

氧化-还原反应

庫德略夫切夫

著

赫拉波夫-什馬羅夫

新知識出版社

氧化-还原反应

庫德略夫切夫 著
赫拉波夫—什馬羅夫

陈 馨 譯

新 知 識 出 版 社

一九五八年·上海

А. А. КУДРЯВЦЕВ И Г. А. ХРАПОВ-ШМАРОВ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
РЕАКЦИИ

УЧПЕДГИЗ

МОСКВА—1954

根据俄罗斯苏维埃联邦社会主义共和国教育部教育出版社 1954 年版译出

氧化—还原反应

(苏) 庫德略夫切夫 著
赫拉波夫—什馬罗夫
陈 馨 译

*

新知識出版社出版

(上海湖南路9号)

上海市書刊出版業營業許可証出 015 号

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

开本: 787×1092 1/32 印張: 3 1/16 字數: 69,000

1957年7月第1版 1958年6月第6次印刷

印數: 35,001—40,000本

統一書号: 7076·206

定 价: (7) 0.28 元

前 言

根据我們的統計，中学所研究的化学反应，百分之五十以上是氧化-还原反应。然而氧化-还原过程理論的教学，却没有提高到应有的高度；因为用来解釋这些过程的陈旧的氧素学說虽然已被抛弃，但是由于缺少經過充分研究的教学法参考材料，因此直到現在为止，以电子观念为基础的氧化-还原反应的現代理論，在化学課的教学过程中并没有充分地被采用。

本書主要是为化学教师写的。但是，凡是願意比較深入地研究氧化-还原反应現代理論的中学生，也可以用作参考。

先进中学教师的經驗和我們親身的經驗都确切証实了，在中学里，用电子观念为基础来研究氧化-还原反应的理論，对学生来說是完全可以接受的。由于他們逐漸养成了自覺地解釋并且写出氧化-还原反应方程式的习惯，不再死記反应方程式，因此他們对化学感到极大的兴趣。同时，当他們懂得如何把反应引到所期望的一方面去的时候，他們就会明白反应的实質及其在工业中和實驗室实际操作中的意义。这对于貫徹党和政府交給中学进行綜合技术教育的任务是特別重要的。

考虑到上述各点，作者在闡述时尽可能地力求詳尽，因此有时超出了教学大綱的范围。我們認為这一部分材料可以在化学小組活动里研究。

本書附有相当多的习题供学生独立地組成氧化-还原反应方程式之用。这些习题可以帮助学生們正确地理解反应进行的条件、它的本質以及在工业农业中的意义。

在各节的末尾叙述了教学大纲的实际材料，很詳細地記述了氧化-还原反应的實驗室作业。如果在上課的时候沒有充裕的时间，那末这一部分实验可以改到化学小组活动里去进行。

作 者

目 录

第一部分 以电子观念为基础的氧化-还原反应理論

氧化、还原及其跟門捷列夫周期律的关系	1
电离势(5) 中性原子轉变成离子状态(8) 中性原子轉变成帶 正电荷离子状态(10) 中性原子轉变成帶負电荷离子状态(12)	
还原剂和氧化剂	13
还原剂类(13) 氧化剂类(15)	
氧化-还原反应的分类	22
氧化-还原反应方程式的組成	22
最簡單的反应(25) 組成有介質参与的氧化-还原反应方程 式(27) 組成氧化-还原反应方程式的特殊情况(35)	

第二部分 中学課程中氧化-还原反应理論的教学法

电离学說和氧化-还原反应	40
电解是氧化-还原过程	43
金屬活动性順序和氧化-还原反应	46
在个别金屬的教学中的氧化-还原反应	52
“鋁”一章中的氧化-还原反应	60
“鉄”一章中的氧化-还原反应	66
“周期系各类元素的概論”中的氧化-还原反应	74
“氫”	74
“鹵素”	75
“氧族”一章中的氧化-还原反应	80

“氮和磷”一章中的氧化-还原反应	83
“碳”一課題中的氧化-还原反应	86
附录 元素的电离势	89
譯稿編后記	91

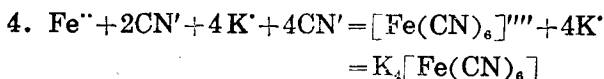
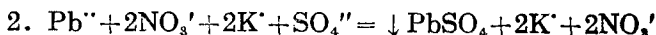
第一部分 以电子观念为基础的 氧化-还原反应理论

氧化、还原及其跟門捷列夫周期律的关系

在无机化学中所遇到的一切化学反应可以分成两类：

1) 在反应过程中，起反应的元素化合价不改变的反应。这类反应服从下面的规则：在电解质溶液中离子之间的反应实际上是朝向生成气体、沉淀、弱电解质或络合物(络离子)的方向进行到底的。

例如：



在这些反应中，离子从一化合物转移到另一化合物的时候，它的化合价没有改变，也就是在这些反应中最终产物是由原来参加反应的离子所组成，这些离子只不过是处在另一种组合(化合)状态罢了。这是由定向反应或主导反应所决定的。使平衡移向生成气体、沉淀、弱电解质或络离子的反应称为定向反应或主导反应。

2) 在反应过程中，起反应的元素化合价改变的反应。氧

化-还原反应就属于这一类。

氧化-还原过程在理论和实践上都具有特别重大的意义。

在工业技术上和实验室中，單質（金屬和非金屬）：鐵、鉻、錳、鎳、鈷、鎢、銅、銀、鋅、硫、氯、碘等等，都是利用还原作用或氧化作用从它們相应的化合物制取的。制造重要的化学产品，象氨、碱、二氧化硫、硝酸、硫酸和其他酸，也是以氧化-还原反应为基础的。分析化学中的容量分析方法，例如高錳酸鹽定量法、碘定量法、溴酸鹽定量法以及許多其他的方法都是氧化-还原过程，这些方法在生产上和科学工作中对于檢查各种过程的正常进行起着特别重要的鉴定作用。氧化-还原是生物界和无生物界最重要的自然过程之一。呼吸、植物吸收碳酸气放出氧气、新陈代謝以及一系列生物性活动过程本質上都是 一种氧化-还原反应。

人类在很久以前就开始应用氧化-还原反应，但是起初并不了解这种作用的本質。

后来（17 世紀），冶金学的发展提出了必須建立足以解釋氧化-还原过程的理論的問題。起初（史塔尔，1723 年）提出了燃素学說。根据这个学說，一切能够燃烧和易被氧化的物体，都含有一种特殊的物質——燃素。当燃烧或氧化的时候，燃素就从这些物体中分离出来。

例如，在空气中把鐵鍛燒，燃素就放出，而金屬轉变成“土質”——渣滓，即鐵 = 铁的渣滓 + 燃素。

把富有燃素的材料，象碳，所含的燃素加到被氧化的物質（渣滓）里，就能够得到純淨的金屬：铁的渣滓 + 燃素 = 鐵。

在燃素学說的时代里，已經詳細研究了各种不同的金屬、氧化物和鹽类，并且发现了許多气体。这个学說曾把当时化学家已知的大量事实系統化了。

这个学說的主要缺点是在煅燒的时候所得到的渣滓（氧化了的金屬）比原来的金屬（沒有氧化的金屬）要重一些。

拥护燃素学說的人企图用燃素似乎具有“負重量”来解釋这种重量增加的事实。但是这种解釋是不足置信并且也沒有根据的。日益增多的新发现，不是不能用这一学說的观点来解釋，就是跟这个学說相牴触。因此在燃素学說統治將近一百年的时期的末叶，它便从促进科学进步的因素轉变成科学进一步发展的阻碍了。

燃素学說應該讓位給新的而比較进步的氧素学說。我們偉大的俄罗斯学者罗蒙諾索夫第一个証明了燃素学說是毫无根据的。

根据他本人在含有空气的密闭的容器里煅燒金屬的實驗，他証明了在金屬氧化的时候，空气的微粒跟煅燒物化合而增加了它的重量。“隔絕外界的空气，被煅燒的金屬的重量是保持不变的”（罗蒙諾索夫）。

从罗蒙諾索夫的實驗里得出了这样的結論：当煅燒金屬的时候，金屬的重量增加是不能用失去燃素来解釋的。后来証明，金屬的氧化并不是由于它放出某种燃素，而是金屬跟空气里的氧化合的結果：



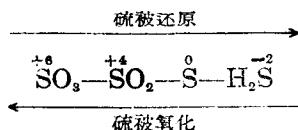
到了18世紀末，氧素学說臻于完备，根据这个学說，氧化就是物質跟氧化合的过程： $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$ ，还原就是从物質中夺取氧的过程： $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ 。

后来認為，氧化不仅是結合氧，而且还是夺取氢，还原不仅是夺取氧，而且还是結合氢。

再后，关于氧化又理解为氧化价的增加或氢化价*的减少；

* 氧化价——与氧化合的化合价，氢化价——与氢化合的化合价。——譯者。

反之,关于还原則理解为氧化价的减少或氢化价的增加。例如:



氧素学說在化学中曾經起过很大的作用。尤其重要的是它使得我們在工业中有可能应用准确的定量方法。

但是随着科学的发展积聚了更多的事实, 这些事实即使用氧素学說也是不能解釋的。属于这种情况的有电解时的許多氧化-还原过程, 金屬跟氯、溴、硫以及其他类似的元素化合, 金屬从它們的无氧化合物中还原, 例如: $\text{Mg} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{MgCl}_2$ 等等。

在 19 世紀末和 20 世紀初, 更完整的氧化-还原过程的电子学說代替了氧素学說。电子学說把氧化和还原解釋为由于电子轉移所引起的过程。因此, 現在“氧化-还原”这一术语有了更广泛更深刻的涵义。在化合价有改变的化学反应里电子从某一原子、分子或离子轉移到另一个原子、分子或离子。

氧化-还原过程的电子-离子学說是俄国科学家 Л. Б. 彼沙日夫斯基, Я. И. 米哈依林柯, А. М. 別尔肯盖姆和 С. В. 达因等創立的。

电子-离子学說由下面的基本原理組成:

1. 原子、分子或离子給出电子的过程叫做氧化。如果原子給出它的电子, 那末它就从中性原子变成帶正电荷的离子, 例如, $\text{S}^0 - 4\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ 。如果帶負电荷的离子失去了电子, 那末它或者是轉变成中性原子: $\text{S}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$, 或者是变成为帶正电荷离子: $\text{S}^{-2} - 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+4}$ 。如果帶正电荷的离子失去了电子, 那末它所帶的正电荷数值就按照它失去的电子数而增加: $\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$ 。

2. 原子、分子或离子結合电子的过程叫做还原。如果中性原子結合电子,那末它就轉变成帶負电荷的离子: $S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{-2}$ 。如果帶正电荷的离子接受电子,那末它或者是轉变成帶較少正电荷的离子: $S^{+6} + 2\bar{e} \rightarrow S^{+4}$,或者是成为中性原子: $S^{+6} + 6\bar{e} \rightarrow S^0$,或者是成为帶負电荷的离子: $S^{+6} + 8\bar{e} \rightarrow S^{-2}$ 。

3. 接受电子的中性原子、分子或离子都是氧化剂。

4. 給出电子的中性原子、分子或离子都是还原剂。

至于电子是不是从一个原子完全轉移到另一个原子,也就是,是不是形成單純离子鍵;或者是一部分电子轉移到另一个原子,这个問題对我们下一步的討論是无关重要的。为了簡便起見,我們只說結合电子或給出电子。

在反应的时候氧化剂本身被还原,而还原剂被氧化。在氧化作用的同时不可能沒有还原作用,反过來說,还原某一物質的同时不可能沒有另一物質的氧化。因此,每种具有电子轉移的反应,都是氧化和还原两种矛盾过程的統一。一切这样的反应現在都叫做氧化-还原反应。

为了写出氧化-还原反应方程式,必須知道电子从参加反应的哪些原子、分子或离子轉移到哪一些原子、分子或离子上去,并且还要知道轉移了多少个电子。

首先我們必須根据門捷列夫* 周期律以及电离勢才能够回答上面所提出的問題。

电 离 势

电离勢就是使电子离开原子并移到无限远的地方(也就是离开帶正电荷原子核的作用范围)所必須消耗的功,它可以用来度量各种不同的原子中电子結合的能量。

* B. H. 斯捷巴諾夫:“偉大定律的历史”,1952年版。

电离势用电子伏特*、伏特或千卡来表示。第一个电离势(I_1),即使第一个电子分离所需要的能量;第二个电离势(I_2),即使电子从一价正离子中分离所需要的能量,第三个电离势(I_3)等等,都是不相同的。根据光谱研究或者电子撞击的方法所得到的电离势数据载于书末附录中。

从原子中分离第一个电子是比较容易的。但是每当分离一个电子时,电离势就增大了,因为在这时候吸引电子的离子的自由电荷增加了。从具有最稳定的闭合电子层的惰性气体的原子中分离第一个电子是很困难的。从周期表第一类元素的原子中分离第二个电子以及从第二类元素的原子中分离第三个电子都比较困难,因为在这两种情况下被分离的电子都属于闭合电子层。碱金属原子的第一个电子很容易分离,这第一个电子是碱金属原子的唯一的价电子,这个价电子的分离就成为一个新的电子层的开始。照例,在同一族里,元素的原子序数愈大则电子的结合能愈弱。这是因为在类似的电子结构的原子中,电子离开带正电荷的原子核愈远,原子就愈容易失去它。

原子的电离势愈小,就愈容易给出电子。

除了电离势以外,原子的电子亲合能也是原子的特性。电子亲合能就是当原子结合电子的时候所放出的(或吸收的)能量。电子亲合能就是下面这个反应的能量: $\vartheta + \bar{e} = \vartheta'$,在这反应式里 ϑ —原子, $\bar{e}$ —电子, ϑ' —阴离子。

在下面的表(表1)里列举了若干原子的电子亲合能的数值(用每一克原子的千卡表示)。

从下面的表里可以看到卤素原子,特别是氟原子和氯原子,具有很大的电子亲合能,也就是它们吸引电子来补足8个电子

* 斯捷巴诺夫:“伟大定律的历史”,1952年版。一电子伏特(1eV)等于在电场中一个电子的电荷从低电位移到1伏特电位所必须消耗的能量。

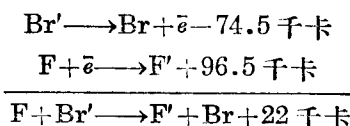
表 1

原子的电子亲合能(千卡/克原子)

原 子	离 子	能 E	原 子	离 子	能 E
F	F'	+96.5	O	O'	約 +70
Cl	Cl'	+89.4		O''	約 -168
Br	Br'	+74.5	S	S'	約 +50
I	I'	+75.4		S''	約 -80
H	H'	+16	N	N'''	約 -700

的閉合层的能力极强。每一克原子氟結合电子放出 96.5 千卡的能量。

知道了鹵素的电子亲合能的数值以后，就能預料到它們中每一种元素的原子 有没有能力从其他鹵素的离子中夺取电子。我們可以拿氟和溴作例子：



反应結果的正值表示氟原子將从溴离子中夺取电子。如果氧、硫、氮等原子結合一个电子，那末在这些过程中有能量放出。在繼續結合电子的时候，則由于已形成的阴离子排斥要結合的电子因而消耗能量。

最容易結合电子的是那些要在最外层軌道上建成 8 个电子的原子，也就是具有惰性气体構型的原子。这些元素的原子在最外层上有 7 或 6 (5 或 4) 个电子。最容易給出电子的是在給出电子后也成为 8 个电子外层的那些元素的原子。这些元素的原子在最外层的軌道上有 1、2、3 个电子。但是不應該認為原子保有

它原来的电子愈牢固,就愈有能力而且比较容易结合电子,也就是不能认为元素的第一个电离势愈大,它的电子亲合能也就愈大。这种依存关系是不存在的,因为原子的电子层结构强烈地影响着亲合能数值和电离势数值的对比关系。我们可以研究一下惰性气体的原子,由于它们具有最牢固的闭合电子层结构,因此电离势很大,但是恰恰由于这个原因,它们的电子亲合能最小。

中性原子转变成离子状态

在一般的化学反应中,原子核是保持不变的。大多数物理化学特性与电子层有关,而且原子的电子层的最外层起有决定性的作用。在原子的电子层的最外层结构跟它的化学性质之间,具有密切的内在联系。原子和离子的性质对于外数第二层和第三层的依赖性是很小的,而更深的电子层对它性质的影响就几乎等于零。

最外层的电子(有时外数第二层和第三层的电子)叫做价电子。

价电子离原子核最远,并且跟原子核结合得最不牢固。在化学反应的时候,价电子最容易受外界的影响。

在周期系中,元素的最外电子层的组成随着它的原子序数的增加而周期地变化。元素的化学性质也随着这种变化而周期地变化。如果元素的原子最外层具有相似的电子结构和相同数量的电子,虽然它们的电子总数和原子核所带电荷并不相同,但是它们的化学性质却很相近。

按照填充电子层的方式,元素可以分为下面几类:

1) 在电子层最外层上填充电子的元素。它们的电子层的全部内层都已经填满了电子。这一类原子的数量比较多*。

* “苏联大百科全书”,第3卷,396—397页,1950年版。

2) 在电子层的外数第二电子层上填充电子的元素。这一类原子的外层上具有两个电子，在比较少的情况下这类原子的外层上具有一个电子。

3) 从外层算起，在更深的电子层上填充电子的元素。在这一类原子的外层上具有两个电子，而在外数第二层上具有九个电子。镧系元素、铜系元素都属于这一类。

在周期系的短周期中，外层上面的电子数随着原子序数的增加而递增，因此，金属性质——给出外层电子的能力——变弱，而非金属性质——接受外部电子的能力——增强。

周期系的每个周期都从典型的金属（强还原剂）开始，以典型的非金属（强氧化剂）结束。

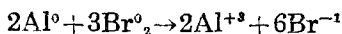
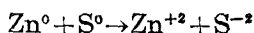
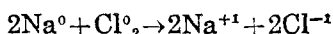
在长周期中，给出和接受电子的能力，一般说来是与短周期中相同的，唯一的不同点就是金属性质的变弱很缓慢。这是由于在长周期中（例如，第四周期），从钪（原子序 21）开始一直到前半周期的末端（元素镉）为止，不但要在它们的外电子层上，而且也在外数第二电子层上补充电子。位于第六周期的镧系元素，甚至在它们外数第三电子层上也可以补充电子。因此，在第四周期中，全部前半周期的元素在它们的最外电子层上都具有两个电子，或者在比较稀有的情况下具有一个电子，并且具有明显的金属性质。

第四周期的后半周期元素（从 Cu 开始，到 Br 为止），象短周期中一样，最外层上的电子数逐渐增加，因而金属性质逐渐减弱，非金属性质逐渐增强。

在主族的范围内，原子壳层电子层的数量随着元素的原子序数的增加而增加，外面的电子逐渐远离原子核，因此按照常例，它们在反应时转移到其他原子上去的能力增强，而结合其他原子的电子的能力减弱。

当不同元素的中性原子碰撞或接触时，一原子接受电子，另一原子就给出电子。给出电子的原子转变成带正电荷的离子状态，与此同时，接受电子的原子则转变成带负电荷的离子状态。

例如：



中性原子转变成带正电荷离子状态

各种不同元素原子的最外电子层具有 1 到 8 个电子。这些电子能够完全地或部分地被其他元素的原子吸引过去。原子的电离势愈小就愈容易失去它的电子并转变成带正电荷的离子状态。

除了惰性气体*和氟以外，一切元素的原子都能形成带正电荷的离子。

如果原子壳层的外层是由 1 个电子组成的，而且根据填充电子层的方式，这原子属于 1) 类，那末照例它只能失去 1 个电子，而转变成带 1 个正电荷的离子状态。例如碱金属类只能形成带 1 个正电荷的离子： Li^{+1} 、 Na^{+1} 、 K^{+1} 、 Rb^{+1} 、 Cs^{+1} 、 Fr^{+1} 。

如果原子壳层的外电子层是由 2 个电子组成的，而且这个原子属于 2) 类，那末照例它一下子就失去 2 个电子而成为带 2 个正电荷的离子。例如门捷列夫元素周期系中第二类(偶数列)的原子，只能形成带 2 个正电荷的离子： Be^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Ba^{+2} 、 Ra^{+2} 。

如果原子的外电子层是由 3、5 或 7 个电子，即由奇数个电子所组成，那末它能依次失去 1 个到 7 个电子。

* 在人为条件下，惰性气体也能形成带正电荷离子(例如，在放电管中)。