

第11章 ds区元素——过渡元素 (二)

11.1 铜族元素

~~11.2 锌族元素~~

11.1 铜族元素

11.1.1 铜族元素的单质

11.1.2 铜族元素的化合物

11.1.3 Cu(I)和Cu(II)的互相转化

<http://www.periodni.com>

Copyright © 2012 Eni Generalić

Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Th, Pa and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

57 138.91	58 140.12	59 140.91	60 144.24	61 (145)	62 150.36	63 151.96	64 157.25	65 158.93	66 162.50	67 164.93	68 167.26	69 168.93	70 173.05	71 174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTETIUM

89 (227)	90 232.04	91 231.04	92 238.03	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (258)	102 (259)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM

11.1 铜族元素

铜族元素与碱金属的区别

	价电子构型	金属性	密度	氧化值	离子颜色	形成配合物
碱金属	ns^1	强	小	+1	无色	难
铜族元素	$(n-1)d^{10}ns^1$	弱	大	+1、+2、 +3	Cu^{2+} 蓝色 Au^{3+} 红黄色	易

11.1.1 铜族元素的单质

➤ 在自然界中的存在形式

- Cu 含氧化合物孔雀石($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$)、赤铜矿(Cu_2O)、黑铜矿(CuO)，含硫化化合物黄铜矿(CuFeS_2)、辉铜矿(Cu_2S)等
- Ag 硫化物矿(Ag_2S)等
- Au 主要以游离态存在

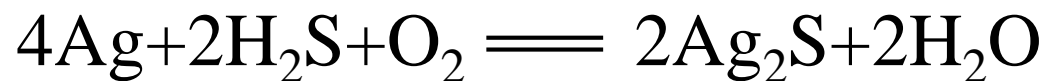
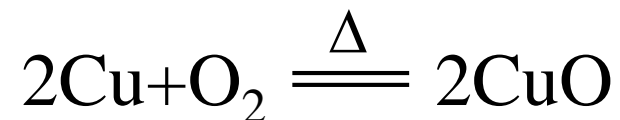
➤ 铜族元素的物理性质

- 有特征颜色，铜呈紫色，银呈白色，金呈黄色。
- 高密度、高熔点、高沸点、硬度小。
- 高的延展性、导电性和导热性。在所有金属中金的延展性最好；银的导电性最好，铜次之。
- 易形成合金。如黄铜(60%~90% Cu、10%~40% Zn)；青铜(80% Cu、15% Sn、5% Zn)；康铜(60% Cu、40% Ni)。

➤ 铜族元素的化学性质

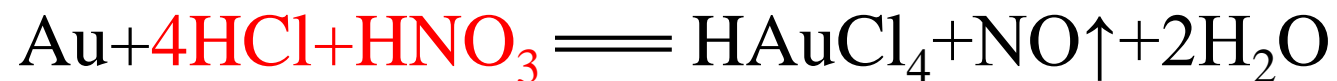
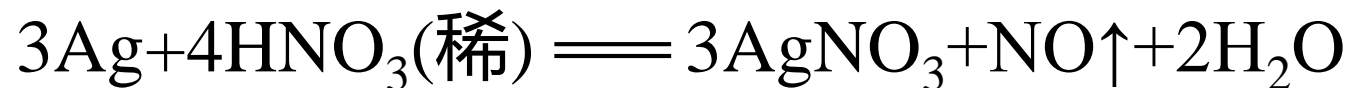
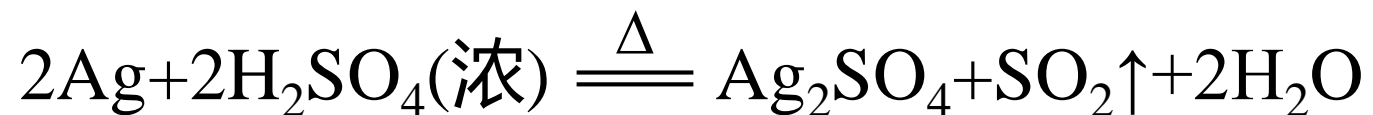
均为化学性质稳定的金属，活泼性按Cu-Ag-Au顺序递降。

1. 与空气作用



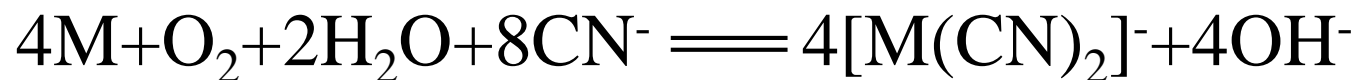
➤ 铜族元素的化学性质

2. 与酸作用



➤ 铜族元素的化学性质

3. 铜、银、金在KCN或NaCN的碱性溶液中，能被空气中的氧所氧化而溶解。



(M代表Cu、Ag、Au)

金属离子形成配离子，金属单质的还原性增强。湿法冶金中提取金、银就是应用这一反应。

11.1.2 铜族元素的化合物

- 铜族元素最高氧化值大于族数。
- Cu(III)、Ag(II)、Ag(III)氧化性极强，能氧化水，只能存在于某些难溶物和配合物中。Au(III)的简单化合物也不多见，只有配合物较稳定。
- 只有 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 在水溶液中以水合离子形式稳定存在。
- 大部分Cu(II)盐水溶液因d-d跃迁呈现颜色，而Cu(I)化合物一般无色，主要以难溶盐或配合物存在。

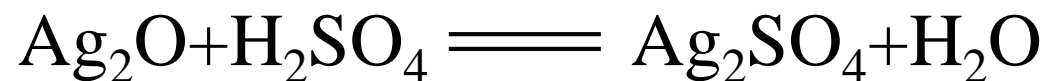
表11-2 铜、银的一些重要化合物

氧化值	+1		+2
	Cu	Ag	Cu
氧化物	Cu ₂ O 暗红色	Ag ₂ O 棕灰色	CuO 黑色
氢氧化物		AgOH 白色不稳定	Cu(OH) ₂ 浅蓝色
盐 类	CuCl 白色	AgNO ₃ 无色	CuSO ₄ ·5H ₂ O 蓝色
	CuI 米色	AgX (X=Cl、Br、I)	CuCl ₂ ·2H ₂ O 绿色
配合物	[CuCl ₂] ⁻	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
	[Cu(CN) ₂] ⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻	[CuCl ₄] ²⁻
	[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	[Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻

1. 氧化物和氢氧化物

(1) 氧化物

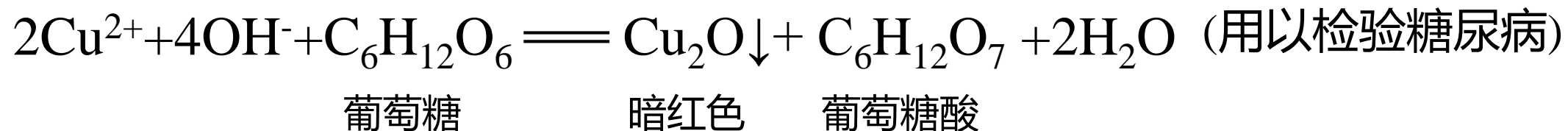
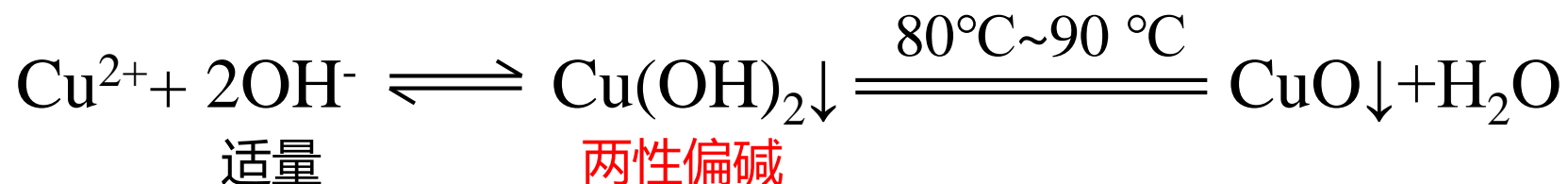
- M_2O 、 MO (M代表Cu、Ag), 均不溶于水。
- CuO 可由铜在空气中灼烧制得, 也可加热分解硝酸铜得到。
- **CuO 热稳定性好:** $4CuO \xrightarrow{1000^{\circ}C} 2Cu_2O + O_2$
- Ag_2O 为中强碱, 微溶于水, 易溶于酸。



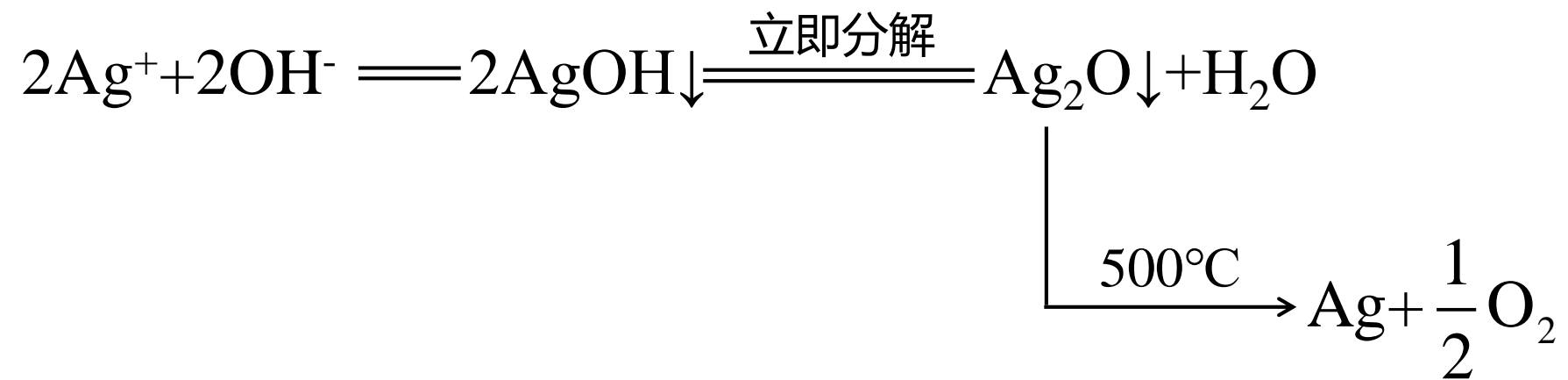
(2) 氢氧化物

➤ Cu和Ag的氢氧化物皆难溶于水，且性质很不稳定。

- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 加热时容易脱水



- AgOH更易脱水，在常温下即会自行分解。

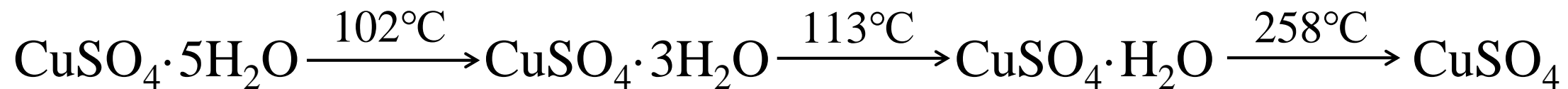


2. 盐类

(1) 硫酸铜

➤ 工业制备: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xlongequal{\quad} 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

➤ 实验室: 用硫酸溶解 CuO 或 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ 制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



胆矾或蓝矾



白色粉末



➤ 应用：

- 无水 CuSO_4 为白色粉末，吸水后变蓝，常用来检验有机液体中微量的水分，也可作干燥剂。
- CuSO_4 是制备其他铜化合物的重要原料。
- 大量用于电镀、印染、防腐、杀菌除虫等方面。

如：加在蓄水池中可阻止藻类生长，与石灰乳混合的“波尔多”液能消灭树木的虫害。

(2) 硝酸银

➤ 工业制备：银锭和中等浓度(含量约65%)的硝酸作用

➤ 性质：

- 无色透明晶体，见光分解 $2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{光}} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
- 具有氧化性

➤ 应用：

AgNO_3 是常用的化学试剂，也是制备其他银化合物的原料。工业上 AgNO_3 大量用于制造照相底片和印相纸方面。

(3) 卤化银

➤ AgCl、AgBr和AgI沉淀，颜色依次加深，溶解度依次降低。

➤ 感光性
$$\text{AgX} \xrightarrow{\text{光}} \text{Ag} + \text{X}$$

“银核”

➤ 应用：

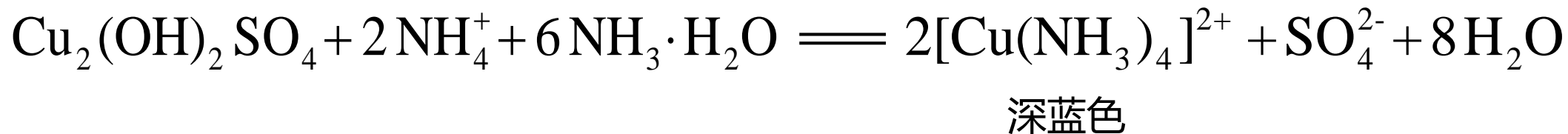
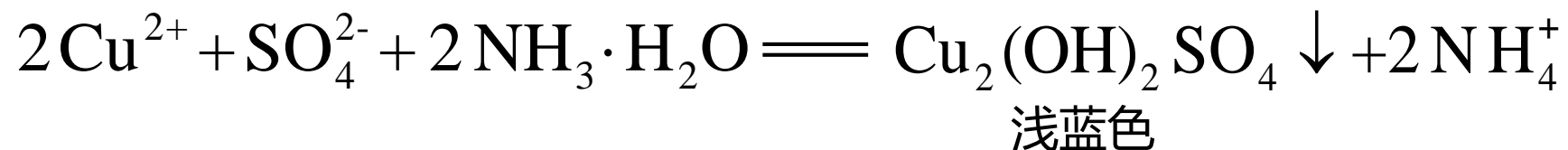
- 用于照相术、变色眼镜等。
- 快离子导体(固体电解质)，如碘化银、卤化亚铜。



3. 配合物

(1) Cu^{2+} 的配合物

Cu^{2+} 可与 NH_3 、 OH^- 、en、 X^- 等形成配离子，特征配位数是4。
中心离子 Cu^{2+} 采用 dsp^2 杂化或 sp^3 杂化的方式，所形成的配合物均是顺磁性物质。

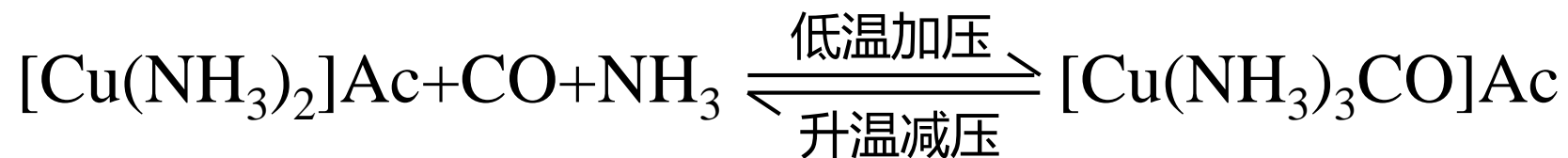


(2) Cu^+ 的配合物

Cu^+ 离子可与 NH_3 、 Cl^- 、 CN^- 等形成配离子。

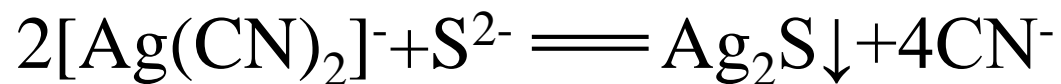
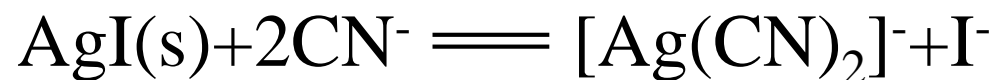
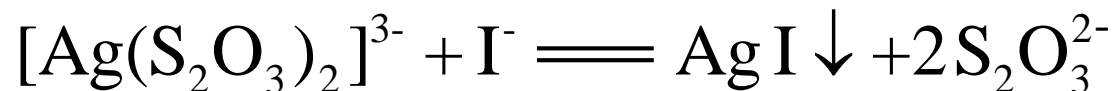
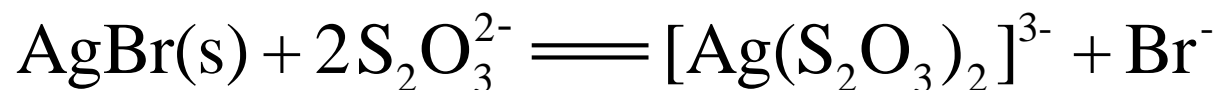
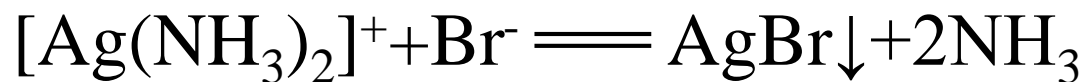
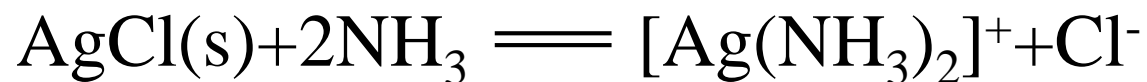
配位数	Cu^+ 杂化方式	配离子几何构型
2	sp	直线型
4	sp^3	四面体

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$ 用于合成氨工业中的铜洗工段。

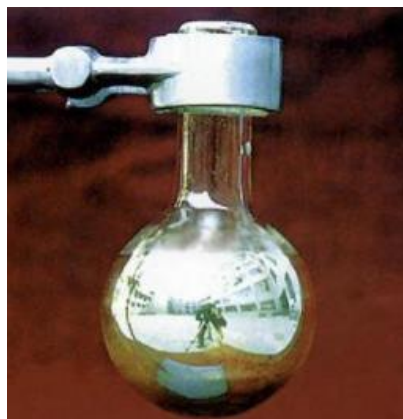


(3) Ag^+ 的配合物

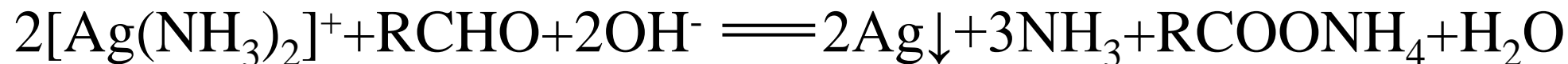
Ag^+ 离子可与 NH_3 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 CN^- 等形成特征配位数为2的配合离子， Ag^+ 采取sp杂化方式，配离子几何构型为直线型。



应用:



- 银镜反应:



- $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子的溶液用做电镀液, 使银镀层致密、牢固。
- 在照相术中, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 AgBr 作用形成 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 配离子而定影。

11.1.3 Cu(I)和Cu(II)的互相转化

1. 干态下Cu(I)能够稳定存在

	Cu(I)	Cu(II)
价电子构型	$3d^{10}$	$3d^9$
电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	745 $\text{Cu}\rightarrow\text{Cu}^++\text{e}$	1958 $\text{Cu}^+\rightarrow\text{Cu}^{2+}+\text{e}$

Cu(I)的电离能明显大于Cu，因此干态下Cu(I)是稳定的。

如：辉铜矿(Cu_2S)、赤铜矿(Cu_2O)等。

Cu(II)化合物受热会分解:



2. 水溶液中Cu(II)能够稳定存在

	Cu(I)	Cu(II)
离子半径/pm	96	72
水合能/kJ·mol ⁻¹	-581	-2119

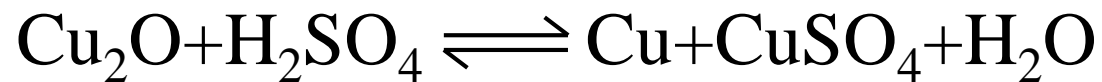
Cu(II)电荷高、半径小，水合能很大，在水溶液中以
[Cu(H₂O)₄]²⁺形式稳定存在。

由铜元素的电势图： $E_{\text{A}}^{\theta}/\text{V}$ $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.163} \text{Cu}^{+} \xrightarrow{0.521} \text{Cu}$

可见，在酸性溶液中， Cu^{+} 可以歧化：

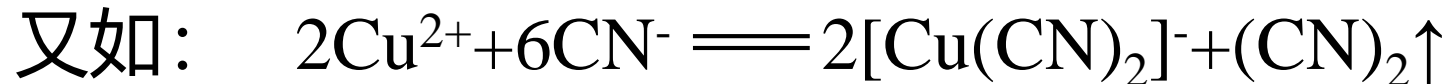
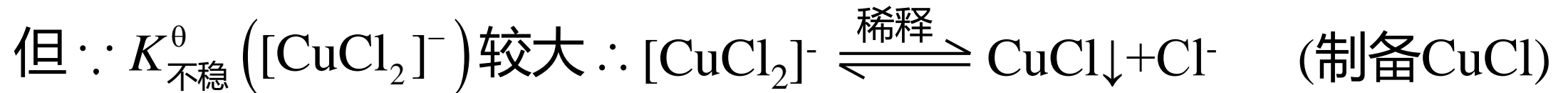
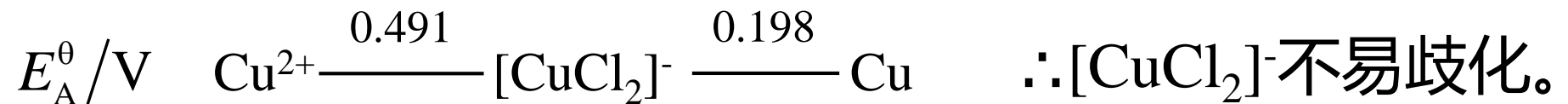
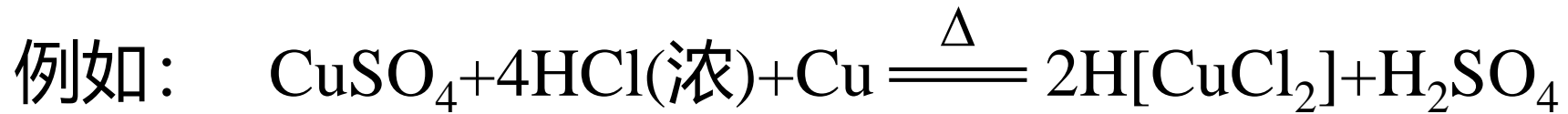


例如： Cu_2O 不溶于水，但能溶于稀 H_2SO_4 ，发生歧化反应

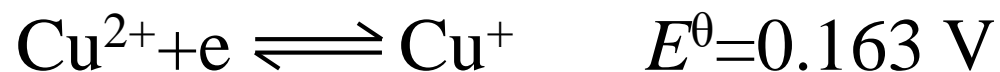


3. Cu(I)和Cu(II)的平衡转化

根据平衡移动原理，在有还原剂存在下，设法降低Cu(I)浓度，可使Cu(II)转化为Cu(I)。



再如： $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$



- I^- 的作用：还原剂和沉淀剂
- 由于生成 CuI 沉淀，使 Cu^{2+} 的氧化性增强。
- 此反应能定量完成，分析化学中常用此法定量测定铜，称**碘量法**。