又由于核外增加的电子填充在次外层,故对原子半径的影响不象主族元素那样明显,而是缓慢地递减着(IB前后原子半径有所增大)。在同一族内,自上而下,原子半径略有增大,但也不象主族那样显著,特别是第五、六周期同族元素的原子半径较为接近,有的甚至反常。这种结构特征决定了过渡元素具有一系列类似的物理性质和化学性质。

过渡元素由于比其他金属元素有较多的价电子参与金属键的形成,又具有较小的原子半径,因此过渡元素的金属晶格极为牢固,具有密度大、硬度大、熔点高、沸点高、导热与导电性好等特点,同时由于它们的原子半径接近,彼此间易形成各种合金。过渡元素这种良好的性能,导致它成为现代工程技术中重要的结构金属和合金材料,例如铌、钽及其合金有很好的高温机械性能,大量用于航空及宇航方面作为结构材料,含铌合金还应用于超导方面;锆和铪分别是原子能反应堆理想的结构材料和控制棒,铪粉末还用作火箭推进剂。过渡元素的某些性质参见表 14-2。下面将对过渡元素化学性质的某些共性展开讨论。

一、过渡元素的金属性

过渡元素都是金属,故又称过渡金属。但其金属性一般都较弱,金属性的递变规律也不象主族元素那样明显,并且还有着与主族元素不同的递变特点。

同一周期的过渡元素从左至右金属性逐渐减弱,但不象主族那样迅速减弱,而是由于原子半径递减甚慢,金属性在缓慢地减弱。例如第四周期的过渡元素均为金属,都能从非氧化

性酸中置换出氢，它们的标准电极电位均为负值(Cu 例外)。见表 14-3。

表 14-3 第四周期过渡元素的金属标准电极电位(伏特)

电 位 金 属	电 对	M^{2+}/M	M^{3+}/M	M^{4+}/M
Sc			-2.0	
Ti				-0.95 TiO^{2+}/Ti
V				-1.5
Cr			-0.71	
Mn		-1.190		
Fe		-0.44		
Co		-0.28		
Ni		-0.23		
Cu		+0.337		
Zn		-0.763		

在同一族中，自上而下，过渡元素的金属性略有减弱(IIIB除外)，这就与主族元素不同。例如 IB 铜付族的 Cu、Ag 不溶于稀盐酸和稀硫酸，但能溶于稀硝酸，而 Au 只能溶于王水中。VIB 铬付族的 Cr 能溶于稀盐酸和稀硫酸；而 Mo 则不能，只溶于煮沸的稀盐酸和热的硫酸或硝酸；至于 W 不能溶于一般酸，只溶于氢氟酸和硝酸的混合酸中。同一族中金属性递减的原因，是由于核电荷迅速增加，原子半径却增大较少，导致核电荷对价电子的吸引作用成为矛盾的主要方面。

二、过渡元素的变价

主族元素的成键价电子为最外层电子 (s 和 p 电子), 最高正氧化数等于其族数。过渡元素不仅最外层的 ns 电子是价电子, 且其次外层的 $(n-1)d$ 电子也可依次参与成键, 因而过渡元素具有变价的特性。例如, 锰在 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 K_2MnO_4 和 $KMnO_4$ 等化合物中, 其氧化数分别为 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$ 、 $+6$ 和 $+7$ 。绝大多数过渡元素的最高正氧化数也等于其族号(即等于 d 、 s 电子的总数)。例如第四周期的钪、钛、钒、铬和锰的最高正氧化数分别为 $+3$ 、 $+4$ 、 $+5$ 、 $+6$ 和 $+7$ 。第八族则有所不同, 目前只知钌和铑有 $+8$ 价的化合物 (RuO_4 和 OsO_4), IB 族元素也例外。

过渡元素的氧化态递变也表现有一定规律性。一般说来, 在同一周期中, 从左到右, 由 IIIB 至 VIII 族, 元素的高氧化态逐渐趋向不稳定, 低价态则越来越稳定。例如钛的 $+4$ 价化合物是稳定的; 铬的 $+6$ 价化合物呈显强氧化性, 易被还原为稳定的 $+3$ 价铬盐。在同一族中, 自上而下, 高氧化态趋向于稳定, 低价态趋向不稳定。上面的元素(第四周期)一般呈低价氧化数, 而下面的元素(第五、六周期)主要呈高氧化态。例如铬族中, 铬以低价的 Cr_2O_3 较稳定, 而钼、钨则以高价的 MoO_3 和 WO_3 较为稳定。这种情况与主族元素自上而下高价态越不稳定恰好相反。

每一过渡元素几乎皆有不同价态, 其中有的较稳定, 有的较不稳定, 过渡元素的各种价态在一定条件下可相互转化, 当它由低价态转变为较稳定的高价态时就显还原性; 由高价态转变为较稳定的低价态时则显氧化性。例如, $+3$ 价的铬

比较稳定。故 CrCl_2 等 +2 价的铬的化合物是还原剂，而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等 +6 价的铬化合物则是氧化剂。过渡元素中某些不稳定的高氧化态化合物如重铬酸盐、高锰酸盐等都是常见而很有价值的强氧化剂。

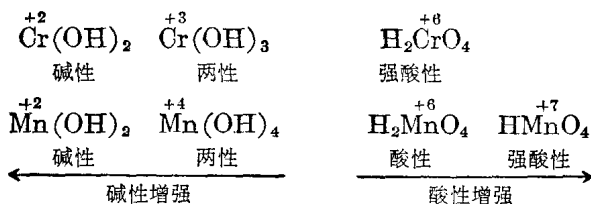
三、过渡元素氧化物和氢氧化物的 酸碱性和溶解性

过渡元素氧化物及其氢氧化物的酸、碱性递变规律和主族元素的变化规律是一致的。在同一周期中，从左到右，过渡元素的高价氧化物相应水化物的碱性依次减弱，而酸性依次增强，见表 14-4。其原因与主族一样，可从 $\text{R}-\text{OH}$ 结构来分析，自左至右，随着元素电负性的逐渐增大，导致 $\text{R}-\text{O}$ 键逐渐牢固； $\text{O}-\text{H}$ 键相对地松弛而易断裂，使酸性增强。同一族中，从上到下，过渡元素高价氧化物相应水化物的碱性增强，而酸性减弱，见表 14-4。一般也可从 $\text{R}-\text{OH}$ 结构来分析。

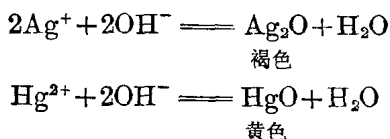
表 14-4 过渡元素最高氧化态氧化物水合物及其酸碱性

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	
碱性 增 强	$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 弱碱性	$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 两性	HVO_3 酸性	H_2CrO_4 强酸性	HMnO_4 强酸性	酸性 增 强
	$\text{Y}(\text{OH})_3$ 中强碱性	$\text{Zr}(\text{OH})_4$ 两性、微碱性	$\text{Nb}(\text{OH})_5$ 两性	H_6MoO_4 弱酸性	HTeO_4 酸性	
	$\text{La}(\text{OH})_3$ 强碱性	$\text{Hf}(\text{OH})_4$ 两性、微碱性	$\text{Ta}(\text{OH})_5$ 两性	H_2WO_4 弱酸性	HReO_4 弱酸性	
	$\text{Ac}(\text{OH})_3$ 强碱性					
	→ 酸性增强					

同一元素若能生成几种氧化物及相应的水化物时，其价态越高，酸性越强；价态越低，碱性越强。这是由于从低价到高价，离子半径减小，电负性增大的缘故。例如铬、锰的氢氧化物：



大多数过渡元素的氧化物及其氢氧化物难溶于水，因此其氢氧化物通常是在可溶性盐溶液中加入碱沉淀而得，并且过渡元素的氢氧化物一般不稳定，受热即脱水分解成氧化物，尤其是 IB、IIB 族的一些氢氧化物生成后立即分解。



四、过渡元素水化离子的颜色

主族元素的离子一般无色，而过渡元素的水化离子往往是有颜色的，表 14-5 列出了第四周期过渡元素水化离子的颜色。

表 14-5 表明，那些具有 d^{1-9} 结构的离子，或者具有 f^{1-13} 结构的离子，即具有未配对的 d 电子或 f 电子的离子，一般会呈现一定的颜色。而 d^0 结构（如 Sc^{+++} 、 Ti^{+4} ）、 d^{10} 结构（如 Cu^+ 、 Zn^{++} ）离子以及具 f^0 、 f^7 （如 Gd^{+++} ）和 f^{14} 结构的离子都是无色的。这就说明离子的颜色可能与未填满的 $(n-1)d$ 或

表 14-5 第四周期过渡元素水化离子的颜色

d 电子数目	未配对 d 电子数	氧化态及水化离子的颜色	
0	0	Sc ⁺⁺⁺ (无)	Ti ⁺⁴ (无)
1	1	Ti ⁺⁺⁺ (紫)	V ⁺⁴ (蓝)
2	2	V ⁺⁺⁺ (绿)	
3	3	V ⁺⁺ (紫)	Cr ⁺⁺⁺ (绿)
4	4	Cr ⁺⁺ (蓝)	Mn ⁺⁺⁺ (紫)
5	5	Mn ⁺⁺ (肉色)	Fe ⁺⁺⁺ (黄)
6	4	Fe ⁺⁺ (浅绿)	
7	3	Co ⁺⁺ (浅红)	
8	2	Ni ⁺⁺ (绿)	
9	1	Cu ⁺⁺ (蓝)	
10	0	Cu ⁺ (无)	Zn ⁺⁺ (无)

($n-2$) f 电子层结构有关。这种未配对的成单 d 电子或 f 电子, 容易被可见光所激发, 当电子从基态跳到激发态, 就吸收特定波长的光, 而强烈地散射某些波长的光, 致使离子产生相应的颜色。例如, Cr_2O_3 在白光的照射下散射绿光所以呈绿色。上述这些仅仅是对物质呈色原因的一种解释, 其实呈色原因是很复杂的, 目前还没有一种比较完善的理论能够解释全部事实。然而对于我们来说, 更重要的是从实践中熟悉各种离子及化合物的颜色, 以鉴定金属离子或进行定量分析。

由过渡元素所组成的一些复杂离子以及化合物, 如络离子、氧化物、硫化物等, 也有其特征的颜色。例如络离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ 呈黄色、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ 呈红色。复杂离子 $\text{CrO}_4^{=}$ 呈黄色、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-}$ 呈橙色、 MnO_4^{-} 呈紫色, 其中 Cr^{+6} 、 Mn^{+7} 离子具有 d^0 结构似乎应无色, 但由于复杂离子内部氧原子和铬或锰原子之间存在着强烈的极化作用致使呈现不同的颜色。

五、过渡元素易形成络合物

因为过渡元素离子的半径较小、电荷较大，即有较大的电负性，能强烈地吸引电子；同时又存在未充满的 $(n-1)d$ 轨道和空的 ns 和 np 轨道，即有足够的空轨道以容纳配位体所给予的电子对而形成配位键，因此，过渡元素的离子易作为络合物的中心离子而形成各种络合物，所形成的络合物一般比较稳定。例如亚铁氰化钾 $K_4[Fe(CN)_6]$ ，铁氰化钾 $K_3[Fe(CN)_6]$ ，三氯化六水合铬 $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ 等。

由于络合物的形成改变了原来简单离子的性质，如溶解性、稳定性、氧化还原性等。因此过渡金属形成络合物，无论在离子的分析鉴定或元素的分离提纯等方面，都具有重要的意义。

综上所述，由于过渡元素原子结构的特殊性，从而决定了它具有和主族元素不同的共性：过渡元素都是金属，具有变价，易形成络合物，其水化离子和化合物各呈不同的颜色等等。掌握了过渡元素的通性，将有助于我们对其他个别过渡元素性质的认识。下面将对稀土元素作一概括的介绍。

习 题

1. 为什么过渡元素都是金属？为什么同周期过渡元素的金属性差别不大？为什么同族过渡元素金属性依次减小？
2. 为什么许多过渡元素的离子具有颜色和络合作用？
3. 为什么过渡元素具有可变的化合价？它们的高价态和低价态化合物表现怎样的氧化还原性能？

第六节 稀 土 元 素

在周期表 IIIB 族的 57 号元素镧 La 的位置上，还包括原

子序数从 58 到 71 号的 14 种元素。这 14 种元素和镧一起统称镧系元素。IIIB 族的钪 Sc、钇 Y 和镧系元素性质相似，同时在自然界中常共生在一起，化学上常把钪、钇和镧系元素列在一起总称为稀土元素^①，共十七种。

一、稀土元素的性质

镧系元素的电子层结构为 $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ 。它们随着原子序数的增大，电子依次填充在外数第三层的 $4f$ 轨道上，而最外两个电子层结构却几乎相同，故物理性质和化学性质十分相似，见表 14-6。

稀土元素一般是银白带灰色的金属，有延展性，性较软，但熔点高。稀土元素是比较活泼的金属，能与氧、氮、硫等非金属反应，有的（象铈）甚至在空气中摩擦就起火花（稀土元素是打火石的组成之一）。它们缓慢地跟水反应产生氢气，并易和稀酸作用。镧系金属的标准电极电位由 La(-2.4 伏) 递降到 Lu(-2.1 伏)，这表明了它们的金属性依次减弱。稀土元素在化合物里一般表现稳定的 +3 氧化态；由于 $4f$ 电子层倾向于保持或接近全空、半充满或全充满的稳定结构，也会呈现其他不同的价态，如 58 号 Ce、65 号 Tb 显 +4 氧化态；63 号 Eu、70 号 Yb 能呈 +2 氧化态。稀土元素氢氧化物的碱性接近碱土金属，并难溶于水，它们的氢氧化物，从 La 到 Lu，随着离子半径的减小，碱性渐次减弱，溶度积逐渐减小。稀土金属能与许多有机物如柠檬酸、乙二胺四乙酸等形成络合物，这些络合物的稳定性由 La 至 Lu 逐渐增大，这种稳定性的差异

^① “稀土”是由于过去认为在自然界中比较稀少，同时其氧化物又类似于土壤中的氧化物（如 Al_2O_3 ）而得名的。其实地壳中稀土元素的总贮量并不少，只是分布较分散、提炼较困难而已。因此，“稀土”是历史上遗留下来不十分科学的名称，不过现在仍习惯地沿用着。

表 14-6 稀土元素的电子层结构和某些性质

原子序数	元素名称	元素符号	M ⁺⁺⁺ 离子半径 (Å)	外围电子层结构	化合价	M ⁺⁺⁺ 离子颜色	金属活泼性	M(OH) ₃ 的碱性
21	钪	Sc	0.81	3d ¹ 4s ²	+3	无色	↓ 减	↓ 减
39	钇	Y	0.93	4d ¹ 5s ²	+3	无色		
57	镧	La	1.15	5d ¹ 6s ²	+3	无色		
58	铈	Ce	1.11	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	+3, +4	无色		
59	镨	Pr	1.09	4f ³ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	绿色		
60	钕	Nd	1.03	4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	+3	粉红色		
61	钷	Pm	1.06	4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	+3	红黄色		
62	钐	Sm	1.04	4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	黄色		
63	铕	Eu	1.12	4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	浅红色		
64	钆	Gd	1.02	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	无色		
65	铽	Tb	1.00	4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	无色	↓ 弱	↓ 弱
66	镝	Dy	0.99	4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	+3	黄色		
67	钬	Ho	0.97	4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	+3	红黄色		
68	铒	Er	0.96	4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	+3	粉红色		
69	铥	Tm	0.95	4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	+3	绿色		
70	镱	Yb	0.94	4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	无色		
71	镱	Lu	0.93	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	无色		

常成为稀土元素分离的依据之一。稀土盐类除了氯化物、硝酸盐可溶外，氟化物、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐、草酸盐都是难溶的，其溶解度常随着离子半径的减小而增大，这种溶解度的差别也被用来作为分离稀土的依据。多数镧系元素 +3 离子具有成单的 *f* 电子，它们的水化离子各有其特征的颜色。

镧系元素的特征现象是“镧系收缩”，由于在镧系元素中，从镧到镱，随着核电荷的增加，新增加的电子填充在外数第三层，而电子层数并未增多，核对电子壳层的引力逐渐增强，致使它们的原子半径和离子半径依次缩小，这种现象叫镧系收

缩。镧系收缩是无机化学中的一个重要现象，它不仅使镧系元素本身金属性依次减弱，而且导致镧系后面各同族过渡元素（第五、六周期的元素）的原子半径和化学性质特别相似。例如 IVB 族锆和铪的原子半径（分别为 1.45、1.44Å）非常接近；VB 族铌和钽的原子半径（分别为 1.342、1.343Å）几乎相等，这就使得锆与铪、铌与钽性质十分相似，分离特别困难。镧系收缩还使第 VIII 族铂系六种元素性质极为相近。

二、稀土元素的用途

近几十年来，随着分离技术的提高和稀土物理、化学性质的阐明，稀土元素的生产迅速发展，应用领域不断扩大，目前已渗透到冶金、玻璃、陶瓷、电子、化工、原子能和空间技术等各部门。例如，冶金中，稀土常用作合金添加剂，以改善合金的结构，提高合金质量；球墨铸铁中添加稀土，可起到以铁代钢的作用。用稀土可制成特殊光学玻璃、磁性材料、场致发光材料、电光源材料、激光材料等一系列新材料，如铈可做防辐射玻璃；稀土钴合金是目前最强的一种永磁材料；钇、铕可做彩色电视红色荧光粉；钕是理想的激光材料的激活物质。此外，微量稀土元素对农作物有很大增产效果。六十年代开始，稀土元素大规模用作催化剂，象稀土分子筛对石油化工的催化裂化收到了显著成效。

我国稀土矿藏比较丰富，贮量占世界第一位，矿的种类也很多，如氟碳铈镧矿、独居石、磷钇矿等等，这就为我国稀土元素提取和应用提供极为有利的条件。

这里，附带介绍一下锕系元素：

从 89 号锕到 103 号镅共 15 个元素都是放射性元素，它们的性质也很相似，在周期系也占据 89 号同一空格，总称为

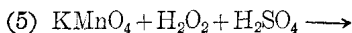
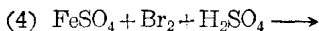
镧系元素。其中铀以后十一种元素,都是用人工核反应合成,又称超铀元素。镧系元素和镧系一样,新增加的电子都依次填充在外数第三层的 f 轨道上,它们都是内过渡元素。镧系元素也象镧系那样具有稳定的 $+3$ 价化合物,其离子半径、原子半径也有和“镧系收缩”类似的“镧系收缩”现象。此外,单质的性质,化合物的性质、颜色均同相应的镧系元素类似。镧系元素对核化学、核物理、基本粒子等研究都具有特殊的重要性,目前最重要的是铀、钍、钷,它们都是原子能工业的核燃料。关于放射性基本知识详见下章。

习 题

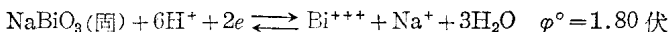
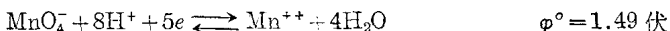
1. 怎样用镧系元素的原子电子层结构,分别说明镧系元素性质和化合价的类似性?
2. 什么叫做“镧系收缩”? 镧系收缩的原因是什么? 镧系收缩对周期系中镧系后面各同族过渡元素的性质有何影响?

复 习 题

1. 在原子的电子层结构、原子半径、电负性、通性等方面,过渡元素和主族元素分别有何不同之处?
2. 什么是内过渡元素? 试述它们在周期系中位置和电子构型上的特点。
3. 说明以重铬酸钠为母体,制备下列各物质的方法,并写出有关的反应方程式:
(1) Na_2CrO_4 , (2) CrO_3 , (3) CrCl_3 , (4) Cr_2O_3 , (5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
4. 完成并配平下列反应式:
(1) $\text{MnCl}_2 + \text{KMnO}_4 \longrightarrow \text{MnO}_2$
(2) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cr}^{+++}$
(3) $\text{NaCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CrO}_4^{--}$



5. 铋酸钠和高锰酸钾都是强氧化剂, 它们的标准电极电位分别是:



当固体铋酸钠加到用硫酸酸化的 MnSO_4 溶液中, 即有紫色的 MnO_4^- 离子出现。试写出化学方程式, 并用电极电位加以说明。

6. 无水 CrCl_3 与氨络合, 生成 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 的两种络合物。称取 $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 2.435 克溶于水, 加入足量 AgNO_3 溶液, 得到干燥 AgCl 2.867 克; 同样从 2.606 克 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 能得 4.300 克 AgCl , 试求此两种络合物的可能结构式。
7. 所有的镧系元素在周期表中位于同一格中, 能否把它们叫同位素? 为什么?

学 习 指 导

一、目的要求

1. 在学习原子结构和元素周期律的基础上, 进一步了解铬、锰、钛及其重要化合物的性质与用途。

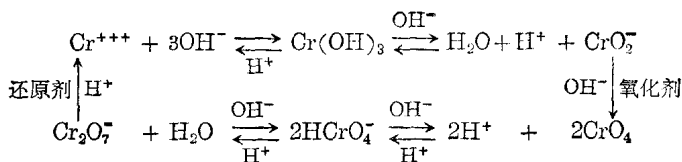
2. 由过渡元素原子结构的共同特点来理解过渡元素的通性。与主族元素相比, 过渡元素具有金属性、变价、易形成络合物等特殊性质。

二、内容提要

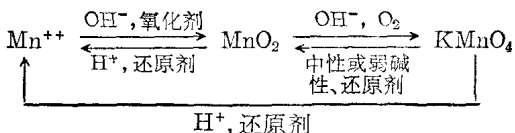
1. 本章内容的安排, 是依据由特殊到一般的认识过程, 首先介绍铬、锰、钛及其重要化合物的主要性质和用途, 然后加以概括, 认识过渡元素的通性。这样, 我们连同上章铁在内, 通过 Fe 、 Cr 、 Mn 、 Ti 这几种有限的过渡金属的介绍, 对整个过渡元素性质就有一个初步的认识。

2. 对于锰、铬、钛及其化合物性质和用途的认识, 我们从它们原子结构出发, 扣住结构、性质和用途的辩证关系, 把注意点放在它们所具有的特性以及相互联系上, 性质了解后, 对存在、制法和用途也就易于掌握。学习时, 要特别注意各种价态化合物之间的关系和相互转化的条

件,例如铬的化合物:



锰同样如此:



锰、铬的高价态象 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性介质中都是强氧化剂; 低价态 Cr^{+++} 、 Mn^{++} 在碱性介质里显还原性。

对于钛、着重了解金属钛的特殊性能、用途和冶炼, 其化合物以 $\text{Ti}(\text{IV})$ 为主。

3. 对于过渡元素通性的认识, 我们要抓住两个方面:

- (1) 和主族元素相比较, 有利于我们掌握过渡元素的特殊规律。
- (2) 掌握结构和性质的辩证关系。

过渡元素性质的特殊性应从它原子结构特征来认识, 由于过渡元素电子层结构为 $(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$, 次外层 d 电子尚未填满又有较小原子半径, 故具有一系列和主族元素性质不同的共同性质。由于核外电子填充到次外层 d 轨道中, 所以金属性递变较慢; 又由于不仅最外层的 s 电子, 而且次外层的 d 电子也参与成键, 因而具变价的特性; 由于变价, 同一过渡元素常会形成几种氧化物及相应水化物, 一般说来, 低价态呈碱性, 高价态显酸性; 由于过渡元素的离子在结构上的不规则, 往往在 $(n-1)d$ (内过渡元素为 $(n-2)f$) 轨道上有成单的 d 电子 (或 f 电子), 促使它们的水合离子或化合物在溶液中呈现一定的颜色; 过渡元素有较大的电负性, 又有足够的空轨道, 故有形成络合物的强烈倾向。

4. 本章也附带介绍内过渡元素 [电子构型为 $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$] 之一, 即镧系元素的性质和用途, 其中重点介绍了“镧系收缩”及其对过渡元素性质的影响。

第十五章 放射性同位素 及其应用

放射性是人们在探索和变革物质内部原子构造中的一项重大发现。本章所介绍的放射性同位素与射线的应用，是原子能利用的一个重要方面，是世界上近二、三十年发展起来的一项新技术。由于它可以帮助人们了解物质运动变化的规律，分析物质的特性，改变物质的内部结构，并具有准确、迅速、使用方便等优点，因此在工业、农业、医疗、科学研究等方面获得了广泛的应用。并且越来越引起人们的重视，成为人类洞察大自然秘密不可缺少和强有力的工具。

第一节 人类对放射性认识的发展

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的。”十九世纪中叶以后，随着资本主义工业的出现，电作为一种新的能源被广泛应用。输电和照明网相继建立，电器和玻璃工业、照明和真空技术获得了迅速的发展，这一切为科学实验准备了物质条件。工业生产需要进一步提高照明技术，促使人们对各种放电现象进行研究，于是就相继发现了阴极射线、 X 射线。 X 射线不但能激发荧光物质发光，而且能透过黑厚纸、人的骨骼使照相底片感光。 X 射线这种强烈的穿透特性，在医学和工业上获得了广泛的应用，并促使人们去努力寻找这种射线的更加经济、简便的来源，从 X 射线能使荧光物质发光这一

现象，启发人们去研究：能产生荧光的物质是否也能发射 X 射线呢？于是，人们的视线就由 X 射线移到了对放射性的研究。1896 年法国的贝克勒尔发现含铀物质会不断地、自发地发出某种看不见的射线，它能透过黑厚纸片、薄的铝片和铜片，使照相底片感光，从而第一次发现了天然放射性。1898 年居里夫妇从沥青铀矿的残渣中又先后发现放射性更强的新元素钋和镭。此后又陆续发现了钷、镨等一系列天然放射性元素。

随着社会生产的发展，人们需要进一步了解射线的来源、性质以及放射性规律。于是提出了向微观世界进军的任务，利用当时社会所提供的高速运动的 α 粒子以及计数管这些有效工具，于 1911 年揭开了原子的奥秘，证实原子并不是物质的始源；原子内部具有电子、原子核的复杂结构，原子核内部又有质子和中子的矛盾，天然放射性现象则是由原子核内部的矛盾运动所引起的，放射性就是从原子核里释放出来的一部分物质和能量，这样，人们的认识便深入到物质结构更深的层次——原子核中去了。

十九世纪末，对电子、X 射线、放射性等一系列有了新的发现。

到了二十世纪初，为了寻找能量更大的新能源，则放射性物质所释放巨大的原子能自然就引起人们的重视，希望生产更多的镭、铀等放射性物质。但是，元素的放射性越强，在地球上存量就越少，因而，单靠天然放射性物质来大规模获得原子能，显然是不可能的。迫切要求用人工的方法大规模释放原子能，这就促使人们进一步探索微观世界。1919 年，人们用高速运动的 α 粒子作“炮弹”，去轰击氮核，就使氮核变成了氧的同位素，实现了第一次用人工核反应改变化学元素。此

后,又陆续制得一系列人工放射性元素,推动了放射性同位素在生产实践中的应用。到了三十年代初,高电压倍加器、静电加速器、回旋加速器相继制成。增添了高能量粒子新的来源,促进了人们对人工核反应的研究,从理论上证实重核分裂反应和轻核聚合反应都有释放巨大核能的可能性,并且后者释放的能量更大。

由于原子反应堆的建成,大规模释放原子能就由可能性变为现实性。在1964年、1966年,我国先后成功地爆炸原子弹、氢弹^①,实现了伟大导师毛主席提出的“搞一点原子弹、氢弹,我看有十年功夫完全可能。”的英明预见,粉碎了美、苏两霸的核垄断和核讹诈。在生产斗争和阶级斗争的推动下,人们对原子核的认识,不仅成功地把蕴藏在核内的能量释放出来应用于实际,而且已深入到“基本粒子”层次。“基本粒子”也表现着一个复杂而不可穷尽的世界,并能相互转化。物质是无限可分的,人们对物质的认识也是无穷无尽的。

回顾人类对放射性认识的发展,我们清楚地看到:它和自然科学的其他领域一样,来源于社会实践,又在社会实践的推动下逐步发展、不断深化的。

第二节 放射性同位素的特性和制备

一、放射性同位素的特性

通过上册的学习,我们对同位素已有初步的认识,所谓同位素,就是指那些质子数相等而中子数不等的同种原子,并在

^① 原子弹又称裂变弹,它的原理是利用²³⁵U、²³⁹Pu重核裂变时所释放出的大量能量。氢弹则是用原子弹作引爆所造成的高温高压,使氘、氚发生轻核聚合反应(热核反应)而放出更大的能量。

元素周期表中占有同一位置。例如，氢 ${}^1_1\text{H}$ 、氘 ${}^2_1\text{H}$ 、氚 ${}^3_1\text{H}$ ①互为氢元素的三种同位素，它们的质子数相等均为1；而中子数不等，分别为0、1、2；且在元素周期表中都占着第一周期第一族的位置。由于它们的质子数相等，核外电子数也相等，所以具有基本上相同的化学性质。到目前为止，人们已发现的105种元素中，几乎所有的元素都有数目不等的同位素，已发现的同位素总数约有1900余种。

同位素按其性质可以分为稳定性同位素和不稳定性同位素两类。原子核性质稳定的叫做稳定性同位素，自然界中天然存在的同位素多数属于此类。原子核性质不稳定的，会自发地放出各种射线，变成别的元素或同位素，叫做不稳定性同位素，又称为放射性同位素。那么，放射性同位素具有哪些特性？它所放出的射线（常见的有 α 、 β 和 γ ）又具有哪些性质呢？

（一）射线的性质

为了说明射线的性质，首先介绍什么是射线的电离作用及射程。 α 粒子或 β 粒子从放射性同位素的原子核放出后，在周围物质中运动时，就和周围物质的原子或分子发生相互作用，由于 α 或 β 粒子与原子中电子的相互吸引或排斥作用，就使原子中的某些电子脱离原子而变成离子。射线的这种使物质的原子变成离子的作用称为射线的电离作用。在此过程中射线本身消耗能量，因此越走越慢，最后停滞在物质中被物质所吸收。带电粒子在物质中所走的路程称为射程。射程的长短主要取决于粒子的种类和能量，因为它们直接影响了电

① 在原子核物理学中，为简便起见，常用符号表示原子核组成。如 ${}^A_Z\text{X}$ 中左下方数字代表核电荷数（即质子数），左上方数字为原子核的质量数。质量数（ A ）数值上等于核内质子数（ Z ）和中子数（ N ）之和。

离作用的大小，一般说来，粒子的电离作用越强，则能量损失越快，射程就越短。其次，射程也和进入的物质有关，对同一能量的粒子来说，如物质的密度越大，射程就越短。那末， α 、 β 、 γ 射线究竟是什么？又具有什么性质？

α 射线是带正电荷的高速粒子流。这种粒子叫 α 粒子，它是带两个正电荷、质量数为4的氦原子核(${}^4_2\text{He}$)，以每秒约两万公里的速度运动着(如此速度，只要两秒钟可绕地球一周)。 α 粒子所带的电荷多(相对于 β 粒子)电离作用大，故射程较短，见表15-1，穿透力很弱，一张纸就可将它挡住。

表 15-1 α 粒子与 β 粒子在物质中的射程(厘米)

物 质	粒子种类及能量(兆电子伏特)①					
	α 粒子			β 粒子		
	0.5	2.0	5.0	0.05	0.51	5.1
空气	0.33	1.7	3.5	3.9	155	2200
铝	0.00018	0.0006	0.0019	0.0025	0.085	1.15
铅	0.00011	0.0004	0.0012	0.001	0.031	0.33

β 射线是一种高速运动的电子流。它有两种：一种是我们常说的电子 e^- ，由其组成的电子流叫 β^- ；另一种是 e^- 的反粒子，它是带正电的正电子 e^+ ，由其组成的电子流叫 β^+ 。 β 粒子质量很小，是氢原子质量的1/1840，它的速度比 α 粒子更高，每秒钟约二十多万公里。 β 粒子的电离作用比 α 粒子弱，所以在物质中射程比 α 粒子长，见表15-1，穿透力比 α 粒子强一些，挡住 β 粒子就需要厚一、二厘米左右的铝板。

γ 射线是不带电的光子流，它以光速(在真空中是30万

① 电子伏特(eV)是能量的一种单位。1电子伏特就是指1个电子经过1伏特电位差时所获得的动能。1兆电子伏特等于100万电子伏特。

公里/秒)在空间传播。一切可见光、紫外线、X射线也都是光子流,它们和 γ 射线之间的区别在于光子的频率不同,因而能量也不同。 γ 射线能量最大,大约在几十万电子伏特以上,而平常可见光的光子能量只有几个电子伏特。 γ 射线被物质吸收的情形和 α 、 β 射线不同,当它通过物质时,每个光子的速度是不变的,而只是光子的数目在逐渐减少,所以说 γ 射线有多大射程,含义是不清的。通常用它穿过多厚的物质,强度减弱了多少(或光子数减少多少)来衡量。使 γ 射线强度减弱一半所需的物质厚度,常称为吸收 γ 射线物质的半厚度,见表15-2,密度越大的物质愈容易吸收 γ 射线。 γ 射线穿透物质的能力比 α 、 β 粒子大得多,因此阻挡 γ 射线需要一定厚度的铅板或铅玻璃,或更大厚度的其他材料,见图15-1。 γ 射线通常伴随着 α 或 β 射线一起产生,当然放出 α 或 β 射线的并不一定同时放出 γ 射线,但是单释放 γ 射线的放射性同位素是很少的。

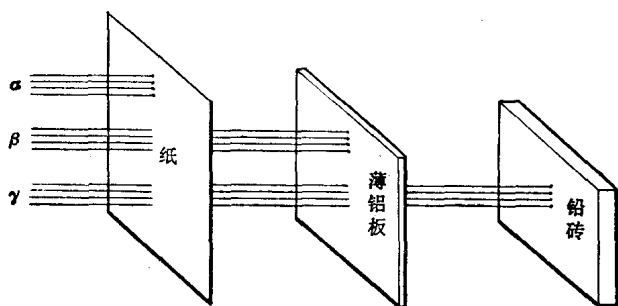


图15-1 射线穿透物质的能力

下面简单介绍中子流和X射线。中子的质量和质子差不多,电荷中性以 1_0n 表示,独立存在的中子是不稳定的,它会起 β 衰变,放出电子,变成质子,半衰期大约13分钟左右,中

表 15-2 吸收 γ 射线的物质的半厚度(厘米)

能量 (兆电子伏特)	物 质	空气	水	铝 或 混 凝 土 (密度 2.7)	铁	铅
0.5		6300	7.8	3.0	1.11	0.42
1.0		9200	10.2	4.5	1.56	0.9
2.0		14700	14.4	5.7	2.10	1.35

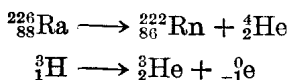
子按能量的大小可分为快中子、中能中子、慢中子。由于中子不带电荷,不会受到原子核的静电排斥,因而用中子轰击原子核,更有利于原子核的裂变,中子就成为人工核反应中较理想的“炮弹”。在农业上,由于高能量中子的电离作用大,能引起较大的突变,故用此改良品种。X射线又称伦琴射线,是一种比紫外光波长更短的电磁波,数量级为 1 \AA 。X射线除具有很强的穿透力外,还具有光的一切特性,例如衍射、散射等,并能使气体电离和照片感光,能使结晶物体发生荧光。伦琴光谱的产生是由于对阴极物质原子内部轨道,如 K 、 L 、 M 等层电子,被高能电子碰撞激发而留下空位,当更外层的电子落到这些空位时便发射线状伦琴光谱。也就是说,伦琴光谱是原子中内层电子跃迁时产生的。

γ 射线、X射线、 β 射线及中子流在农业上可作辐射源,由于它们电离作用不同,其生物效应也不一样,所引起的变异率也有所差异,中子诱变率最高, β 射线次之, γ 和X射线更次。但考虑到射线的来源、设备和安全等因素,目前最常用的还是 γ 和X射线。事物都是一分为二的,放射性既有可利用的一面,也有影响人体的一面。随着放射性同位素应用的日益发展,接触它的人员也相应增加,在工作中如果受到过量的

射线照射,对人体是有害的。但恐惧是完全不必要的,人类既然能发现它、应用它、当然完全可以控制它的危害,如减少射线对人体的影响(减少同位素用量,使用夹具、用屏蔽材料来防护等);避免放射性物质进入人体;使用监测仪器及时发现超剂量照射等;是可以避免射线对人体危害的。事实证明,人们能够控制放射性,使它按照人们改造客观世界的需要发挥作用。

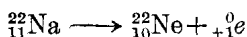
(二)衰变规律

放射性同位素自发地放出射线后,本身就变成别的同位素,这种变化过程称为衰变。这是放射性同位素的特性之一。原子核放射出 α 、 β 、 γ 射线的现象,分别称之为 α 、 β 、 γ 衰变。例如放射性元素 $^{226}_{88}\text{Ra}$ 镭会放出 α 射线而变成 $^{222}_{86}\text{Rn}$ 氡,氚 ^3_1H 会放出 β 射线而变成 ^3_2He 氦,这种衰变过程可用核反应方程式表示:

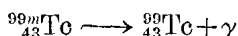


任何事物变化发展的根本原因,在于事物内部的矛盾性,而且具有它自己的变化规律。放射性衰变同样如此。原子核的衰变过程也遵循着电荷守恒、能量守恒、质量守恒的普遍规律,原子核衰变前后总质量数和总电荷数应该相等,因此在书写这种核反应方程式时,要求反应前后质子和中子的总和相等,电荷也相等。在 α 衰变中,例如上述的第一个反应,由于原子核放射出一个 α 粒子(^4_2He),核的质量数减少4,而核的电荷数(即原子序数)减少2,因而元素在周期表中位置向左移二格。在 β 衰变中,则有两种情况,象 β^- 衰变,例如上述的第二个反应,由于原子核放出一个 β^- 粒子(即电子),其质量数不变,核的电荷数(即原子序数)增加1,因而元素在周期表中位置就向右移一格。如果是 β^+ 衰变,由于原子核放出一个

正电子, 核电荷数减少 1, 质量数不变, 故元素在周期表中位置向左移一格。例如 ${}_{11}^{22}\text{Na}$ 通过 β^+ 衰变而变成 ${}_{10}^{20}\text{Ne}$ 。



而在 γ 衰变中, 由于原子核的质量数和电荷数都不变, 因而在周期表中位置不变, 仍为原来的原子核^①, 例如:



这种由于放射性衰变而引起放射性原子核在元素周期表中位置移动的规律, 称为“位移定律”, 它从质的方面反映了放射性同位素的衰变规律, 能告诉我们放射性同位素经过 α 、 β 或 γ 衰变后的产物是什么。

放射性同位素衰变时在量上也遵循着一定的规律。人们在长期的实践中发现放射性物质由于不断地放射射线, 它的放射性强度^②会随着时间的推移而衰弱, 假如初始的放射性原子有 N_0 个, 经过时间 t 后, 衰变的结果剩下 N 个了, 它们有如下的指数关系:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

这就是衰变定律。式中 e 是自然对数的底数; λ 为衰变常数, 表示着核衰变的快慢, 不同的放射性核具有不同 λ , 衰变常数 λ 是放射性元素的特征常数。

放射性同位素衰变的快慢, 不仅可用 λ 表示, 也可用半衰期 T 来表示。所谓半衰期就是放射性同位素衰变一半所需要的时间; 或者是放射性同位素的放射性强度减弱到原来一

① 这些原子核尽管中子数和质子数相同, 但它们的一些核性质如半衰期、射线性质等却不相同, 我们用“同质异能核”来区分, 以 m 表示之。

② 放射性强度: 表示放射性强弱的程度, 即单位时间内发生核衰变次数。常用居里、毫居里、微居里作单位来衡量。如果放射性物质, 每秒钟有 370 亿个原子核发生变化, 称它的放射性强度为 1 居里。1 居里 = 1000 毫居里, 1 毫居里 = 1000 微居里。

半时所需要的时间。例如⁶⁰钴的半衰期是 5.26 年，就是说经过 5.26 年⁶⁰钴的放射性剩下 1/2，再经过 5.26 年，只剩下原有放射性的 1/4。每一种放射性同位素都有其一定的半衰期，有的极长、有的极短，如²³⁸铀可达 45 亿年，而¹²硼只有 0.027 秒。半衰期 T 和衰变速度常数 λ 存在着一定的关系，它们不难从衰变定律中得出：

$$\text{当 } N = \frac{N_0}{2} \text{ 时, } t = T$$

$$\text{即 } \frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda T}$$

$$e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$$

两边取自然对数

$$\lambda T = \ln 2$$

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

半衰期和衰变常数都不受外界温度、压力以及化学变化的影响，不能人为加以改变，因此，它们都反映了放射性同位素的一种特性。但在实际使用中，经常用半衰期 T 来表示，人们常用它作为选择放射性同位素的一个重要依据。例如用作能源及辐射加工等，往往需要半衰期长、高能量、高强度的放射性同位素作辐射源，象⁶⁰Co 半衰期 5.26 年，就是常用的放射性同位素辐射源。而医疗上作诊断用的同位素则往往需要半衰期短、能量低，这样剂量才小，减少对人体健康的危害，象¹²⁵I 的半衰期 13.3 小时，比¹³¹I 短，而且剂量仅为¹³¹I 的百分之三；甚至象⁸²铷半衰期 1.25 分，^{109m}Ag 半衰期只 40 秒，这样即使作多次检查，病人所受的剂量仍大为减少。表 15-3 列出某些常用放射性同位素的半衰期。

表 15-3 某些常用放射性同位素的半衰期

同位素	半衰期	衰变	同位素	半衰期	衰变
^3H	12.26 年	β^-	^{67}Ga	78.1 小时	Ec, γ
^{12}B	0.02 秒	β^-, α	^{76}As	26.5 小时	β^-, γ
^{14}C	5730 年	β^-	^{86}Rb	18.66 天	β^-, γ
^{24}Na	15.0 小时	β^-, γ	$^{87\text{m}}\text{Sr}$	2.83 小时	Ec, γ
^{32}P	14.3 天	β^-	^{90}Sr	28.1 年	β^-
^{35}S	88 天	β^-	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6.0 小时	γ
^{40}K	1.28×10^9 年	β^-, β^+	$^{109\text{m}}\text{Ag}$	40 秒	γ
^{42}K	12.4 小时	β^-, γ^-	^{123}I	13.3 小时	Ec, γ
^{51}Cr	27.8 天	Ec①, γ	^{131}I	8.07 天	β^-, γ
^{59}Fe	45.1 天	β^-, γ	^{137}Cs	30.23 年	β^-, γ
^{60}Co	5.26 年	β^-, γ	^{198}Au	2.693 天	β^-, γ
^{65}Zn	243.6 天	Ec, β^+, γ	^{226}Ra	1600 年	α, γ

① Ec 表示电子俘获。即原子核可以俘获一个外围电子，而衰变为原子序数减 1，质量数不变的原子核，其结果与 β^+ 衰变一样。

二、放射性同位素的制备

由于生产实践对放射性同位素需要的增长，人们的认识就由最初有限的天然放射性，扩大到人工制备这一较广阔的领域，从此人们摆脱了对天然放射性的依赖，而获得较大的自由。

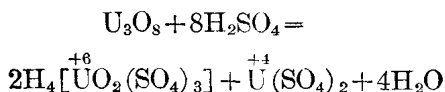
(一) 从天然放射性矿物中提取

从天然放射性铀矿、独居石矿中，可以分离出放射性同位素铀和钍。现简单介绍怎样从天然铀矿中提取铀。天然铀矿

含铀量较低、产品纯度要求高、铀又具有放射性，这就造成它不同于一般金属的冶炼，分离技术比较复杂。提取过程大致有以下几步：

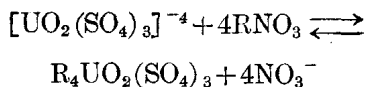
1. 化学浸出

含铀量低的铀矿石需经选矿、富集、磨细处理后，再进行化学处理。由于铀矿中铀多数以氧化物形式存在，故可用酸或碱浸出，目前多数采用酸法浸出。铀矿粉用稀硫酸浸出，pH 保持 1 左右。此时，矿石中的铀（主要是 U_3O_8 ）就以硫酸铀酰 $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ 的形式转入稀硫酸溶液中。当然也带入了硅、铁、铝、硫、磷等多种杂质。



2. 离子交换分离

为了使铀与这些杂质元素分离，用碱性阴离子交换树脂吸附铀。



铀与阴离子交换树脂 (RNO_3) 上的 NO_3^{-} 离子发生交换，铀就从溶液中转移到固体树脂上，而杂质却很少被吸附，这样铀就得到初步净化。当树脂吸附铀至饱和，用硝酸和硝酸盐淋洗树脂（也称解吸），铀就重新进入溶液中。

3. 沉淀浓缩

加入沉淀剂将铀与溶液分离。在解吸后的铀溶液中，再加入氨水或氢氧化钠溶液，铀就形成重铀酸铵 $(NH_4)_2U_2O_7$ 或重铀酸钠 $Na_2U_2O_7$ 而沉淀下来，经过滤即得铀的化学浓缩物，一般含铀量在 40%~70%。

4. 铀的精制

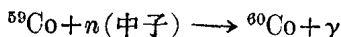
采用萃取方法将铀提纯，再从铀化物中还原出铀。将上述铀的浓缩物溶于硝酸，在适当酸度下，用30%的磷酸三丁酯——煤油作萃取剂、用水反萃进行多次萃取纯化，可得高纯度的硝酸铀酰溶液。经加热蒸发分解成 UO_3 ，再用氢气还原即得 UO_2 ，通入 HF 使之成为 UF_4 ，最后用镁或钙还原得到较纯的金属铀。这样得到的铀还是多种同位素的混合物，欲得其中之一例如 ^{235}U ，则须将 UF_4 另行处理。

这种直接从天然矿石中提取的方法，是早期获得放射性同位素的唯一途径。但是天然存在放射性物质并不多，提取的方法又较复杂，由此所获得的同位素品种不多，量又少，价格昂贵。因此目前主要只是提取一些有实用价值的放射性同位素如 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 等。

(二) 由原子反应堆生产

目前，绝大多数放射性同位素是人工制备的。利用原子反应堆几乎可将所有物质用中子流照射变成放射性物质，并且其产量高、成本低，故已成为人工放射性同位素的主要来源。

反应堆怎样制备放射性同位素呢？拿我们最常用的辐射源 ^{60}Co 来说，就是把普通金属钴 ^{59}Co 送进反应堆里作靶子，被反应堆所产生的中子流照射，这时，天然的 ^{59}Co 原子核就会俘获一个中子而变成放射性 ^{60}Co ，并放出 γ 射线，其核反应是：



此反应也可简写为 $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 。中子照射物质除能引起 (n, γ) 反应外，也会发生 (n, p) 或 (n, α) 反应，即原子核获得一个中子后，放出质子 (p) 或 α 粒子而形成新原子核。此类

核反应也可制备放射性同位素。如 ^{32}P 可通过 $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ 反应而制得;氦可通过 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 反应而得到。

除用反应堆生产放射性同位素外,还可从反应堆用过的铀棒中回收、分离出多种很有价值的放射性同位素,如 $^{90}\text{锶}$ 、 $^{137}\text{铯}$ 等。

(三)由加速器生产

采用回旋加速器加速不同的粒子(如质子、氦核、 α 粒子等),使它获得较高的能量来轰击由各种元素或化合物制成的靶子物质,引起原子核反应,而形成放射性同位素。例如以氦核(d)轰击 ^{66}Zn 靶,通过 (d, n) 反应,而形成 ^{67}Ga 。这是人工放射性同位素的又一个来源,但由于产量低、费用高,故加速器主要用来制备一些在原子反应堆中不易获得的放射性同位素以及医用短寿命的同位素,象 $^{67}\text{镓}$ 、 $^{30}\text{锶}$ 等。

近年来,随着现代科学技术的发展,为同位素的分离和制备不断地开辟新的途径。例如利用 HF 气体激光器等,采用激光新技术,已成功地分离了氢同位素和铀同位素;又如随着海水提铀、提氘等研究的相继展开,也为放射性同位素开辟了新的来源,如果这些研究实现了工业化,那么,浩瀚的海水就成为人类取之不尽用之不竭的新能源。

我国放射性同位素的生产,在毛主席“独立自主、自力更生”方针的指引下,排除了各种干扰和破坏,蓬蓬勃勃地发展起来了,为放射性同位素的应用提供了必要的物质基础。

习 题

1. 什么是放射性同位素? α 、 β 与 γ 射线性质有何不同?
2. 什么是位移定律? ^{131}I 是 β^- 衰变类型, ^{238}U 是 α 衰变类型, 试问它们衰变后的产物是什么?

3. 什么是放射性衰变定律? 半衰期含义怎样? 有何应用?
4. 放射性同位素是通过哪些途径获得的?

第三节 放射性同位素在农业上的应用

放射性同位素随着人们认识的深化, 越来越广泛地应用于国民经济的各部门。按其使用性质可分为射线的应用和示踪原子的应用两大类。

射线的应用: 有直接利用射线的能量转变为其他形式的能量(如电能、光能、热能), 象原子电池、永久性发光粉等。也有利用射线的辐照所引起的化学、生物或生理效应, 致使物质产生某种性质上的变化, 从而达到使用上的要求, 如辐射聚合、辐射育种、治疗肿瘤等。此外, 利用被测物质对于射线的吸收、散射等作用, 可制成各种放射性仪表, 例如探伤仪、厚度计等。

示踪原子的应用: 在植保工作中, 为了研究害虫的生活习性, 以前曾利用颜色标记害虫, 来研究它们的生活习性、活动规律和聚集地点, 以便集中消灭。昆虫可以染色作记号, 原子是否也可做记号? 我们说是可以的, 原子的放射性就是原子的标记。当它放出易被人们探测的射线, 这就好比原子带上了一种特殊的标记, 人们借助这种标记的踪迹可以洞察不易或不能辨认的物质的运动和变化规律。这种放射性同位素的原子称为示踪原子或标记原子。在生产实践和科学实验中, 往往需要把它制备成某种化合物来使用, 这些具有标以某种示踪原子的化合物, 称为标记化合物。放射性同位素的这些应用叫示踪法。示踪法具有灵敏度高、手续简便、容易分辨等优点, 既能用以探索与工农业生产密切相关的理论问题, 也能

解决其他方法不能解决的实际问题。因此,近十年来,越来越广泛地应用于土壤肥料、植物保护、畜牧兽医、医疗诊断、测井探矿、铸件探伤、考古断代等研究,几乎渗透到各个国民经济部门和科学领域,成为生产实践和科学实验的一种特殊手段。

在毛主席的革命路线指引下,我国对于射线和示踪原子在农业上的利用是非常重视的,开展了群众性原子能利用的科学实验活动,为农业生产和农业科学的发展作出了贡献。本节将介绍这方面的内容。

一、辐射育种

当人们利用 γ 射线、X射线、 β 射线、中子流等高能射线,照射作物的种子、植株或其他器官时,便能人为地引起作物内部遗传性的改变,产生各种各样的变异。然后从中选择符合人们需要的植株进行培育,经过几代选育,就可获得高产、早熟、抗倒伏、抗病、品质优良的新品种,这种育种方法叫辐射育种。

(一)辐射处理与辐射剂量的选择

首先根据辐射育种的特点和育种目标,选择优良品种作为辐射原始材料;接着,采用适宜剂量进行辐射处理。目前辐照处理的方法有外照射和内照射两种,外照射是采用各种辐射源如钴源、X射线源或中子源与种子保持一定距离进行照射。较多的是采用 γ 射线短期照射,它是在具备安全防护设备的照射室内,安装高强度的 ^{60}Co 放射源,将作物种子、器官或花粉放在放射源周围,进行照射,见图15-2所示。由于外照射方法简便、安全,一次能处理大量种子,因此,目前我国群众性辐射育种,大多采用此法进行辐照处理。内照射则是将

辐射源引入被照射作物种子或器官内部,进行照射,常用放射性同位素³²磷、³⁵硫等溶液浸渍种子或块根,或者注射入茎、枝条或芽等部位,由于防止放射性污染等安全防护要求较高,目前育种上应用不多。

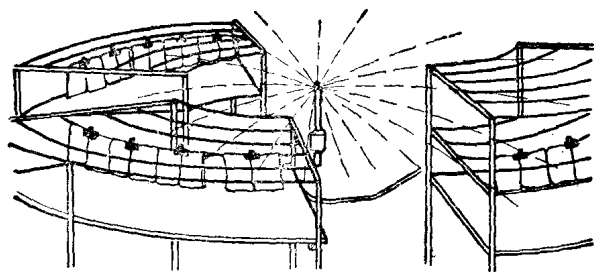


图 15-2 用⁶⁰钴 γ 射线进行种子辐照示意

辐照处理必须选择适宜的剂量,使辐射处理的种子在其后代产生较多的有利突变。那么,如何选择适宜剂量?所谓剂量,是指被照射物质单位质量所吸收的能量,通常用伦琴或拉特^①作单位来表示。实践证明,用X和 γ 射线辐射处理时,作物的突变数量随着剂量的升高而增加;同时随着剂量的升高,损伤也相应增多,高剂量的照射能引起植株大量死亡。因此,选用的剂量必须有足够的植株成活,而同时有利突变又相当大。一般选用辐射后成活率占40%的剂量即临界剂量作为辐射的最适剂量。同时还应考虑剂量率(单位时间内所受的剂量)的影响。如X- γ 射线照射稻麦的选种剂量一般

① 伦琴是在0.001293克空气(0°C, 760毫米汞柱)中生成正负电荷各为1静电单位的离子的X射线或 γ 射线的剂量。当剂量为1伦时,1克空气所吸收的能量相当于83尔格。

至于拉特适用于任何类型的辐射,任何1克被照射的物质,凡吸收射线能量为100尔格时的剂量叫做1拉特。

都在2.5万~3.5万伦琴。表15-4列出主要作物 γ 射线处理的临界剂量和部分致死剂量,供试验时选用剂量作参考。

表15-4 主要农作物 γ 射线处理的临界剂量和部分致死剂量^①

作物	处理材料	临界剂量(万伦)	致死剂量(万伦)
水稻	干种子	2~3.5	
	湿种子	0.2~0.4	
小麦	干种子	2.5~3.5	5.0
大麦	干种子	2.5~3.5	5.0
棉花	干种子	5	
高粱	干种子	3	
玉米	干种子	1.5	2.5
大豆	干种子	2.5	5.0
油菜	干种子	10	16

① “致死剂量”是指经辐射处理后引起全部植株死亡的剂量。

(二) 辐射后代的选育

选择理想的辐射材料和采用适宜的辐射剂量,为选育良种创造了先决条件,但能否培育出新品种,还取决于正确的选育方法。其选育方法与群众中已掌握的杂交育种“优中选优”方法基本相同,当然由于辐射引变的特点,其选育方法也不完全一致。

辐照处理后的种子所长成的植株称第一代,由于受到射线的损伤,死亡较多,即使活着的也很脆弱,同时产生的变异大多是不能遗传的形态变异,所以第一代一般不选择,只是为第二代提供材料。第二代是选择工作的关键,因为遗传性的变异一般在第二代开始显现出来。因此,选择综合性状好的优良突变单株,大多在这一代中进行,以后按株系种植。第三代的变异已十分明显,到了第四代变异的遗传性已经基本稳定,经过产量比较,选出最好的品种推广。

辐射育种是一种多快好省地选育优良品种的方法，十多年来，培育了稻、麦、棉、大豆等很多新品种。例如，浙江省用 ^{60}Co γ 射线处理迟熟、丰产的中粳“二九矮7号”培育成早熟（早15天左右）、丰产、抗病、抗倒伏的“辐射一号”。辐射育种不仅能提高产量，还能改进品质，例如：黑龙江省育成的大豆“黑农五号”，比原品种含油量增加2.5%，产量也提高16.4%。此外，辐射选育家蚕新品种亦很有成效，辽宁省利用快中子照射柞蚕卵，使产茧量平均增加28%，茧的有效丝长增加50~80米，而且丝的质量有所提高。可以预见，随着农业学大寨以及普及大寨县运动的深入，科学种田的开展，辐射育种将选育出更多、更好的新品种，为发展我国的社会主义农业作出更大的贡献。

二、辐射防治虫害和辐射保藏食品

(一) 射线防治虫害

施用农药可以防治虫害，可是当害虫藏在种子内部或钻进土中，农药就无法施展它的威力，若用射线辐照，仍能消灭和控制害虫。一种是用较大剂量的射线照射直接将虫杀死；另一种，则是利用不大的剂量照射，使幼虫丧失发育能力，或使成虫失去生殖机能。其中有效的办法，就是辐射导致雄虫不育技术。它是利用 γ 或 X 射线照射害虫的蛹，使由这些蛹生成的雄虫失去生殖能力，然后把它放到大田去和雌虫交配，所产的卵都是不能孵化的。如果放出足够多的这种失去生殖机能的雄虫，就可以大大减少这种害虫的繁殖。我国某单位对危害棉花的红铃虫进行不育试验，是以 ^{60}Co γ 射线40万伦剂量，对混合蛹进行辐照，待其羽化后，雌雄蛾同时释放。实践证明，雌蛹照以3.5万伦时不育率已达99%以上，雄蛹照

以4.0万伦时不育率才达99%，所以雌虫对 γ 射线比雄虫敏感得多，更为容易不育。因此用雄虫剂量为根据，同时释放雌雄成虫，不会产生不利影响，从而可以简化大量对昆虫性分别的工作，以利推广，此项 ^{60}Co γ 射线辐照红铃虫不育试验已取得一定的成效。利用雄虫不育技术有可能消灭某些害虫，或至少将害虫群体压缩到很小的程度。尤其对于欲杀害已产生抗药性的害虫、或者淘汰残毒较严重的农药来说，这种技术就更有实用价值了。

(二) 辐射保藏食品

土豆、洋葱、大蒜、胡萝卜等农产品在长期贮存中往往会发芽，使养料损失，味道变坏，有的甚至有毒不能食用。如贮存前，用大剂量 γ 射线进行照射，它们的生长机能就会受到抑制，不再发芽，这样就可延长贮存时间。如某单位用 ^{60}Co γ 射线进行抑制贮藏洋葱、大蒜的试验，采用剂量为1万伦琴，剂量率为149伦/分，经照射后，效果十分显著，见图15-3。抑制发芽率洋葱达90%以上，大蒜几乎达100%，营养价值基本保持不变。

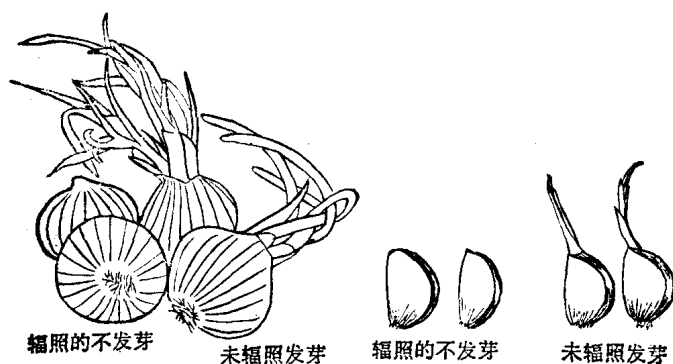


图 15-3 ^{60}Co γ 射线抑制洋葱、大蒜发芽情况

此外,辐射还可延迟新鲜果品的成熟,使它们不致在短时期内马上变质或腐烂。一些不易保藏的水产品,在冷藏同时加以辐照处理,也可延长保存时间。

三、合理施肥的研究

科学合理施肥是提高农作物产量的必要条件,但是,施什么肥?施多少?什么时候施?怎样施?这一系列生产问题,借助示踪原子的“踪迹”便可“看到”养分在植物体内的运转情况,将有利于迅速而精确地解决这些问题。

早些时候,对磷肥效果曾有怀疑,为此用 ^{32}P 进行磷肥试验。人们曾把植物种在施磷肥和不施磷肥的土壤中,分析作物的含磷量发现:施磷肥土壤中植物含磷量较多,但多出来的部分只占所施磷肥含磷量的 10% 左右,最多不超过 20%,从这个结果似乎磷肥的利用率很低;我们如果在所施磷肥中加一些放射性 ^{32}P , 等植物吸收后根据它的放射性,再测植物的含磷量,发现磷肥中磷的利用率高达 48~68%,这是因为植物首先利用施肥中的磷,对土壤中原来磷的利用率就降低,所以含磷总量并不比未施肥的植物多出很多,这一结果使我们肯定了施用磷肥的效果。利用 ^{32}P 作施肥试验,还表明有效磷含量越低,植物生长越差的土壤,磷肥的增产效果越大。如上海郊区的青紫泥和夹砂土有效磷含量每 100 克土含 8.45 毫克(以 P_2O_5 计)以下,磷肥对水稻的增产效果很显著;含磷量高的沟干土每 100 克土含 29.02 毫克(以 P_2O_5 计),磷肥效果不显著,这就为合理施用磷肥提供依据。示踪法研究证实,氮肥能促进作物对磷的吸收,同时磷肥也能促进作物对氮的吸收,如应用 ^{15}N 、 ^{32}P 双重标记氮肥、磷肥,研究 N、P 混施时玉米吸收营养的情况,表明单独施氮,作物对氮肥的利用率

为 61.89%，加施磷肥后，对氮肥的利用率为 64.42%，这就给上册化肥中谈到的“以磷增氮”提供了科学论据。

示踪原子法不仅能帮助我们解决施什么肥的问题，而且还能协助我们解决怎样施的问题。成熟期的棉花在施用磷肥时，究竟施在根部，还是采用根外施肥？当把含放射性 ^{32}P 的磷肥，施在成熟期棉花根部，在棉株中出现的放射性磷很少，这说明了棉桃快成熟时，棉花的根不易吸收肥料。但是，如果把含放射性 ^{32}P 的磷肥喷洒在叶片上，很快地可在棉株中找到放射性 ^{32}P ，这说明叶子也能吸收肥料，并把吸收的磷迅速地输送到花蕾中，防止棉铃的脱落，从而增加棉花的产量，这种根外施肥方法，现已推广应用。

四、农药残毒的研究

近年来，由于农药的广泛应用，农药在作物内的残留以及在人体内积集和毒害等副作用，在国内外引起了极大的注意。实践证明，示踪原子法可以研究农药的作用机理、分解和残留等问题，为安全、合理施用农药及制订各种农药残留量的允许标准提供科学依据和技术措施。

例如：杀菌剂“稻脚青”（甲基肿酸锌 $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Zn}$ ）对于水稻纹枯病有显著的防治效果。当用放射性同位素 ^{76}As 标记的“稻脚青”农药，按不同生育期对水稻进行涂叶、喷雾、土壤施药等处理时， ^{76}As “稻脚青”就以原有的活动规律在水稻内运转，根据 ^{76}As 的踪迹，测量它的放射性强度，就可准确知道在水稻生长过程中“稻脚青”的转移、分布和残留情况。试验结果表明：“稻脚青”具有一定的内吸性能。只要“稻脚青”的每次用量控制在 2.5 两/亩以下，施用期控制在收获前 35 天（早稻）和 45 天（晚稻）左右，成熟后稻谷中砷的残留量就可控

制在允许范围(1~3.5 ppm)以内。

同位素示踪法除了研究合理施肥及农药残毒外,对于植物营养生理的研究也很有成效。如:某单位曾用 ^{14}C 等同位素总结了水稻“三黄三黑”的丰产经验,发现“黑”的阶段,植株的光合作用产物大量积累在叶片和叶鞘中,从而促进了营养生长;“黄”的阶段光合产物大量向茎秆和穗部运转,促进籽粒饱满,通过示踪研究从理论上阐明了适时控制“黄”、“黑”是获得高产的有效手段。

习 题

1. 放射性同位素的应用很广,按其使用性质可分几类?每一类的使用依据是什么?
2. 辐射育种有哪些优点?射线在农业生产的哪些方面发挥作用?
3. 什么是示踪原子?据你知道在农业生产上可解决哪些实际问题?

第四节 放射性同位素在工业、 医学、地质上的应用

从当前关于放射性同位素应用的情况来看,医学上的应用最为广泛;而工业上采用射线无接触、无损伤地自动测量、示踪检查以及射线的辐照处理的应用也获得了较大的进展;中子活化分析技术开始活跃在微量元素、无损分析中,至于其他新的应用范围正在不断地扩大。

一、工业上的应用

(一)放射性测量

射线照射物质时,透过物质的射线强度或方向和物质的物理属性(例如厚度、密度等)有关。工业上常常利用这一性

质制成厚度计、密度计等用于测量或作某种检验。测厚仪有透射式(见图 15-4)和反射式两种,透射式测厚仪由放射源、探头和指示仪三部分组成。探头内部主要是射线探测器,当物质在探头和放射源之间通过时,如果物质厚,则射线被吸收多,探头接收到的射线强度弱,输出的信号电流就小;反之,物质薄,信号电流就大。根据信号电流的大小,指示仪可以反映出物质的厚度。若再通过控制装置便可自动调整产品物质的厚薄。放射性测厚方法特别适宜测量移动快、温度高、性质柔软、容易损伤、不便接触的产品厚度。根据同样原理,还有测量密度的 γ 射线密度计,测量物位的 γ 射线液位计、 γ 射线料面计等等,这些放射性测量仪器为实现非接触自动测量和自动控制创造条件。

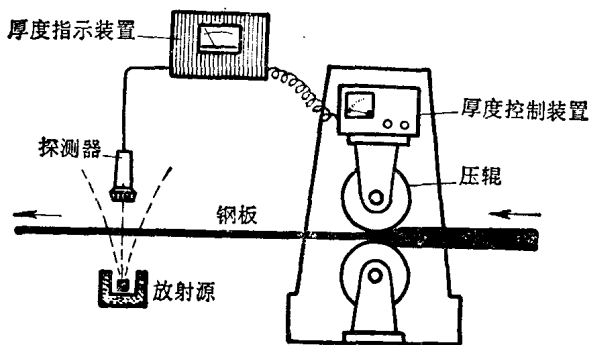


图 15-4 同位素测量厚度示意

(二) 无损探伤

近代工业上常使用大量的金属部件,如果这些部件内部有裂纹、砂眼等缺陷,将会给生产带来损失,因此无损探伤显得十分重要。当 γ 射线透过金属时,就有一部分被金属所吸收,金属越厚, γ 射线被吸收的越多,如果靠金属放上一张照

相底片,透过的 γ 射线就能使底片感光,有砂眼或裂缝的地方金属比较薄些,透过 γ 射线较多,在底片上就留下一个较深的黑影,我们根据黑影的大小和多少,就可检验金属制件内部的缺陷。除用射线给金属制件照相办法外,也可用探伤仪直接探测。

(三)测井探矿

在地质勘探上,放射性同位素犹如“勘探员”,能帮助我们揭开地下宝藏的秘密。例如 γ 射线测井法是将 γ 放射源 ^{60}Co 和 γ 射线探测器用滑车放入钻井中,由 ^{60}Co 放出的 γ 射线射在岩层上,被散射后可以到 γ 射线探测器里,由于岩层物质的密度和原子序数对 γ 射线的吸收和散射有密切的关系,象煤的密度小,吸收 γ 射线少,散射的多,所以探测器接收后输出信号电流就强。如果是岩石层,由于岩石的密度大,吸收 γ 射线多,散射的少,探测器输出信号电流就弱。根据探测器所测得 γ 射线的强度可以了解岩层结构的地质情况,准确推知矿层的位置和厚薄,给勘探煤田、石油等矿藏提供宝贵的资料。

(四)示踪检漏

在晶体管等元件的生产中,某些元件表面会出现肉眼所难以觉察的漏洞,质量不合格。为了检漏,可将放射性气体 ^{85}Kr ,充入放有被检查元件的容器中,然后放置一段时间,再抽去气体,并逐个检查元件上是否有残留的放射性。显然,如元件表面有漏洞,就会有一定量的 ^{85}Kr 进入元件内部,于是,即可测出残留的放射性。

此外,在冶金和化学等工业部门,利用示踪原子作“侦察兵”解决了一系列疑难问题,例如:机械磨损的测定,管道漏泄及阻塞的检查,钢铁冶炼过程的研究,催化反应机理的揭示等等。

(五) 辐射化学

化学工业上长期以来采用改变温度、压力和催化剂来促进或控制化学反应。近年来,随着原子能技术的发展,发现利用高能射线对物质的辐照所产生的化学效应,比起上述方法要简便安全、并容易控制,产品纯度又高。因此,辐射化学反应在化学工业上获得了应用,形成了一门新的学科称辐射化学。目前主要应用方面有:辐射聚合、辐射接枝、辐射改性、辐射合成。例如,利用 γ 射线代替紫外线引发反应辐照合成“六六六”,可使“六六六”有效丙体的含量从12%提高到20%。对一般化学方法不能聚合的单体,象某些含氟的化合物,采用辐射方法则可聚合,因而扩大了制备高分子化合物的原料来源和增加新的产品品种。近年来,辐照制成的聚四氟乙烯、木材-塑料、水泥-塑料及金属-塑料复合材料等等都具有较好的性能。

二、医学上新的诊断和治疗方法

近年来,随着我国医用放射性同位素检测仪器的的发展以及相应的放射性药物的制备成功,射线及示踪原子在医学上应用发展很快,它不但可以用来诊断和治疗疾病,而且在医学科学研究工作中也是一个重要工具,为人民健康发挥了一定的作用。

这里简单介绍利用同位素作功能检查及扫描检查。用放射性 ^{131}I 诊断甲状腺疾病是放射性同位素作功能检查的典型例子。甲状腺有一个特殊的生理功能,可将人体吸收的碘绝大部分集中起来,制造成不可缺少的甲状腺素,以调节人体中的脂肪、蛋白质与碳水化合物的新陈代谢,正常的甲状腺吸收碘的数量是一定的,如果甲状腺功能过高,则吸收碘的能力较

强，反之，则减弱。要检查甲状腺的功能，可以用放射性 ^{131}I (以 NaI 形式) 作标记原子，使患者口服，经过一定时间后，观察它在甲状腺中聚集情况，根据放射性 ^{131}I 吸收快慢和多少与正常人作比较，便可判断它的功能状态。利用放射性同位素检查脏器功能的例子是很多的，如用 ^{131}I -马尿酸测定肾功能，用 ^{51}Cr 测定脾功能等。

放射性同位素扫描检查就是利用人体各种脏器对一些物质有选择性吸收的特点，给病员口服或注射微量放射性同位素药剂，然后用一种能在体外探测放射性的扫描器，在人体表面进行来回检查，自动在纸上描绘出被检查脏器的图象叫扫描图。图中所记录放射性的分布均匀和强弱差别，可看出脏器的位置、形态功能等状况。现在同位素扫描检查已成为研究和诊断肝、脑、甲状腺、肾、肺等有否病变或长肿瘤的一种无痛苦的检查方法。如肝扫描是用胶体金 ^{198}Au 或 ^{131}I -玫瑰红作静脉注射后，大部分 ^{198}Au 或 ^{131}I 玫瑰红即为肝网状内皮细胞所吸收，正常肝脏的网状内皮细胞分布均匀，有较高的放射性。当肝脏发生病变如有肿瘤、囊肿、脓肿时，其病变部位的网状细胞被破坏，呈现放射性减低或完全缺损。因而从扫描图上便可清楚地看出肝脏有无病变及病变位置。见图 15-5。

在医学上作诊断用的放射性同位素，常选用半衰期短(一般选用几小时到几天)，放出低能 γ 射线的同位素。此外还要考虑能否迅速排出体外，会不会储积在内脏中。这样，使用较安全，且因剂量小，可以重复检查，提高了诊断的正确性。

除示踪原子作诊断外，利用射线进行治疗也取得了显著的疗效。癌症是人体中某些组织的反常生长，以前大多进行外科截除，如果癌生在重要部位或因某种原因不能施手术时

就很难治疗,现在采用适当剂量的射线进行照射,就可使癌细胞受到抑制或死亡,从而达到治疗癌症的目的。用 ^{60}Co 治疗机治疗肺癌、食道癌、鼻咽癌等已成为目前治疗癌症的主要手段之一。我国新制成的 ^{60}Co 回转式放射治疗机,还附有电视监护、对讲装置,在治疗上发挥了更好作用。

此外,可用内服或注射办法使放射性同位素集中于病变组织中,达到更有力的破坏癌细胞的目的。如服用 ^{131}I 药剂可治疗甲状腺肿瘤,服用 ^{32}P 药剂可以治疗淋巴转移癌、慢性骨髓炎、慢性白血病等。用 ^{90}Sr 和 ^{32}P 作敷贴剂,所释放的 β 射线可治疗某些顽固性皮肤病如毛细血管瘤、神经性皮炎等。

三、测定地质年龄

我们知道放射性同位素都按自己的半衰期衰变着。现代科学利用放射性衰变规律可为自然过程计时,象在考古学上确定古代历史文物的年龄;在地质学上测定矿石的年龄,推算地壳和地球形成的年代等,它比过去其它估计年代的方法要准确得多,故被人誉为“考古钟”与“地质钟”。 ^{238}U 就是地质上当时钟用的一种放射性同位素,它的半衰期很长,经过45亿年才衰变一半,衰变的最终产物是 ^{206}Pb ,按照衰变规律,分析矿石中 ^{238}U 和 ^{206}Pb 的含量,通过计算、校正,就可测得矿石的年代。除了U—Pb法外,还有Rb—Sr法、K—Ar法。用这类方法,国际上测得地壳的年龄是35亿年左右,地球年龄约为45.6亿年,太阳系大约已有五、六十亿年的历史。我国科学工作者对西藏——“世界屋脊”地区进行了大规模的科学考察,用同位素法与其他学科配合研究,发现喜马拉雅山脉早在距今六亿六千万年以前就发生造山运动和岩石的变质作

用。而巍巍的珠穆朗玛峰顶峰的岩石大致在四亿五千万年以前形成，但整个喜马拉雅山脉出海成山却只是一千多万年的事，并且至今仍在上升。这些年龄的测定结果，可以帮助我们追溯以往漫长的历史，对研究地球演化史以及天体史等，提供了很有价值的资料。

习 题

1. 工业上无损探伤和示踪检漏的原理是什么？
2. 为什么放射性同位素在医学上可作诊断和治疗用？它具有什么特点？
3. 放射性同位素在考古、地质学上有什么作用？

复 习 题

1. 你怎样从质和量两个方面来认识放射性同位素的衰变规律？
2. 通过本章学习，你对物质结构的认识有何新的体会？人类在这方面的认识和深化，由什么决定的？
3. 在所介绍的放射性同位素应用中，哪些是属于射线的应用？哪些是属于示踪原子的应用？

学 习 指 导

一、目的要求

1. 从人类对放射性的认识和发展的简单介绍，帮助我们认识任何科学的发现，都来自社会实践，为社会实践服务，并不断发展深化的。

2. 通过放射性同位素的特性、制备和应用的介绍，以对放射性同位素有一初步的认识。

二、内容提要

天然放射性的发现以及人工放射性同位素的制备，证实了物质的无限可分性和元素的可变性，标志着人类的认识深入到物质结构的一

个新的层次。

放射性同位素的应用是原子能利用的一个重要方面。随着人们对放射性认识的深化，放射性同位素在工业、农业、医学等各领域获得了广泛的应用，并已成为人类认识和控制自然的强有力工具。放射性同位素之所以有如此广泛的应用，是和它的特性相联系的。由于它能自发地释放射线，利用射线的穿透、电离作用所产生的化学、生物、物理等效应，可应用于工农业生产各部门；另外，每一种放射性同位素都有一定的半衰期，衰变时均遵循衰变规律。用它作为示踪原子，利用它的放射性所显示的踪迹，可研究不易为人们所辨认的各种过程。为此，我们介绍了这方面的基本知识——射线性质、位移定律、衰变定律、半衰期等；以及应用原理，为指导生产实践(如辐射育种等)创造一些条件。既然要广泛的应用它，就必须大量的制备它，所以也附带介绍了它的来源。

应当指出，原子能科学是一门新兴的综合性现代科学，涉及到核物理学、放射化学等各方面知识，本章只是就它的一个局部，放射性同位素及其应用作常识性介绍。有关原子核能的知识，诸如：核能为什么这么大，核反应规律，裂变和聚变，核武器等等可参考有关书籍。

附 录

习 题 答 案

第 九 章

第 一 节

5. 5.85 克 NaCl。
6. 电离度为 6.5%。

第 二 节

5. NaOH 溶液中: $[\text{OH}^-] = 0.2$ 克离子/升,
 $[\text{H}^+] = 5 \times 10^{-14}$ 克离子/升;
NH₃ 水溶液中: $[\text{OH}^-] = 1.89 \times 10^{-3}$ 克离子/升,
 $[\text{H}^+] = 5.3 \times 10^{-12}$ 克离子/升。
6. (1) pH=1.6; (2) pH=5.3; (3) pH=9.1;
(4) $[\text{H}^+] = 5.75 \times 10^{-4} M$; (5) $[\text{H}^+] = 3.02 \times 10^{-8} M$;
(6) $5.62 \times 10^{-11} M$ 。
9. 各为 0.1 M 的氨水和氯化铵缓冲溶液其 pH 值为 9.25;
加入 0.1M NaOH 10 毫升后, pH 为 9.26;
在一升水中加入 10 毫升 0.1M NaOH 时, pH 为 11。

第 三 节

2. (NH₄)₂SO₄ 水解: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
K₂CO₃ 水解: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
(NH₄)₂CO₃ 水解: $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$

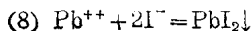
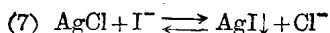
4. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$
 总反应: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaHCO}_3 = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
6. $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NaCl} < (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 < \text{NaAc} < \text{NaCN}$

第 四 节

2. (1) $[\text{Pb}^{++}][\text{I}^-]^2 = 1.25 \times 10^{-6} > K_{\text{spPbI}_2}$, 有沉淀产生。
 (2) $[\text{Pb}^{++}][\text{I}^-]^2 = 1.25 \times 10^{-9} < K_{\text{spPbI}_2}$, 无沉淀产生。
5. $[\text{Cl}^-] = 0.08$ 克离子/升。
6. 溶液中 $[\text{OH}^-]$ 应为 0.479×10^{-11} 克离子/升;
 溶液的 pH 值至少控制在 2.68 以上;
 溶液中 $[\text{Fe}^{+++}] < 10^{-5} M$ 时, 溶液的 pH 应控制在 3.68 以上。

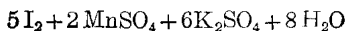
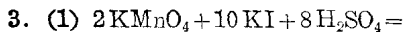
复 习 题

4. 电离常数 $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$, 水解常数 $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-}$ 。
6. (1) pH < 2.6 时, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀不能析出;
 pH \geq 5.4 时, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的沉淀将析出;
 故 pH 值应控制在 $2.6 < \text{pH} < 5.4$ 。
- (2) 沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 所需的 $[\text{OH}^-] > 9 \times 10^{-7}$; 沉淀 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 所需的 $[\text{OH}^-] > 2.45 \times 10^{-9}$; 所以不能除去亚铁离子。
7. (1) pH = 11.13;
 (2) pH = 8.68;
 (3) $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 4.48 \times 10^{-8} > K_{\text{spMg}(\text{OH})_2}$;
 (4) $[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 1.15 \times 10^{-12} < K_{\text{spMg}(\text{OH})_2}$ 。
9. (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$
 (3) $\text{Cu}^{++} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^- + \text{H}^+$
 $\text{Cu}(\text{OH})^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}^+$
 (4) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
 (5) $\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$



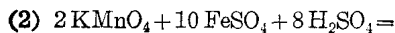
第 十 章

第 三 节



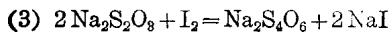
氧化剂 KMnO_4 , 当量 = 31.6

还原剂 KI , 当量 = 166



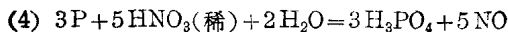
氧化剂 KMnO_4 , 当量 = 31.6

还原剂 FeSO_4 , 当量 = 151.9

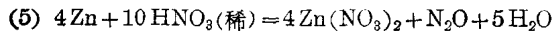


氧化剂 I_2 , 当量 = 126.9

还原剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 当量 = 158.1



氧化剂 HNO_3 , 当量 = 21; 还原剂 P , 当量 = 6.2



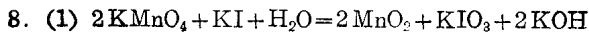
氧化剂 HNO_3 , 当量 = 15.8; 还原剂 Zn , 当量 = 32.7

复 习 题

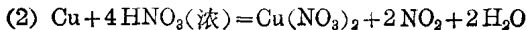
2. 生成 Cl_2 8.6 克, 可置换出 I_2 30.7 克。

6. 每吨海水至少通 Cl_2 7 升, 用 Na_2CO_3 33.1 克。

7. 产品中含 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 98.76\%$ 。



氧化剂 KMnO_4 , 当量 = 52.68; 还原剂 KI , 当量 = 27.67



- 氧化剂 HNO_3 , 当量=63; 还原剂 Cu , 当量=31.77
- (3) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 氧化剂 HNO_3 , 当量=21; 还原剂 Cu , 当量=31.77
- (4) $6\text{Cl}_2 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
 氧化剂 Cl_2 , 当量=35.45; 还原剂 Cl_2 , 当量=7.09
- (5) $2\text{FeCl}_3 + 2\text{HI} = 2\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{HCl}$
 氧化剂 FeCl_3 , 当量=162.2; 还原剂 HI , 当量=127.9

第十一章

第二节

- 氧化能力: $\text{F}_2 > \text{KMnO}_4(\text{H}^+) > \text{Cl}_2 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{H}^+) > \text{Br}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{I}_2$
 还原产物: F^- , Mn^{++} , Cl^- , Cr^{+++} , Br^- , Fe^{++} , I^- .
- 还原能力: $\text{Mg} > \text{Al} > \text{H}_2 > \text{SnCl}_2 > \text{KI} > \text{FeCl}_2$
 氧化产物: Mg^{++} , Al^{+++} , H^+ , Sn^{+4} , I_2 , Fe^{+++} .
- (1) 不能。
 (2) 不能。
 (3) 不能。
 (4) 不能。
 (5) 能。

第三节

- 需要 4.23 小时。
- 每昼夜生产烧碱 102.1 吨, 氯气 90.5 吨。
 年生产能力烧碱 35735 吨, 氯气 31675 吨。
- 正极活性物质的利用率为 46.3%。

第四节

- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]\text{Cl}$ 。

复 习 题

4. 生产 1 吨镍的电能消耗为 1933 千瓦·小时。
6. (1) $[\text{Ag}^+]$ 为 2.8×10^{-10} 克离子/升。
 $[\text{NH}_3]$ 为 5.8 克分子/升。
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 为 0.1 克离子/升。
- (2) 能产生沉淀。

第 十 二 章

复 习 题

6. $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1:6$ 。

第 十 三 章

第 一 节

4. 每日需要赤铁矿 2264 吨。

复 习 题

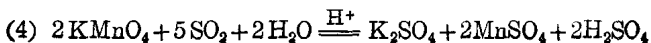
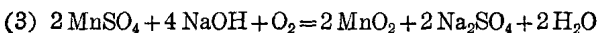
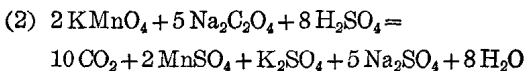
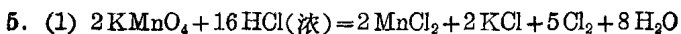
8. (1) $6 \text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 =$
 $3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$
- (2) $2 \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SnCl}_2 + 2 \text{HCl} = 2 \text{FeSO}_4 + \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (4) $2 \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2 \text{FeCl}_2 + \text{S} \downarrow + 2 \text{HCl}$

第 十 四 章

第 二 节

2. 用电解法可得到 1.45 吨高锰酸钾。

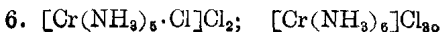
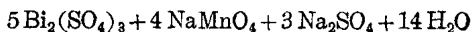
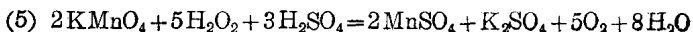
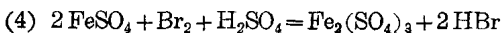
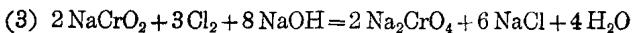
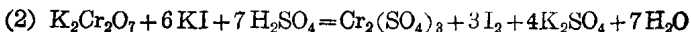
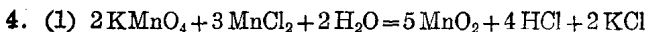
用酸化法可得 0.97 吨高锰酸钾。



第 三 节

5. 每日消耗铬铁矿 10.68 吨。

复 习 题



第 十 五 章

第 二 节

2. 衰变后产物为 $^{131}_{54}\text{Xe}$, $^{234}_{90}\text{Th}$ 。

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名=无机化学 (下册)

作者=

页数=747

SS号=80406475

出版日期=1974年05月第1版

前言
目录
目录

	第一章	空气氧气
	第一节	空气
	第二节	氧气
	第三节	分子和原子
	第四节	原子的组成
	第五节	元素同位素
	第六节	分子式化合价
	学习指导	
	第二章	水氢气
	第一节	水
	第二节	氢气
	第三节	化学方程式
	第四节	克原子、克分子、气体克分子体
积、气体	方程式	
	学习指导	
	第三章	溶液
	第一节	溶液
	第二节	溶解和结晶
	第三节	溶液的浓度
	第四节	溶液的性质
	学习指导	
	第四章	几种重要的无机化工原料
	第一节	烧碱和碱
	第二节	硫酸和酸
	第三节	食盐和盐
	第四节	几种重要的金属、非金属及其氧
化物		
	第五节	单质、氧化物、碱、酸、盐之间的
相互关系		
	学习指导	
	第五章	化学反应速度和化学平衡

	第一节	合成氨工业简介
	第二节	化学反应速度
	第三节	化学平衡
	第四节	合成氨最合适反应条件的选择
	学习指导	
	第六章	化肥和农药
	第一节	化肥和农药在农业生产上的重要性
	第二节	氮肥
	第三节	磷肥
	第四节	钾肥
	第五节	无机农药
	第六节	常用化肥的鉴别
	学习指导	
	第七章	元素周期律和原子结构
	第一节	元素周期律和元素周期表
	第二节	原子结构
	第三节	原子结构与元素周期律的关系
	学习指导	
	第八章	分子结构和化学键
	第一节	化学键
	第二节	离子键
	第三节	共价键
	第四节	键的极性和分子的极性、元素的电
负性	第五节	化合价的本质
	学习指导	
	附录	
	目录	
	第九章	电解质溶液
	第一节	强电解质和弱电解质
	第二节	弱电解质的电离平衡
	第三节	中和与水解
	第四节	沉淀和溶解
	第十章	卤素氧化还原

第一节	氯及其重要化合物
第二节	卤素及卤化氢性质的变化规律
第三节	氧化还原
第十一章	电镀化学络合物
第一节	无氰镀锌简介
第二节	电化学基础
第三节	化学运动与电运动的转化
第四节	络合物知识
第十二章	硅及硅酸盐材料
第一节	硅
第二节	二氧化硅硅酸
第三节	硅酸盐材料
第十三章	钢铁
第一节	生铁的冶炼
第二节	钢的冶炼
第三节	钢铁的分类、性能及用途
第四节	钢的热处理
第五节	钢铁的腐蚀和防腐
第六节	铁及其化合物
第十四章	过渡元素
第一节	过渡元素在周期表中位置及原子 结构特征
第二节	锰的化合物
第三节	铬及其化合物
第四节	钛及其化合物
第五节	过渡元素的通性
第六节	稀土元素
第十五章	放射性同位素及其应用
第一节	人类对放射性认识的发展
第二节	放射性同位素的特性和制备
第三节	放射性同位素在农业上的应用
第四节	放射性同位素在工业、医学、地 质上的应用