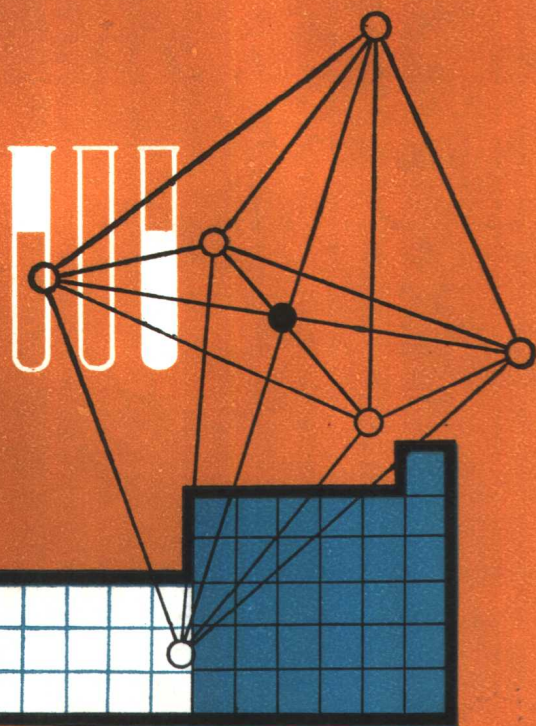




过渡元素



0614

2

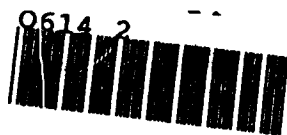
IRANKEXUE XIAOCONGSHU

自然科学小丛书

北京出版社

自然科学小丛书

过渡



张 学 敏

北 京 出 版 社

编辑说明

《自然科学小丛书》是综合性科学普及读物，包括数学、物理、化学、天文、地学、生物、航空和无线电电子等学科。主要介绍这些学科的基础知识，以及现代科学技术成就。编写上力求深入浅出，通俗易懂，使它具有思想性、知识性和趣味性，可以作为中学的课外辅导读物，并适合具有初中文化水平的广大读者阅读。

自然科学小丛书

过渡元素

张学铭

*

北京出版社出版

(北京崇文门外东兴隆街51号)

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 3.25印张 50,000字

1981年10月第1版 1981年10月第1次印刷

印数 1—12,700

书号：13071·132 定价：0.25元

目 录

引 言	(1)
一 金属世界的明星	(4)
人类最早使用的铜(4) 产量最多的铁(10)	
熔点最高的钨(23) 硬度最大的铬(26) 抗蚀 性最好的铌和钽(30) 最佳的“空间金属”—— 钛(33)	
二 过渡元素为什么都是金属	(38)
它们都是 d 区的主人(38) 最外层电子的决定 作用(43) 熔点的递变(46) 原子半径的大 小(49) 在同族上下之间(54)	
三 价态多变的元素	(56)
核外电子的“外围战”(56) 价态最多的元素 在哪里(59) 氢氧化亚铁的下落(63)	
四 光彩夺目的离子颜色	(66)
离子显色的奥秘(66) 高锰酸钾的紫色(69) 白与蓝的转变(70)	
五 络合物里的主角	(73)
沉淀是怎样消失的(74) 普鲁士蓝的诞生(78) 络合物是怎样形成的(81) 特殊的络合物(88) 天地广阔作为多(94)	

引 言

当我们打开元素周期表的时候，一幢排布井然的元素大厦，立刻呈现在我们眼前。这座大厦的造型有点特别，两边都是引人注目的“高层建筑”，这是主族元素的住处。大厦的中部却是一片“低层楼房”，如果你仔细观察，就会发现，有许多跟你熟悉的金属世界的朋友，就住在这里。它们当中有：应用最广的铁(Fe)，善于导电的铜(Cu)，用于电镀的铬(Cr)，制造锰钢的锰(Mn)，还有那填充在温度计里可以升降的汞(水银 Hg)，那充当着干电池外衣的锌(Zn)，那被人称为“金属贵族”的银(Ag)、铂(Pt)、金(Au)等等。

周期表的这个中间区域，共有十个纵行，包括三十多种元素(图1)。由于它们的位置处于两边“高层建筑”之间，看上去就象是过渡的桥梁，通常被称为过渡元素。

过渡元素的名称，听起来虽不象主族元素那么响亮，但它们在科学技术的许多方面，却表现了独特而

I A																	O																		
II A																	III A	IV A	V A	VI A	VII A														
III B				IV B				V B				VI B				VII B				VIII		I B		II B											
Sc				Ti				V				Cr				Mn				Fe				Co		Ni		Cu		Zn		Ga			
				硫				钛				铬				锰				铁				钴		镍		铜		镉		铟			
Y				Zr				Nb				Mo				Tc				Ru				Rh		Pd		Ag		Au		Hg			
				钇				铌				钼				锝				钌				铑		钯		铂		铊		铅			
57~71				Hf				Ta				W				Re				Os				Ir		Pt		Au		Hg		Tl			
La~Ln				铪				钽				钨				铼				锇				铱		钌		金		汞		铊			
89~103				104				105				106																							
Ac~Lw																																			

图 1 周期表里的过渡元素

卓越的才能，其重要性一点也不亚于主族。从数千年前人类的铜器和铁器时代的生产工具，一直到现代制造新型超音速飞机和原子反应堆的材料，都记载着过渡元素的重大功绩。

在这本篇幅有限的小册子里，不能对所有过渡元素逐一详细介绍，这里要介绍的，是它们中的一些重要成员，以及它们在结构、性质上的一些共同特征。

一 金属世界的明星

在过渡元素这个大家庭里，有不少成员具有超众的才华，可以说，它们都是金属世界里的明星。这些明星各具特色，各有所长。有的以熔点高而著称；有的以硬度大而闻名；有的以抗腐蚀而倍受称赞；有的则在产量上夺得了金属界的冠军。要论历史功绩，那么资格最老的就算是铜了。

人类最早使用的铜

我们的祖先在发现和使用金属以前，是用石器作主要工具的。那时候，人们用石斧来砍伐树木，用石刀、蚌镰来收割庄稼。这就是人类历史上的石器时代。

到了石器时代的后期，人们在采集石料时，偶而发现了一种颜色发紫的石块。这种石块跟一般石块截然不同。它不易劈裂，经过锤打可以延展，而且具有漂亮的光泽。用它可以制作小器皿和各式各样的装饰

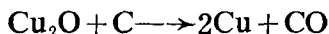
品，这给古代人的生活，增添了不少的光彩。这种特殊的石块究竟是什么呢？它就是人类最早发现的天然铜。

天然铜又叫自然铜，它是以游离状态存在于自然界的金属铜，常常是夹杂在其他化合态的铜矿石中，呈紫绿色或紫黑色。地壳里的铜含量较少，按重量计算还不到万分之一，在金属中排第十七位。地壳里的铜，主要以化合态的形式存在于各种矿物中。具有冶炼价值的矿物称为矿石。常见的铜矿石有黄铜矿(CuFeS_2)、辉铜矿(Cu_2S)、赤铜矿(Cu_2O)、孔雀石 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 等。地壳里的天然铜是极少的，在距今七、八千年的古代，人类就发现并开始用天然铜，的确是一件了不起的事情。尽管由于天然铜的量少而质软，还不能代替石器制作各种工具，但它的发现，却为人类使用金属揭开了历史的新篇章。

人类大量使用铜，是在学会了冶炼技术之后开始的。当然那时的冶炼，不象今天的冶炼厂，有这样齐全的设备。据历史学家推测，起初，人们是将铜矿石放在燃烧的木柴堆上而炼出了铜。

为什么铜矿石放在木柴的火堆上烧一烧就变成金属铜了呢？这是因为木柴燃烧后生成的木炭跟铜的化合物发生了化学反应。例如，赤铜矿中含有氧化亚铜

(Cu_2O)，它在高温下，就能跟木炭反应生成金属铜：



在上述反应中，碳夺取了氧化亚铜中的氧，而使氧化亚铜还原为铜了。在这里碳充当了还原剂的角色。金属的冶炼，一般都是在某种还原剂（如 C 、 CO 、 H_2 、活泼金属等）的作用下，使金属化合物还原为金属单质的过程。

铜的单质纯铜，是紫红色有光泽的金属，所以也叫红铜或紫铜。平常我们见到的电线或电器设备里的铜，都是纯铜(图2)。铜不仅善于导电传热，而且延展性特别好。黄豆粒大小的铜块，就可以拉伸成两千米长的细丝。铜还有个受人欢迎的优点，就是不易生锈。这是因为，铜是一种化学性质不活泼的金属，只有在较高的温度下，它才与氧、硫、卤素等反应，而在常温下的干燥空气环境中，仅在表面生成一层极薄的(约 $0.1\sim0.3$ 微米)红色氧化亚铜薄膜。这层薄膜起了保护作用，所以不易生锈。

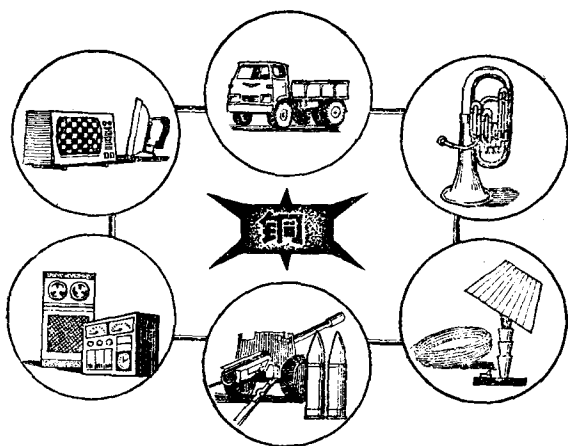
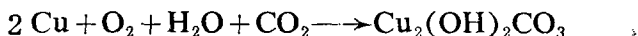


图 2 铜的用途

可是,事情不是绝对的。当铜放在潮湿的空气中,由于空气中的氧气、二氧化碳和水蒸气的共同作用,薄膜就会遭到破坏,而反应生成绿色的碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, 这就是铜锈,也叫“铜绿”。



铜虽具有善于导电、不易生锈和延展性好等优点,但要论硬度,它就显得逊色了。铜的硬度为 3^①,在过渡元素中,比金(Au)、银(Ag)稍硬,比铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)都软得多。这么软的金属又如何能

① 矿石的硬度常用莫氏硬度指标来表示,滑石的硬度为 1,最硬的金刚石硬度为 10,按此标准测定,铜的硬度为 3。

造出坚硬的工具呢？我们的祖先却在数千年前就想出了绝妙的办法。请你看看这个质地坚硬、花纹精细大方鼎吧(图 3)。它就是在我国安阳出土的商代铜器，名叫司母戊鼎，距今已有三千多年的历史。司母戊鼎重达 875 公斤，高 1.33 米，是现今世界上发现的最大古铜器。

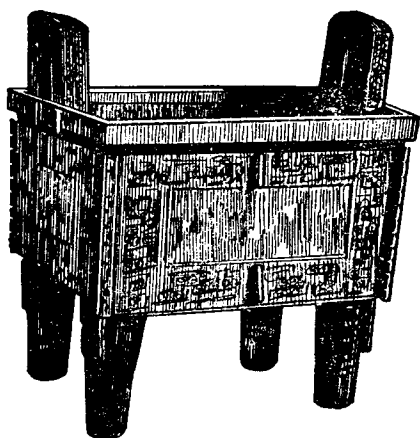


图 3 司母戊鼎(商代)

这个被称为“国宝”的大铜器，为什么会如此坚硬呢？经化学分析知道，它并不是纯铜所制，而是由 84.77% 的铜、11.64% 的锡(Sn)和 2.79% 的铅(Pb)，几种金属熔合在一起铸成的。这种由一种金属和其他金属或非金属熔合在一起所生成的物质，叫做合金。

司母戊鼎就是用以铜为主、颜色发青的铜锡合金制成的，这种合金叫做青铜。它是人类使用的第一种合金。

当一种金属和其他金属或非金属熔合在一起的时候，由于其内部结构发生了改变，因而在性质上也会发生显著的改变。青铜的熔点比铜或锡都低，而硬度却比铜或锡都高。青铜克服了纯铜质软的缺点，它可以用来制造各种工具和兵器。正因为如此，青铜的出现，就宣告了石器时代的结束和青铜时代的开始，成为人类发展史上一个重要的里程碑。

现代铜合金的种类已有很多，应用也很广。除电器方面用纯铜外，其他方面的应用大都是铜合金。

现代的青铜合金，除含锡的锡青铜外，还有含铝(Al)5~10%的铝青铜，含硅(Si)约5%的硅青铜，含铍(Be)约2.3%的铍青铜等。青铜坚硬、耐磨、易铸造、抗腐蚀，广泛用于制造各种零件和轴承等。

平常见得最多的铜合金，还不是青铜而是黄铜。你看那乐团里各式各样的铜管乐器，那大大小小的炮弹的弹壳，还有那钟表、船舶和许多仪器上的零件，不都是用黄铜制造的吗？黄铜是铜锌(Zn)合金，含锌量一般在10~40%，且随着含锌量的不同，而有深黄、浅黄、红黄、金黄等各种漂亮的颜色。黄铜易加

工，抗腐蚀性好，因而受到各界的欢迎。

除青铜、黄铜外，还有一种常用的铜合金，就是白铜。白铜是铜镍（Ni）合金，光泽白亮、机械性能好，常用来制造医疗器械、光学仪器、工艺品等。

铜的合金细分起来，还有多种，在此不再一一列举了。仅上述介绍，就足以说明，铜及其合金在工业、国防、交通运输和日常生活中的重要作用。铜的产量之大，在有色金属^①中仅次于铝；铜的应用之广，在所有金属中仅次于钢铁。由此可见，人类最早发现和使用的铜，在今天现代化的建设中，仍是一个不可轻视的角色。

产量最多的铁

铁的使用虽然比铜、锡、铅、金都晚，但它问世不久，便后来居上，在产量和应用上，都夺得了金属界的冠军。

据说人类最早使用的铁，是从天上落下来的陨铁。陨铁含有丰富的单质铁，还有少量的镍和钴，它是跟地球相似的天体的残片。近年来，在我国新疆发现的“银牛”，就是含有大量铁和少量镍（约9%）的陨铁。

^① 冶金部门常把金属分为两大类，铁、铬、锰为黑色金属，其他的为有色金属。

陨铁是地球的“天外来客”，而存在地壳里的铁，却都是以化合态分布在各种矿物中。铁在地壳里的总含量是 4.7%，在金属中名列第二（图 4）。地壳里含铁的矿物，现在已知的就有三百多种，但用于炼铁的矿石却只有几种。其中，那面带黑色、含铁量最高（50~65%）的，是磁铁矿(Fe_3O_4)；那面色土红、含铁量稍低的，是赤铁矿(Fe_2O_3)；此外，还有菱铁矿(FeCO_3)、褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等。

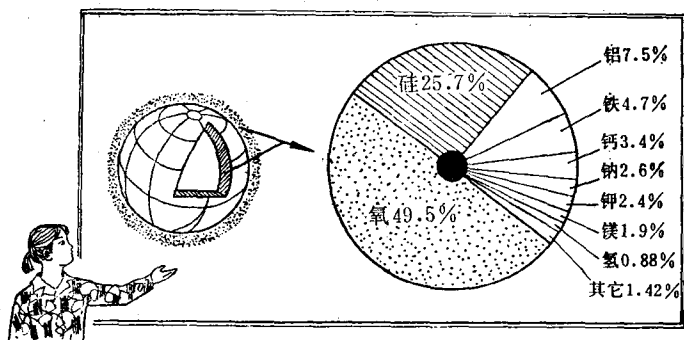


图 4 地壳中主要元素的含量

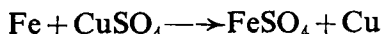
地球上的铁为什么都是以化合态存在呢？为什么有自然铜、自然银、自然金，而没有自然铁呢？这就要从铁的性质来回答了。

纯净的铁是一种银白色、有光泽的金属，但平常我们却难以见到它的真面目。因为它的表面很易生成

化合物或含有杂质，而呈铁灰色或黑色。铜、银、金则不同，它们那闪闪发光的面目总是显露出来，让人们投以喜爱的目光。

铁的熔点比较高，是 1536°C ，它比铜(1083°C)、银(961°C)、金(1063°C)更难以熔化。由于冶炼或浇铸时，要把金属熔化成水一样的液体，对铁来说就需要更高的温度，这也是人类掌握炼铁技术比炼铜晚的原因之一。

说到铁的化学性质，这里还有一段历史小故事呢。很多年以前，有个居住在铜矿附近的人，在收拾家里的东西时，无意中把几个没用的铁罐，丢进了从铜矿流出的矿水里。几天以后，他惊奇地发现，那几个铁罐全都变成铜罐了！这个奇怪的现象是怎样发生的呢？原来铁的化学性质比铜活泼，当铁跟铜的化合物相遇时，能把化合物中的铜置换出来。例如，我们把一个铁钉放进盛有硫酸铜(CuSO_4)溶液的试管中，过一会把铁钉取出来，就会看到铁钉穿上了一件漂亮的紫红色外衣，变成铜钉了。这个化学反应就是：



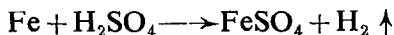
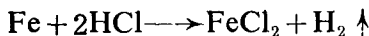
铁罐变铜罐的道理也是如此。

为了方便，化学家便把一些常见金属按化学活泼性由强到弱，排出了一个顺序，称为金属活动顺序：

KCaNaMgAlMnZnCrFeNiSnPb(H)CuHgAgPtAu →

金属活动性逐渐减弱

按照这个顺序，活泼性较强的金属能从盐溶液中把活泼性较差的金属置换出来。同样道理，表中氢(H)前面的金属都能从酸溶液中置换出氢气，氢后面的金属则不能。例如，铁跟盐酸或稀硫酸^①能发生下列反应：



如果把铜放进盐酸或稀硫酸中，就不会发生反应。

在跟氧、硫等非金属的化合反应中，铁同样表现了比铜、银、金更强的本领。所以，在自然界中，铁不喜欢独居，它总是跟氧、硫等非金属相结合而存在。人们在地壳里找不到自然铁，当然就不足为怪了。

由于铁比铜更易于跟氧结合，所以要从铁的氧化物矿石中把铁还原出来，就不那么容易。炼铁要比炼铜难。

那么，铁矿石又是怎样炼成铁的呢？就赤铁矿来说吧，矿石里含有氧化铁，要使氧化铁变为铁，就必须有适当的还原剂。炼铁的还原剂主要是一氧化碳

① 浓硫酸、硝酸有强氧化性，不发生此类反应。