第十九章 d区元素(二)

§ 19.4 铜族元素

§ 19.5 解族元素

教学基本要求:

- 1. 了解铜族元素的通性。
- 2. 掌握铜的氧化物、氢氧化物、重要铜盐的性质,Cu (I、II) 的相互转化,铜的配合物。
- 3. 掌握 氢氧化锌的性质、水溶液中Zn²⁺的重要反应, 锌的重要配合物。
- 4. 熟悉镉、汞的氢氧化物的性质,掌握Hg (I)、Hg (II) 间的相互转化,以及重要配合物。

§ 19.4 铜族元素

19.4.1 铜族元素的单质

19.4.2 铜族元素的化合物

19.4.1 铜族元素的单质

铜族元素(IB): Cu, Ag, Au

价电子构型: $(n-1)d^{10}ns^1$

铜族元素除以单质形式存在外,还以矿物形式存在。

如: Cu: 辉铜矿 (Cu₂S)

孔雀石($Cu_2(OH)_2CO_3$)

Ag: 辉银矿(Ag₂S)

Au: 碲金矿 (AuTe₂)

1. 物理性质

- 特征颜色: Cu(紫红), Ag(白), Au(黄)
- 熔点、沸点较其它过渡金属低
- 导电性、导热性好,且Ag>Cu>Au
- 延展性好



2. 化学性质

(1) 与O₂, H₂O作用

- 化学活泼性差,室温下不与O₂, H₂O作用;
- ·加热时与O₂,H₂O作用。

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2CuO(\mathbb{R})$$









(纯铜氧化过程颜色变化↑)



碱式碳酸铜

(2) 与X₂作用

$$Ag + Cl_2$$
 — 常温下反应较慢

$$Au + Cl_2 \longrightarrow$$
 只能在加热条件下进行

活泼性: Cu>Ag>Au

(3) 与酸作用

- •不能置换稀酸中的H+;
- 生成难溶物或配合物, 使单质还原能力增强;

$$2Ag + 2H^{+} + 4I^{-} \longrightarrow 2AgI_{2}^{-} + H_{2}(g)$$

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 2H_2O$$

$$4M + O_2 + 2H_2O + 8CN^- \rightarrow 4[M(CN)_2]^- + 4OH^-$$

 $M = Cu, Ag, Au$

• 与氧化性酸作用

$$Cu + 4HNO_3(浓) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

 $Ag + 2HNO_3(浓) \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$
 $Cu + 2H_2SO_4(浓) \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$
 $2Ag + 2H_2SO_4(浓) \longrightarrow Ag_2SO_4(s) + SO_2 + 2H_2O$
 $Au + 4HCl(浓) + HNO_3(浓) \longrightarrow$
 $H[AuCl_4] + NO(g) + 2H_2O$

19.1.2 铜族元素的化合物

1. 铜的化合物

Cu(I)的化合物呈白色或无色,Cu+价电子构型为d¹⁰,不发生d-d跃迁。

Cu(II)的化合物呈现颜色,Cu²⁺价电子构型为d⁹, 发生d-d跃迁。

Cu(III)的化合物: $K_3CuF_6(淡绿色)$,具有强氧化性。

(1) 铜(I)的化合物

· Cu+在溶液中不稳定:

$$2Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$$
 , $K^{\ominus} = 1.0 \times 10^6$

• 固态Cu(I)化合物比Cu(Ⅱ)化合物稳定性高

$$2CuO(s) \xrightarrow{1100^{\circ}C} Cu_{2}O(s, 暗红) + \frac{1}{2}O_{2}$$

$$1800^{\circ}C$$

$$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_{2}$$

$$CuCl_{2}(s) \xrightarrow{990^{\circ}C} CuCl(s) + \frac{1}{2}Cl_{2}$$

• Cu(I)化合物难溶于水,溶解度相对大小:

CuCl>CuBr>CuI>CuSCN>CuCN>Cu₂S

• Cu(I)化合物与氧作用:

$$2Cu_2O+O_2 \xrightarrow{200^{\circ}C} 4CuO$$
 (除去氮气中微量 O_2)

• Cu+为软酸,与下列配位体形成配合物,稳定性大小顺序:

 $Cl^{-} < Br^{-} < I^{-} < SCN^{-} < NH_3 < S_2O_3^{2-} < CS(NH_2)_2 < CN^{-}$

- Cu(I)配合物的配位数多为2,配位体浓度增大时, 也可能形成配位数为3或4的配合物。
- Cu(I)配合物不易发生歧化反应

$$Cu + Cu^{2+} + 4Cl^{-}(浓盐酸) \xrightarrow{\Delta} 2CuCl_{2}^{-}(泥黄色)$$

· Cu(I)的沉淀物不易歧化

水溶液:
$$E^{\Theta}(\bar{T}) > E^{\Theta}(\bar{T})$$
, Cu^+ 歧化。

$$2Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + Cu$$
, $K^{\Theta} = 1.0 \times 10^{6}$

$$Cu_2O + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

$$Cu_2O + 2HCl \longrightarrow 2CuCl(s) + H_2O$$

(2) 铜(II)的化合物

CuO的制备与性质

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{200^{\circ}C} 2CuO + CO_2 + H_2O$$

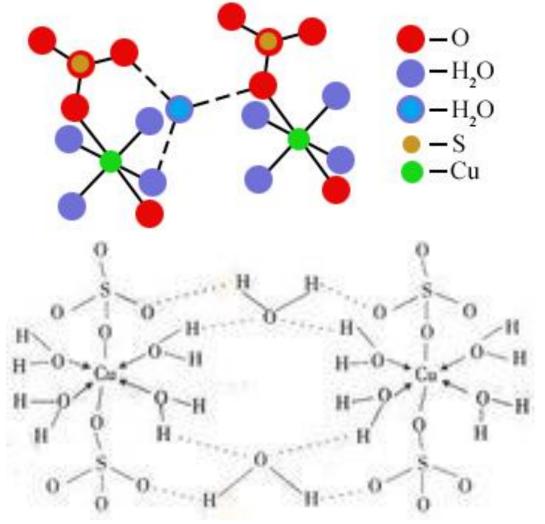
CuO与H₂SO₄, HNO₃或 HCl作用

$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

$$CuO + 2HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

$$CuO + 2HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2O$$

· CuSO₄ 5H₂O的 结构与性质



$$CuSO_{4} \cdot 5H_{2}O \xrightarrow{102^{\circ}C} CuSO_{4} \cdot 3H_{2}O \xrightarrow{113^{\circ}C} CuSO_{4}$$

$$CuSO_{4} \cdot H_{2}O \xrightarrow{258^{\circ}C} CuSO_{4}$$

• [Cu(H₂O)₆]²⁺的水解

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \Longrightarrow [Cu_2(OH)_2]^{2+} + 2H^+$$

$$K^{\Theta} = 10^{-10.6}$$

· Cu(OH)2的性质

$$Cu^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_{2}(s) \xrightarrow{80\sim90^{\circ}C} CuO(s) + H_{2}O$$

浅蓝

· Cu(OH)2两性氢氧化物

$$Cu(OH)_2+2OH^-(过量,浓) \longrightarrow [Cu(OH)_4]^{2-}$$

• Cu(II)的配合物: 多为4配位

Cu(II)配合物不如Cu(I)配合物稳定。

$$[CuCl4]2 -4.6 [CuCl2]2$$

$$Cu^{2+} + 4Cl^{-}(浓) \longrightarrow CuCl_{4}^{2-}(黄)$$

$$\sharp \longrightarrow \sharp \longrightarrow \overset{\underline{\mathbf{H}_{2}O}}{\longrightarrow} Cu(H_{2}O)_{6}^{2+}$$

Cu²⁺的鉴定

•Cu(II)的氧化性

$$2Cu^{2+} + 4CN^{-} \longrightarrow 2CuCN(s, \stackrel{\triangle}{\boxminus}) + (CN)_{2}$$

$$CN^{-} \qquad [Cu(CN)_{2}]^{-}$$

2. 银和金的化合物

氧化值+1: Ag₂O, AgNO₃, Ag₂SO₄。

强氧化性

氧化值+2: AgO, AgF₂。

氧化值+3: Ag₂O₃。

(1) 银(I)化合物的特点:

• 热稳定性差

$$2Ag_{2}O \xrightarrow{300^{\circ}C} 4Ag + O_{2}$$

$$2AgCN \xrightarrow{320^{\circ}C} 2Ag + (CN)_{2}$$

$$2AgNO_{3} \xrightarrow{440^{\circ}C} 2Ag + 2NO_{2} + O_{2}$$

• 难溶于水的居多

易溶于水: AgClO₄, AgF, AgNO₃, AgBF₄,

难溶于水: AgCl, AgBr, AgI, AgCN, AgSCN,

 Ag_2S , Ag_2CO_3 , Ag_2CrO_4 .

• 具有颜色, 显色机理为电荷迁移。

• 对光敏感

$$AgX \xrightarrow{\mathcal{H}} Ag + \frac{1}{2}X_2 \qquad (X = Cl, Br, I)$$

AgI——人工增雨,

AgBr用于照相底片,印相纸。

(2) Ag (I)离子的反应

$$2Ag^{+} + 2OH^{-} \longrightarrow Ag_{2}O(s, 裙) + H_{2}O$$

 $2Ag^{+} + 2NH_{3} + H_{2}O \longrightarrow Ag_{2}O(s) + 2NH_{4}^{+}$
 $Ag_{2}O + 2NH_{4}^{+} + 2NH_{3} \longrightarrow 2Ag(NH_{3})_{2}^{+} + H_{2}O$

银镜反应:

$$2Ag(NH_{3})_{2}^{+} + HCHO + 3OH^{-} \longrightarrow$$

$$HCOO^{-} + 2Ag + 4NH_{3} + 2H_{2}O$$

$$2Ag(NH_{3})_{2}^{+} + C_{6}H_{12}O_{6} + 2OH^{-} \longrightarrow$$

$$C_{6}H_{12}O_{7} + 2Ag + 4NH_{3} + H_{2}O$$

银离子的分离:

$$4Ag^{+} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + H_{2}O \longrightarrow 2Ag_{2}CrO_{4}(s) + 2H^{+}$$

$$Ag_2CrO_4 + 4NH_3 \longrightarrow 2Ag(NH_3)_2^+ + CrO_4^{2-}$$

$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-}$$
(少量) $\longrightarrow Ag_2S_2O_3(s, \triangle)$

$$\dot{\mathbf{H}} \longrightarrow \ddot{\mathbf{g}} \longrightarrow \ddot{\mathbf{g}} \longrightarrow \mathbb{R}$$

$$\begin{array}{c}
H_2O \\
\longrightarrow Ag_2S(s,\mathbb{R})
\end{array}$$

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$$
(过量) ———[$Ag(S_2O_3)_2$]³⁻

鉴定S₂O₃²⁻:

$$Ag_2S_2O_3(s, \triangle) + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + Ag_2S(s, \mathbb{R})$$



(3) Ag+的常见反应序列

$$Ag^{+} \xrightarrow{HC1} AgC1 \xrightarrow{NH_{3}} Ag(NH_{3})_{2}^{+} \xrightarrow{Br^{-}} AgBr(s)$$

$$\downarrow NH_{3} \qquad \qquad \downarrow S_{2}O_{3}^{3-}$$

$$Ag_{2}S(s) \xrightarrow{S^{2-}} Ag(CN)_{2}^{-} \xrightarrow{CN^{-}} AgI(s) \xrightarrow{I^{-}} Ag(S_{2}O_{3})_{2}^{3-}$$

$$\downarrow I^{-}$$

$$AgI_{2}^{-}$$

(4) Ag+的鉴定

$$Ag^{+}$$
 \xrightarrow{HCl} $AgCl(s,)$ $\xrightarrow{NH_{3}}$ $Ag(NH_{3})_{2}^{+}$ $\xrightarrow{I^{-}}$ $AgI(s, \sharp)$

$$Ag^{+} + HCl \longrightarrow AgCl(s) + H^{+}$$

$$AgCl + 2NH_{3} \longrightarrow Ag(NH_{3})_{2}^{+} + Cl^{-}$$

$$Ag(NH_{3})_{2}^{+} + 2H^{+} + Cl^{-} \longrightarrow AgCl(s) + 2NH_{4}^{+}$$

$$Ag(NH_{3})_{2}^{+} + I^{-} \longrightarrow AgI(s) + 2NH_{3}$$

§ 19.5 **转族元素**

19.5.1 锌族元素的单质

19.5.2 锌族元素的化合物

19.2.1 锌族元素的单质

锌族元素(IIB): Zn, Cd, Hg

价电子构型: (n-1)d¹⁰ns²

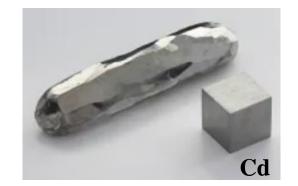
锌族元素以矿物形式存在:

闪锌矿(ZnS), 辰砂(HgS)。

1. 单质的物理性质:

•熔点低:



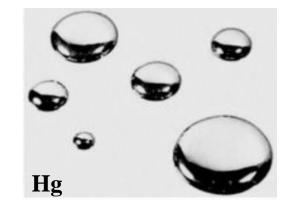


Zn: 419℃, Cd: 321℃, Hg: -39℃。

汞是室温下惟一的液态金属。

•易形成合金

黄铜: Cu-Zn



汞齐: Na-Hg, Au-Hg, Ag-Hg

用于提取贵金属。

2. 单质的化学性质

•与O2的作用: (在干燥空气中稳定)

潮湿:
$$4Zn + 2O_2 + CO_2 + 3H_2O$$
 ——— $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ 碱式碳酸锌

加热:
$$2Zn + O_2 \longrightarrow 2ZnO(s, \triangle)$$

 $2Cd + O_2 \longrightarrow 2CdO(s, \text{红棕色})$
 $2Hg + O_2 \xrightarrow{360^{\circ}C} 2HgO(s, \text{红、黄})$

•与S的作用

·Zn与碱的反应

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + H_2$$

19.5.2 锌族元素的化合物

锌、镉的化合物,氧化值多为+2,性质比较相似。

汞的化合物,氧化值为+2,+1; 其性质与锌、镉 的化合物有许多不同之处。

1. 锌、镉的化合物

(1) Zn²⁺ , Cd²⁺的水解

$$[Zn(H_2O)_6]^{2+} \Longrightarrow [Zn(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+$$

$$K^{\Theta} = 10^{-9.66}$$

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [Cd(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+$$
 $K^{\Theta} = 10^{-9.0}$

(2) 氢氧化物

·Zn(OH)2为两性:

$$Zn^{2+}$$
 $\stackrel{OH^{-}(适量)}{\longleftarrow}$ $Zn(OH)_{2}(s)$ $\stackrel{OH^{-}(过量)}{\longleftarrow}$ $Zn(OH)_{4}^{2-}$

• Cd(OH)₂为碱性: Cd²⁺ + 2OH⁻ → Cd(OH)₂

Cd
$$(OH)_2$$
 (s) + $4NH_3(aq) \longrightarrow Cd(NH_3)_4^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$

$$Cd(OH)_2(\dot{\square}$$
 色) $\xrightarrow{523K}$ $CdO(\dot{\square}$ 色) + H_2O

$$Zn(OH)_2(\dot{\square}$$
 色)— $\xrightarrow{398K}$ $ZnO(\dot{\square}$ 色)+ H_2O

ZnO既溶于酸又溶于碱。

(3) 硫化物的生成

$$Zn^{2+} + H_2S \xrightarrow{c(H^+)<0.3 \text{molL}^{-1}} ZnS(s, \triangle) + 2H^+$$
 稀酸溶性硫化物

$$Zn^{2+} + H_2S + 2NH_3 \longrightarrow ZnS(s) + 2NH_4^+$$

$$Cd^{2+} + H_2S \longrightarrow CdS (s, \sharp) + 2H^+$$

鉴定Cd²⁺ 的特征反应

稀酸不溶性硫化物

$$ZnSO_4(aq) + BaS(aq) \longrightarrow ZnS \cdot BaSO_4(s, =)$$

 锌钡白(立德粉)

(4) 配合物

 Zn^{2+} , Cd^{2+} 与 X^{-} , NH_3 , CN^{-} 形成配合物[$Zn(NH_3)_4$] $^{2+}$,[$Cd(NH_3)_4$] $^{2+}$,[$Zn(CN)_4$] $^{2-}$,[$Cd(CN)_4$] $^{2-}$,[$CdCl_4$] $^{2-}$ 等。特点:配位数为4,稳定,四面体构型,多为无色。

Cd2+的配合物相对Zn2+的同配体配合物稳定。

例如:		F -	Cl-	Br	I-
Z n ²⁺	$\lg K_{\mathrm{f}1}^{\ominus}$	0.73	0.43	-0.60	< -1
Cd ²⁺	$\lg K_{\!$	0.46	1.95	1.75	2.10

ds区元素中还原性最强的金属是锌

2. 汞的化合物

(1) Hg(I)的化合物:

氯化亚汞(甘汞)

难溶于水

 $Hg_2(NO_3)_2$,

硝酸亚汞

易溶于水

(2) Hg(II)的化合物:

氯化汞(升汞)

直线形共价分子

剧毒

 $Hg(NO_3)_2$,

硝酸汞

易溶于水

剧毒

HgO

氧化汞

400℃分解为

Hg和O₂

$$C1 \frac{229pm}{} Hg^{229pm} C1$$

(3) 汞的重要反应

·与OH·的反应

$$Hg^{2+}$$
 \longrightarrow $HgO(s, \sharp)$ \longrightarrow $Hg(s) + \frac{1}{2}O_2$ Hg^{2+} \longrightarrow $Hg_2O(s, ृ程)$ \longrightarrow $HgO(s) + Hg$

•与S2-的反应

$$Hg^{2+} + S^{2-} \longrightarrow HgS(s, \mathbb{R})$$
 $3Hg^{2+} + 2NO_3^- + 2S^{2-} \longrightarrow Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS(s, 黄色)$
 $Hg_2^{2+} + S^{2-} \longrightarrow HgS + Hg$

 Hg^{2+} <u>0.9083V</u> Hg_2^{2+} <u>0.7955V</u> Hg Hg_2^{2+} 不歧化,

$$Hg^{2+} + Hg \Longrightarrow Hg_2^{2+} \qquad K^{\Theta} = 80$$

HgS__-0.758V_Hg₂S__-0.598V_Hg

Hg(I) 形成沉淀或配合物时歧化。

•与I 的反应

$$\mathbf{Hg^{2+}} + 2\mathbf{I}^{-} \longrightarrow \mathbf{HgI_{2}}(\mathbf{s}, \mathbf{金红色})$$
 $\mathbf{HgI_{2}} + 2\mathbf{I}^{-} \longrightarrow \mathbf{HgI_{4}^{2-}}(\mathbf{aq}, \mathbf{\Xi\Theta})$

HgI²为Nessler试剂的主要成分,用于鉴定 NH₄+

NH₄⁺+2[HgI₄]²⁻+4OH⁻→
$$\left[\begin{array}{c} O \\ Hg \\ Hg \end{array} \right]$$
I(s,红棕色)
+7I⁻+3H₂O

$$\mathbf{Hg_2^{2+}} + 2\mathbf{I}^- \longrightarrow \mathbf{Hg_2I_2}(\mathbf{s}, \mathbf{草绿色}) \longrightarrow \mathbf{HgI_2} + \mathbf{Hg}$$
 金红色 黑 $\mathbf{I}^- \longrightarrow \mathbf{HgI_4^{2-}} + \mathbf{Hg}$

·与SCN-的反应

$$Hg^{2+} + 2SCN^{-} \longrightarrow Hg(SCN)_{2}(s)$$
 $Hg(SCN)_{2} + 2SCN^{-} \longrightarrow Hg(SCN)_{4}^{2-}(aq, 无色)$

• Hg²+的鉴定

2Hg²⁺ +Sn²⁺ +8Cl⁻ → Hg₂Cl₂(s,
$$\rightleftharpoons$$
) +SnCl²⁻₆
Hg₂Cl₂(s) +Sn²⁺ +4Cl⁻ → 2Hg(l, \Longrightarrow) +[SnCl₆]²⁻

反之:可利用HgCl₂鉴定Sn²⁺

• HgS 的溶解 (最难溶的硫化物)

HgS:
$$K_{\rm sp}^{\ominus} = 1.6 \times 10^{-52}$$

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3H_2[HgCl_4]$$
$$+ 2NO + 3S + 4H_2O$$
$$HgS + S^{2-} \longrightarrow [HgS_2]^{2-}$$

· HgS 可以溶于浓Na₂S 溶液和王水!

(4) 汞的配合物

 $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[HgCl_4]^{2-}$ 等。

特点:配位数多为4,反磁性。

在下列各组离子的溶液中,加入稀HCI溶液,组内离子均能生 成沉淀的是: () $(A) Ag^+, Cu^{2+}$ (B) $A1^{3+}$, Hg_2^{2+} (C) Ag^+ , Hg_2^{2+} (D) Ba^{2+} , Al^{3+} 下列离子在水溶液中不能稳定存在的是: () (A) Cu^{2+} (B) Cu^{+} (C) Au^{3+} (D) Hg_2^{2+} 在CdCl₂溶液中加入NaOH溶液生成_____ 沉淀,

该沉淀溶解于氨水中生成

作业

13, 15, 24