

第18-19章 d区元素(一)

§ 18.1 d区元素概述

* § 18.2-3 钛 钒

§ 18.4 铬 钼 钨

§ 18.5 锰

§ 19.1 铁 钴 镍

教学基本要求:

1. 了解过渡元素的通性。
2. 熟悉铬的电势图，掌握 **Cr (III)**、**Cr (VI)** 化合物的
酸碱性、氧化还原性及其相互转化。
3. 熟悉锰的电势图，掌握 **Mn (II、IV、VI、VII)** 重
要化合物的性质和反应。
4. 掌握 **Fe (II, III)**、**Co (II, III)**、**Ni (II, III)** 重要化
合物的性质及其变化规律，以及重要配合物。

§ 18.1 d区元素概述

**18.1.1 d区元素的原子半径和
电离能**

18.1.2 d区元素的物理性质

18.1.3 d区元素的化学性质

18.1.4 d区元素的氧化态

18.1.5 d区元素离子的颜色

18.1.1 d区元素的原子半径和电离能

1. d区元素在周期表中的位置

族

1

周期

1

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

1

2

3

4

5

6

7

8

9

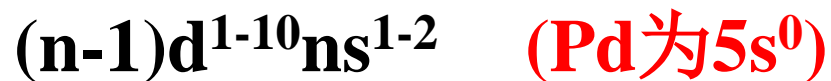
10

11

12

<

2. d区元素原子的价电子层构型



3. d区元素的原子半径 变化不规律，不要求掌握

核电荷的吸引力vs. d轨道的屏蔽效应

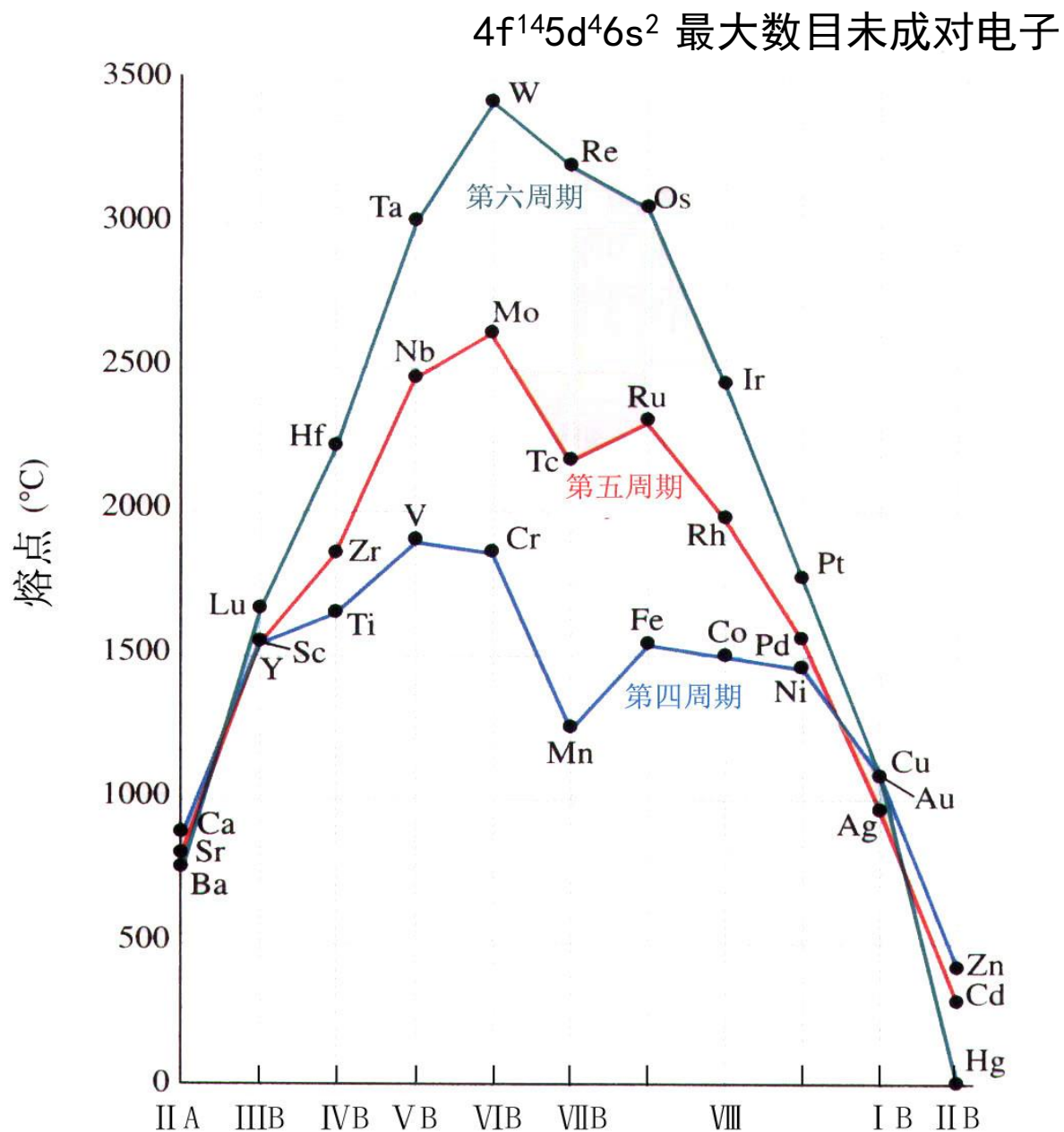
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

镧系收缩

18.1.2 d区元素的物理性质

- 熔点、沸点高 熔点最高的单质：钨(W)
- 硬度大 硬度最大的金属：铬(Cr)
- 密度大 密度最大的单质：锇(Os)
- 导电性，导热性，延展性好。

熔点变化示意图



为何汞的熔点最低？ 难形成金属键

18.1.3 d区元素的化学性质

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$E^{\ominus}\left(\frac{M^{2+}}{M}\right)$ V	---	-1.63	-1.2 (估算值)	-0.90	-1.18
可溶该 金属的 酸	各种酸	热 HCl HF	HNO ₃ , HF 浓 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等
元素	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E^{\ominus}\left(\frac{M^{2+}}{M}\right)$ V	-0.409	-0.282	-0.236	+0.339	-0.762
可溶该 金属的 酸	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	缓慢溶解 在 HCl 等 酸中	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	HNO ₃ , 浓 热 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等

1. 第一过渡系的单质比第二过渡系的单质活泼；

例：第一过渡系除Cu外均能与稀酸作用，
第二、三过渡系仅能溶于王水、
氢氟酸，而Ru, Rh, Os, Ir不溶于王水。

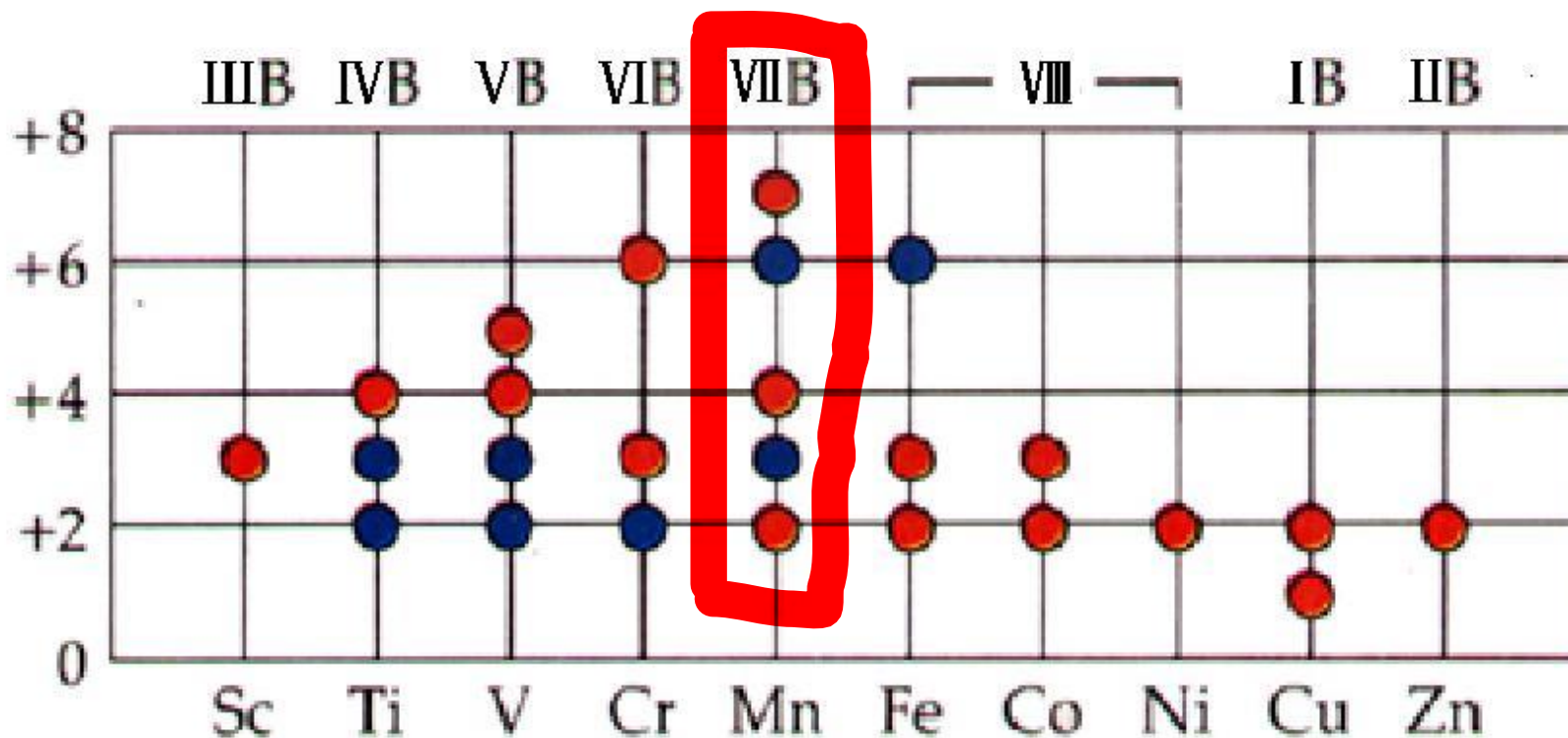
2. 与活泼非金属(卤素和氧)直接形成化合物。

3. 与氢形成金属型氢化物：

如： VH_{18} ， $\text{TaH}_{0.76}$ ， $\text{LaNiH}_{5.7}$ 。

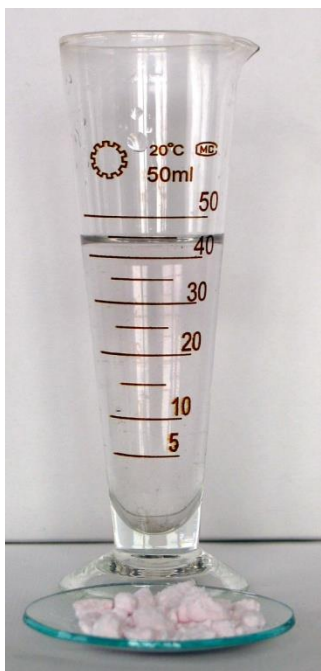
4. 与硼、碳、氮形成间充型化合物。

18.1.4 d区元素的氧化态

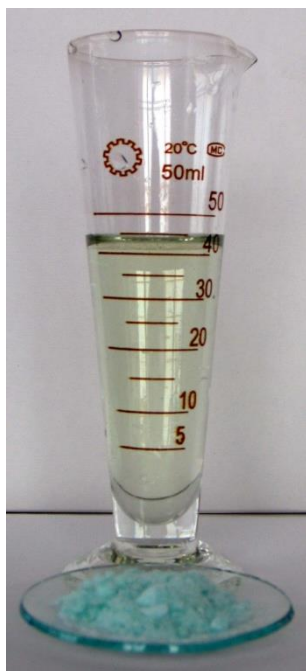


多种氧化态。例如：Mn的氧化态呈连续状，
 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}(+1)$ ， $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ， $\text{NaMn}(\text{CO})_5(-1)$ 。
注：红色为常见的氧化态。

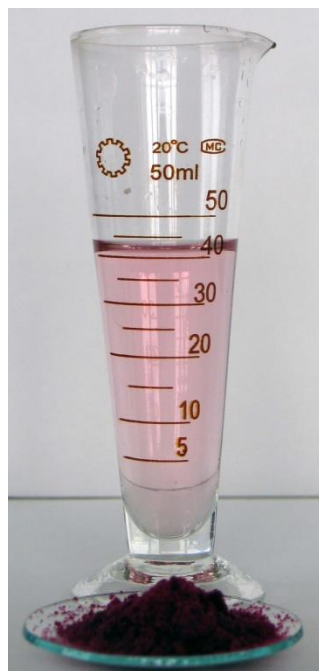
18.1.5 d区元素离子的颜色



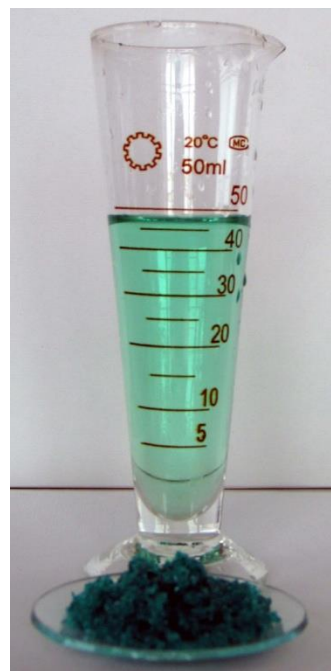
Mn (II)



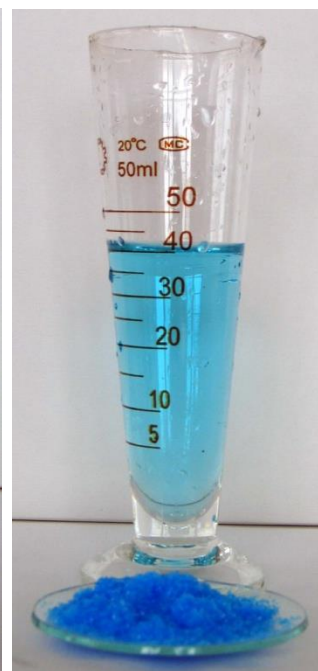
Fe(II)



Co(II)



Ni(II)



Cu(II)

水合离子呈现多种颜色。

§ 18.4 铬 钼 钨 多酸型配合物

18.3.1 铬、钼、钨的单质

18.3.2 铬的化合物

*18.3.3 钼、钨的化合物

*18.3.4 多酸型配合物
同多酸和杂多酸及其盐

18.3.1 铬、钼、钨的单质

铬分族(VIB): Cr, Mo, W

价层电子构型: $(n-1)d^{4-5}ns^{1-2}$

灰白色金属，熔沸点高，硬度大。

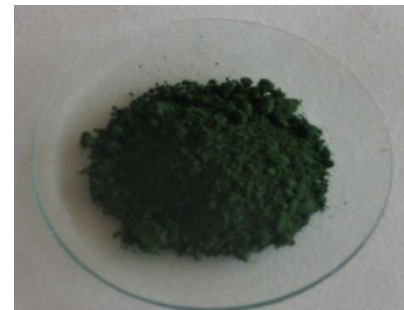
表面易形成氧化膜。

18.3.2 铬的化合物



Cr: $3d^5 4s^1$
+6/+3/+2

Cr_2O_3 (铬绿)



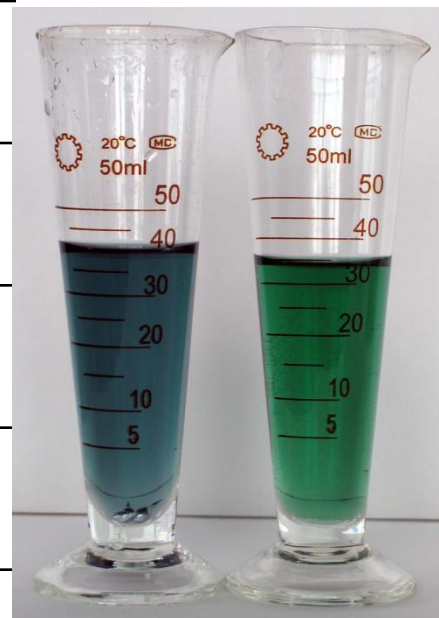
	颜色	熔点/℃	受热时的变化
CrO_3 (铬酐)	暗红色	198	250℃分解为 Cr_2O_3 与 O_2
K_2CrO_4	黄色	975	熔融不分解
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (红矾)	橙红色	398	熔融不分解
Cr_2O_3 (铬绿)	绿色	2330	不分解
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	紫色	83	失去结晶水
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	暗紫色	89	失去结晶水

水溶液中铬的各种离子



	颜色	存在的pH
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	橙红	< 2
CrO_4^{2-} 铬酸根	黄	> 6
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	紫色	酸性
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	亮绿	强碱
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	蓝	酸性

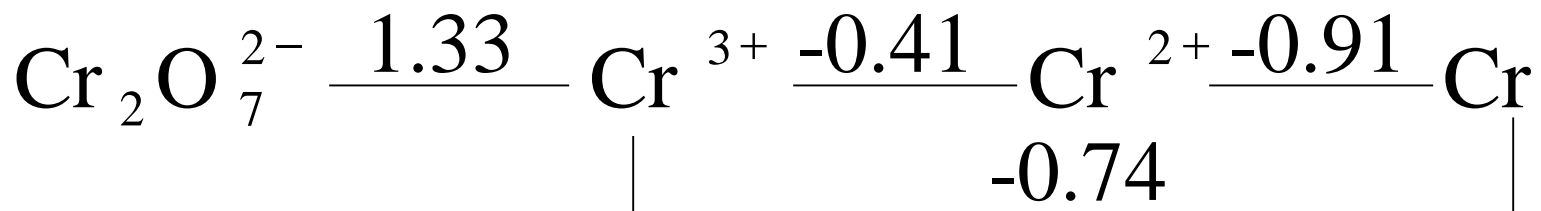
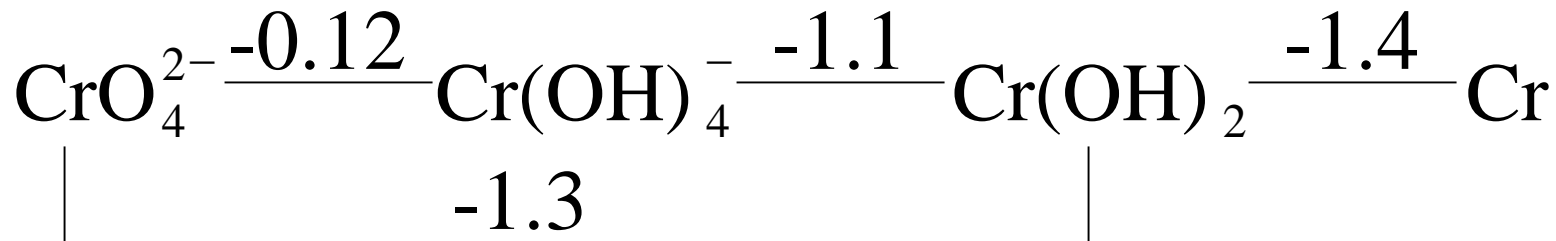
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$



$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$

• 铬元素的电势图

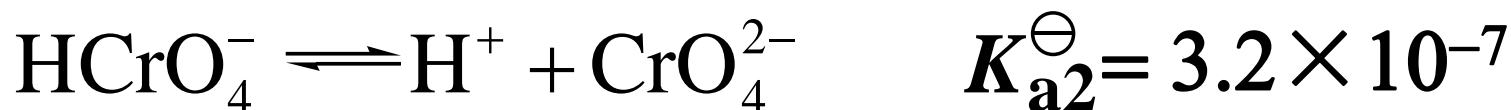
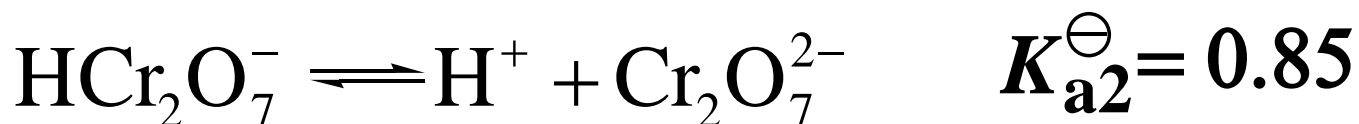
E_A^\ominus / V 酸性

 $E_{\text{B}}^{\ominus} / \text{V}$ 碱性

电位越高，氧化性越强； 电位越低，还原性越强

Cr(VI) 含氧酸及其离子在溶液中的转化

• $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 均为强酸, 仅存在于稀溶液



• pH 的影响

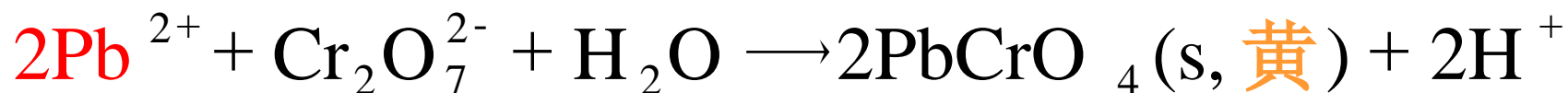
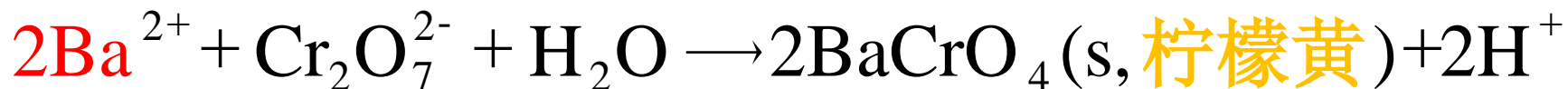
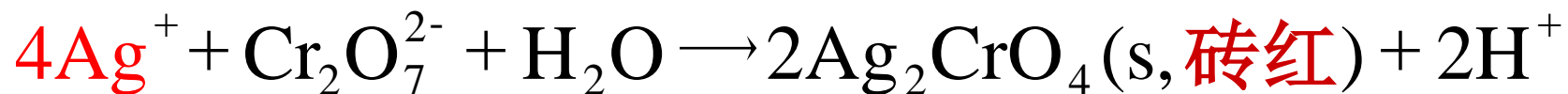


pH < 2: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主, pH > 6: CrO_4^{2-} 为主。

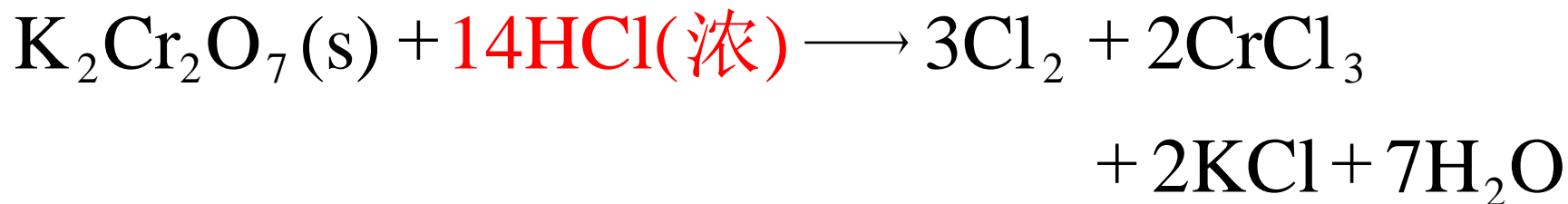
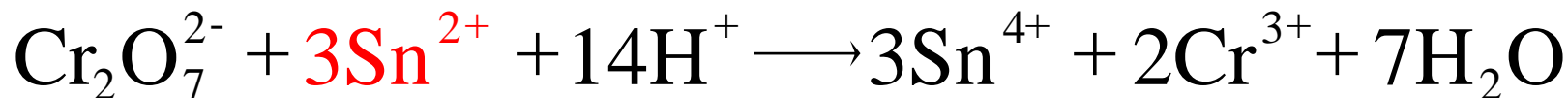
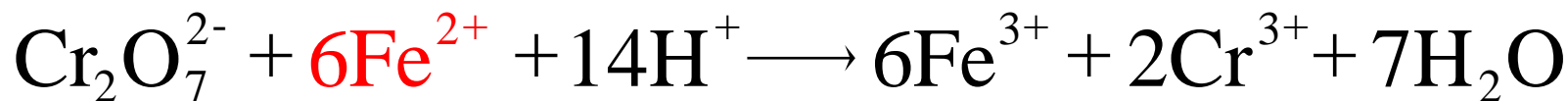
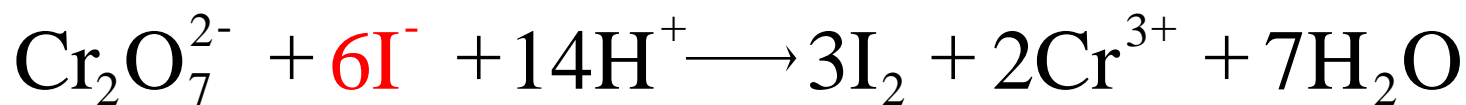
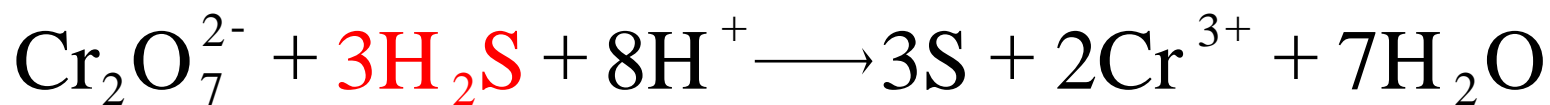
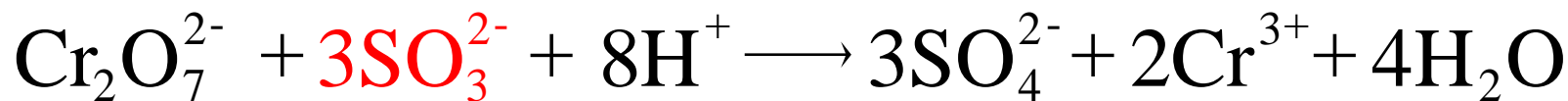
•形成难溶盐

铬酸盐比相应的重铬酸盐溶解度小。

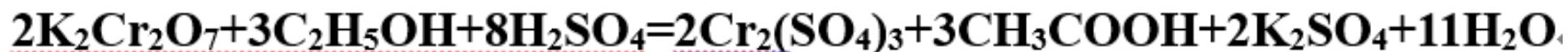
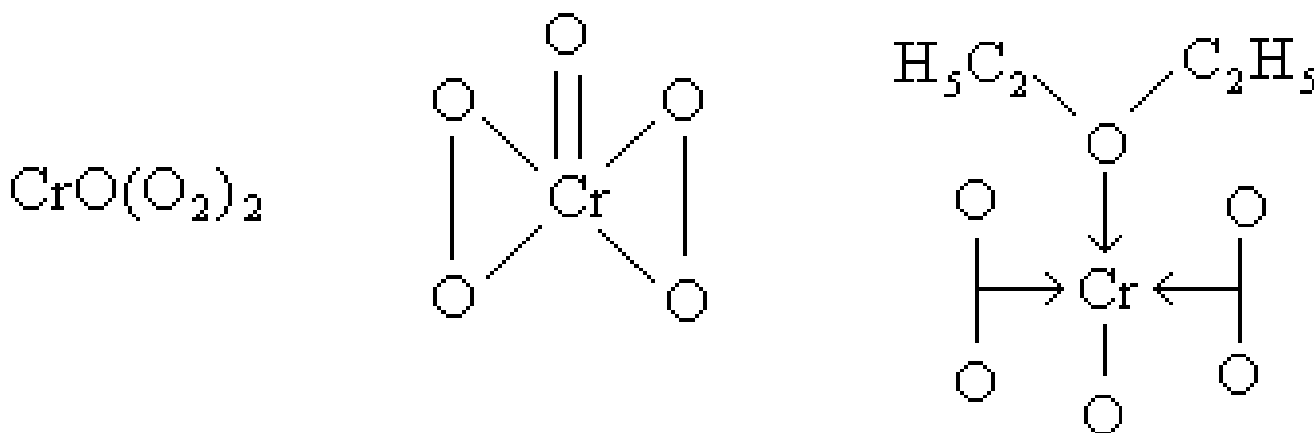
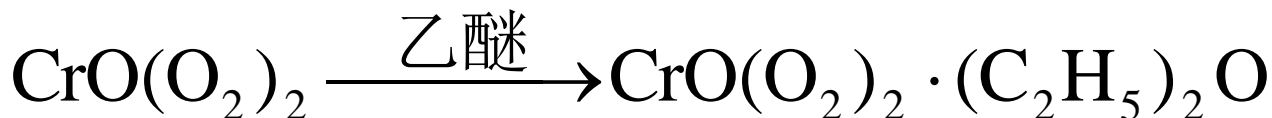
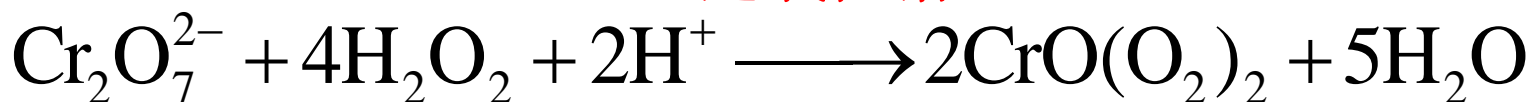
$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1.1\times 10^{-12} \quad K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=2.0\times 10^{-7}$$



K₂Cr₂O₇具有强氧化性 $E^{\ominus}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}$

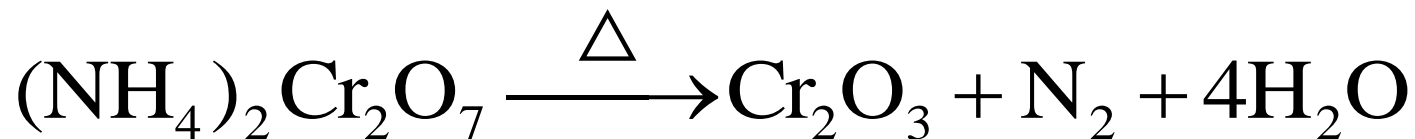


Cr(VI)的鉴定

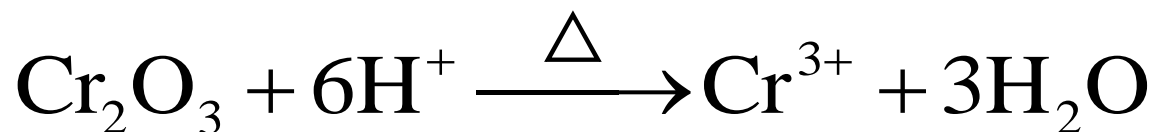


2. 铬(III)的化合物

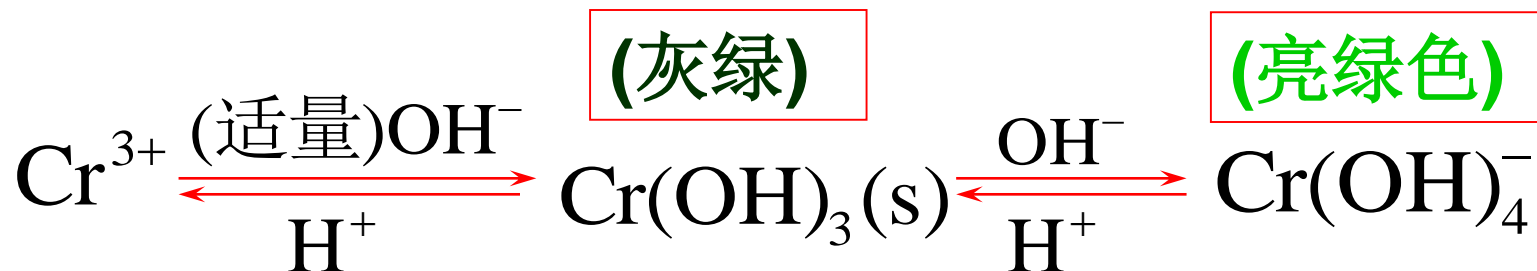
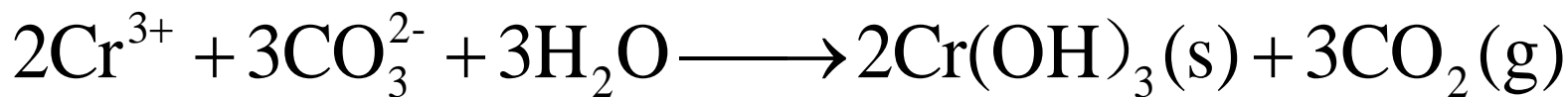
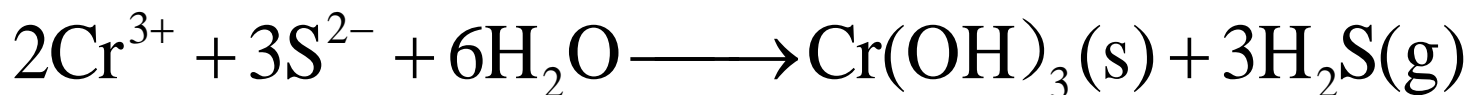
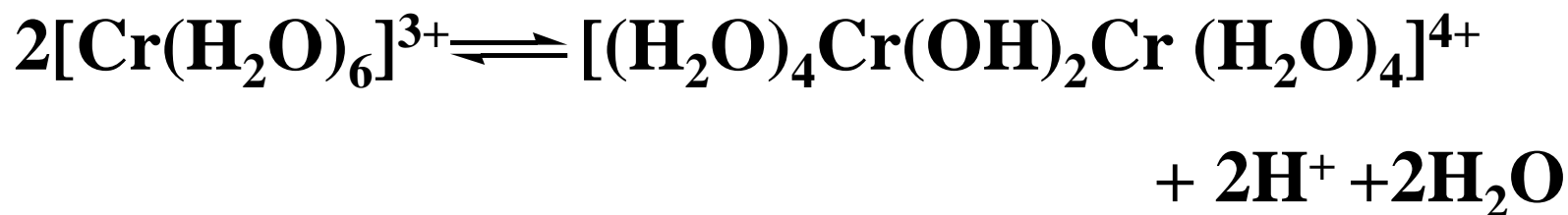
重铬酸铵受热分解可生成 Cr_2O_3



Cr_2O_3 是两性物质

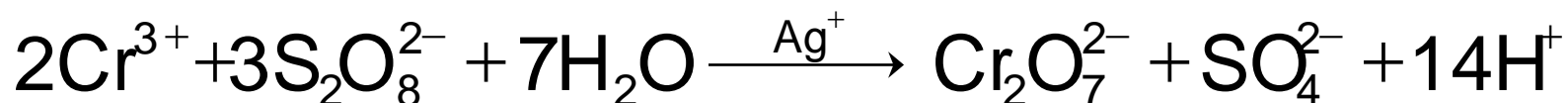


$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 按下式水解:



Cr(III)在碱性条件下易被氧化

酸性条件: $E^{\ominus}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V}$



碱性条件: $E^{\ominus}(\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}(\text{OH})_4^-) = -0.12\text{V}$



§ 18.5 锰 P344

* 18.5.1 锰的单质

18.5.2 锰的化合物

*18.5.3 锰的Gibbs函数变

-氧化值图

18.5.2 锰的化合物



KMnO₄

Mn的价电子构型： $3d^5 4s^2$

Mn的氧化值呈连续状：从-2 ~ +7。

常见氧化值：+7，+6，+4 和 +2。

常见化合物：KMnO₄，K₂MnO₄，MnO₂，
MnSO₄和MnCl₂。

除MnO₂外，余者均易溶于水，相应

含锰离子分别为：MnO₄⁻，MnO₄²⁻和Mn²⁺。

锰的重要化合物性质表

氧化态	+7	+6	+4	+2	
分子式	KMnO ₄	K ₂ MnO ₄	MnO ₂	MnSO ₄ •7H ₂ O	MnCl ₂ •4H ₂ O
颜色和状态	紫红色或近乎黑色的晶体	暗绿色晶体	黑色无定形粉末	肉红色晶体	肉红色晶体
密度/(g•cm ⁻³)	2.71	---	5.08	2.09	2.01
熔点/℃ 受热时的变化	200℃以上分解为 K ₂ MnO ₄ , MnO ₂ , O ₂	640℃~680℃分解为 Mn ₃ O ₄ 、O ₂ 和 K ₂ O	530℃分解为 Mn ₃ O ₄ 和 O ₂	无水 MnSO ₄ 为白色, 灼烧变为 Mn ₃ O ₄	87.5℃, 200℃~230℃部分分解出 HCl, 无水 MnCl ₂ 红色片状, 熔点为 650℃
溶解度 /(g/100gH ₂ O)	6.4 溶液稀释至 1:500000 时, 仍能看出颜色	224.7g•L ⁻¹ (2MKOH) 形成绿色溶液, 静止或水量较多时, 变为紫红色	不溶于水	60(10℃)	143

水溶液中锰的各种离子及其性质



氧化值

+7

+6

+3

+2

颜色

紫红色

暗绿色

红色

淡红色

d电子数

d^0

d^1

d^4

d^5

存在于溶液
中的条件

中性

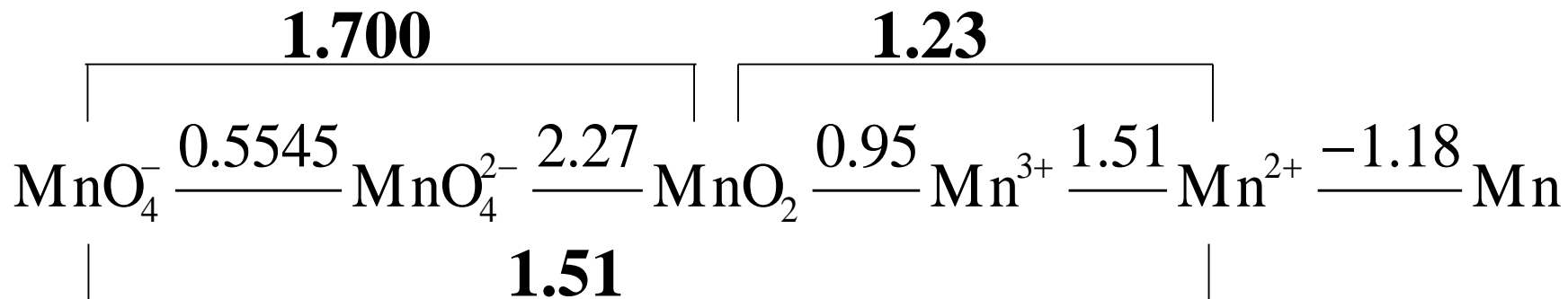
$\text{pH} > 13.5$

易歧化

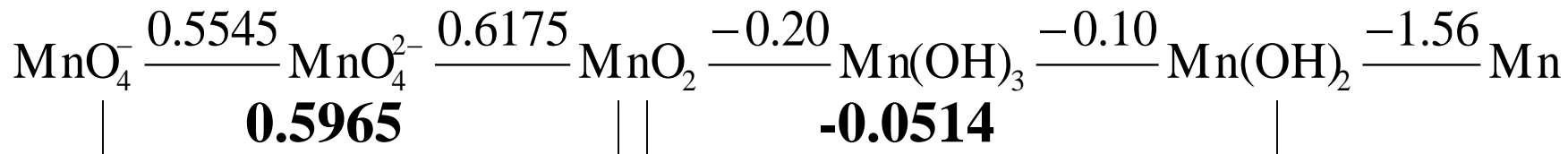
酸性

锰元素电势图:

酸性溶液 E_A^\ominus / V



碱性溶液 E_B^\ominus / V

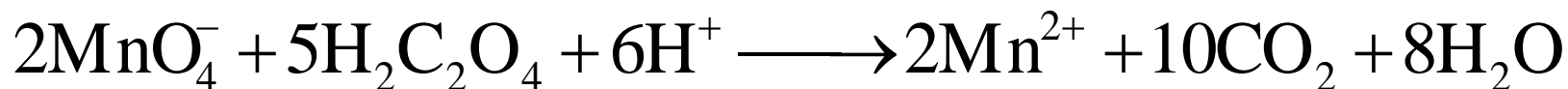
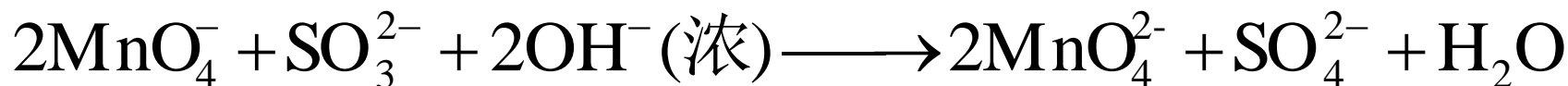
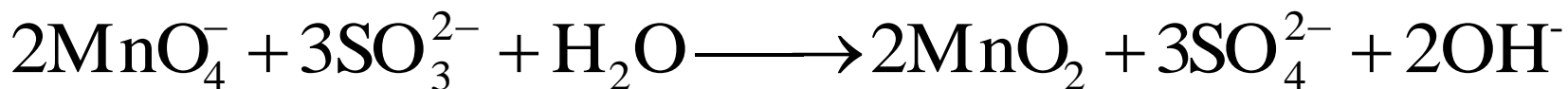
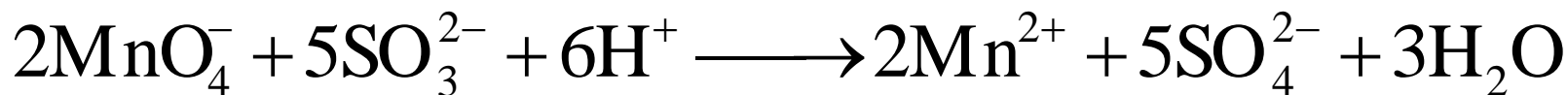


1. 锰(VII)的化合物

①强氧化性 $E_A^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$

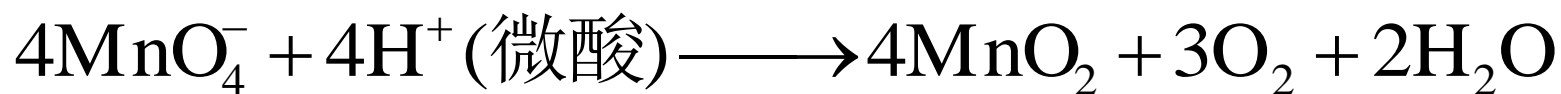
可氧化物种	SO_3^{2-}	I^-	Cl^-	H_2S	Fe^{2+}	Sn^{2+}
产物	SO_4^{2-}	I_2	Cl_2	S 或 SO_4^{2-}	Fe^{3+}	Sn^{4+}

溶液的酸度不同， MnO_4^- 被还原的产物不同：

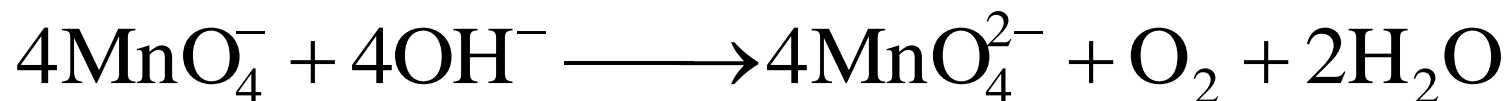


②不稳定性

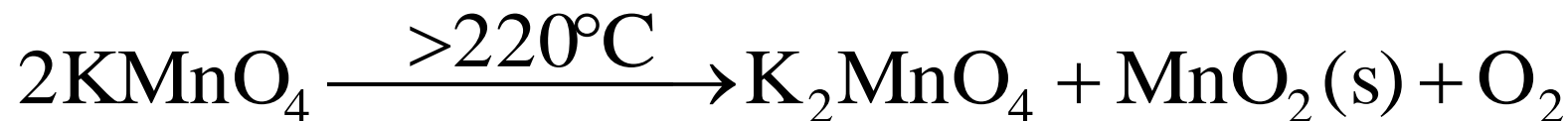
(见光)遇酸



浓碱



加热



2. 锰(VI)的化合物

K_2MnO_4 暗绿色晶体，在强碱性溶液中以 MnO_4^{2-} 形式存在。

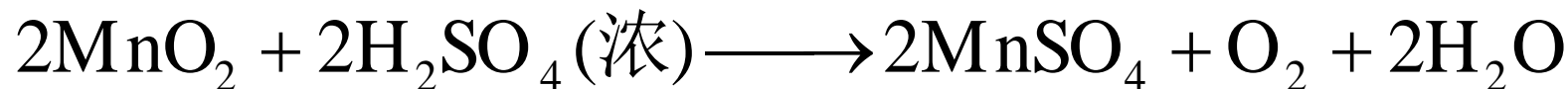
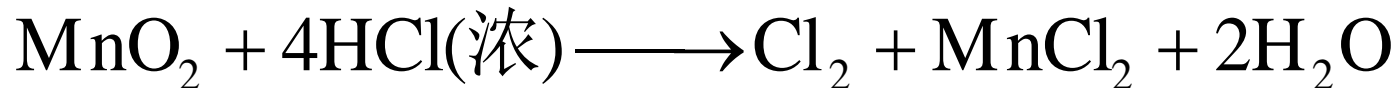
在酸性，中性溶液中歧化



锰酸钾的水溶液是不稳定的！

3. 锰(IV)的化合物: MnO_2

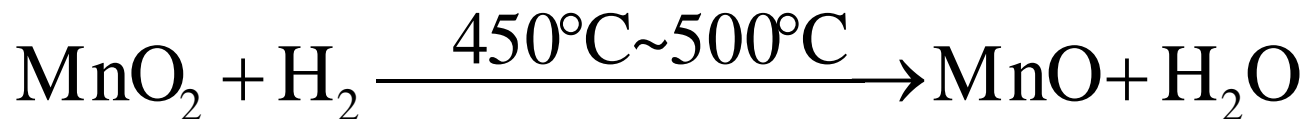
• 强氧化剂 $E_A^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.229\text{V}$



• 还原性 (碱性)



• 制取低氧化值锰化合物的原料



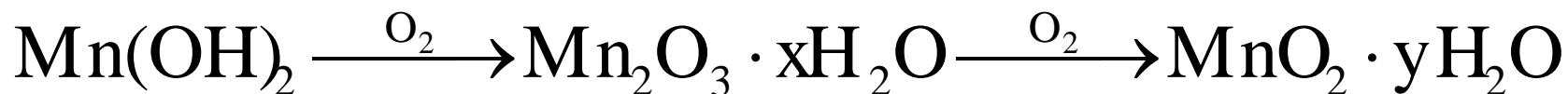
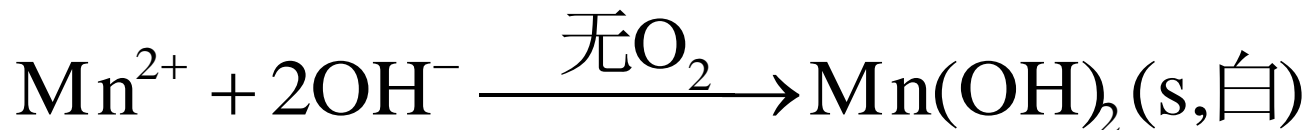
4. 锰(II)的化合物

• $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的水解

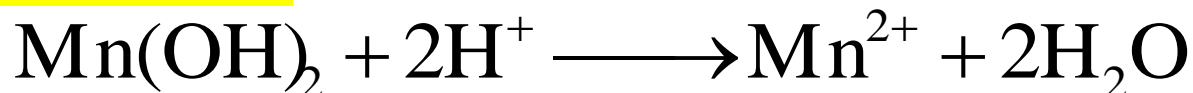


$$K^\ominus = 10^{-10.6}$$

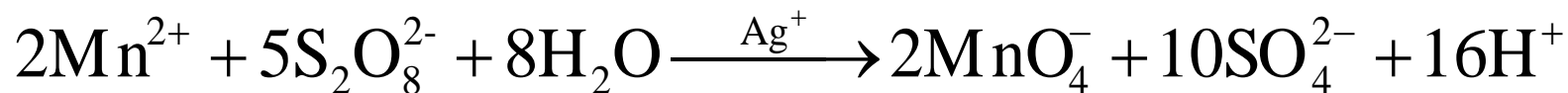
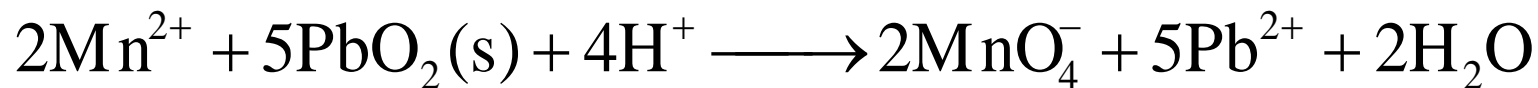
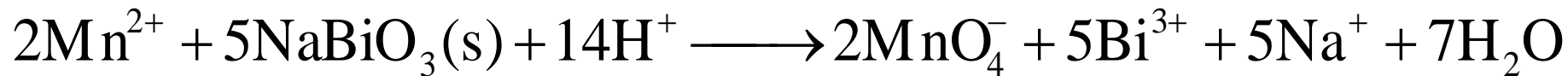
在碱性条件下:



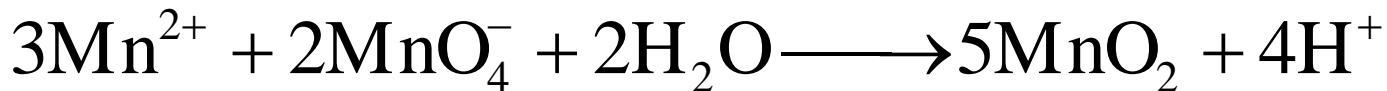
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 为碱性



• Mn^{2+} 的还原性弱



鉴定 Mn^{2+} 常用 NaBiO_3 ，介质用 HNO_3 ， Mn^{2+} 量不宜多。



课后作业

1. 分别写出溶液中下列离子的颜色：

Cr_2O_3 _____色, CrO_4^{2-} _____色,
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ _____色。

2. 高锰酸钾是_____剂，它在酸性溶液中与 H_2O_2 反应的主要产物是_____和_____，它在中性或弱碱性溶液中与 Na_2SO_3 反应的主要产物为_____和_____。

3. 在强碱性条件下， KMnO_4 溶液与 MnO_2 反应生成_____色的_____。在该产物中加入硫酸后生成_____色的_____和_____色的_____。

4. MnO_2 不能与下列溶液反应的是：（ ）

(A) 浓 HCl (B) 浓 H_2SO_4 (C) 稀 HI (D) 稀 NaOH

5. 写出高锰酸钾与亚硫酸钠溶液反应的化学反应方程式，并配平。

1. 在酸性介质中；
2. 在中性或弱碱性介质中；
3. 在强碱性介质中。

§ 19.1 铁 钴 镍

- 1 铁、钴、镍的单质
- 2 铁、钴、镍的化合物
- 3 铁、钴、镍的配合物

VIII族	Fe	Co	Ni	铁系
	Ru	Rh	Pd	} 铂系
	Os	Ir	Pt	

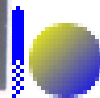
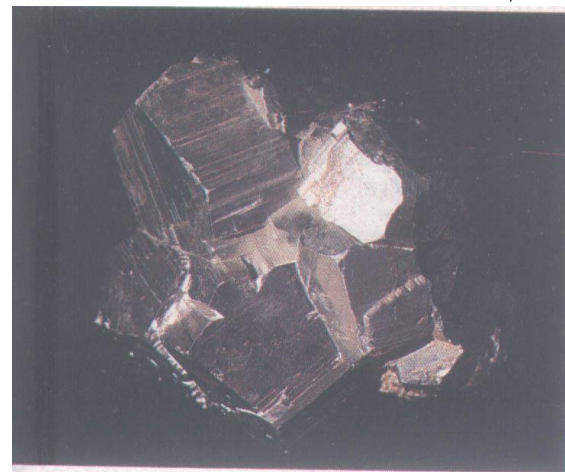
铁系元素的相关矿物:

• 赤铁矿: Fe_2O_3 ; 磁铁矿: Fe_3O_4 ;

• 菱铁矿: FeCO_3 ; 黄铁矿: FeS_2 ;

• 辉钴矿: CoAsS ;

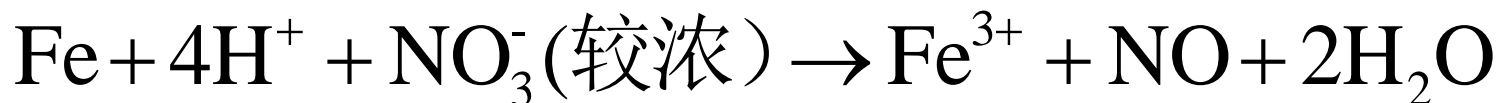
• 镍黄铁矿: $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$;



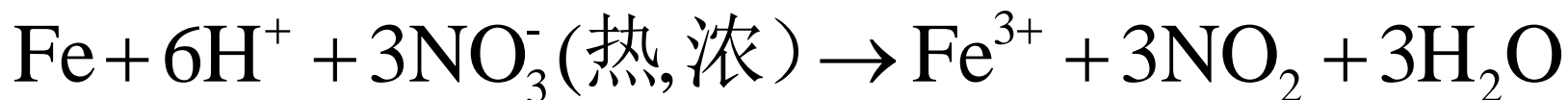
19.1.1 铁、钴、镍的单质

化学性质：中等活泼的金属

1. 与稀酸反应



2. 与浓酸的作用



冷浓 HNO_3 使Fe, Co, Ni钝化。

18.5.2 铁、钴、镍的化合物

	价电子 构型	常见 氧化值	最高氧化值 及其化合物
Fe	$3d^64s^2$	+2,+3	+6(+8) $\text{Na}_2\text{FeO}_4(\text{FeO}_4)$
Co	$3d^74s^2$	+2,+3	+5 K_3CoO_4
Ni	$3d^84s^2$	+2,+3	+4 K_2NiF_6

除Fe以外，最高氧化值都没有达到3d和4s电子数的总和。

1. 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物

(1) 铁、钴、镍的氧化物

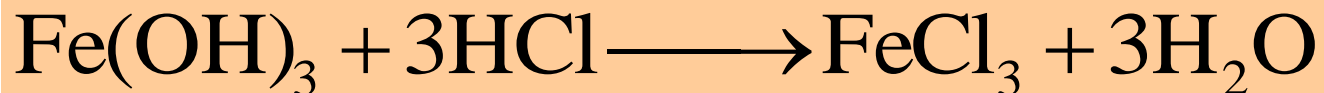
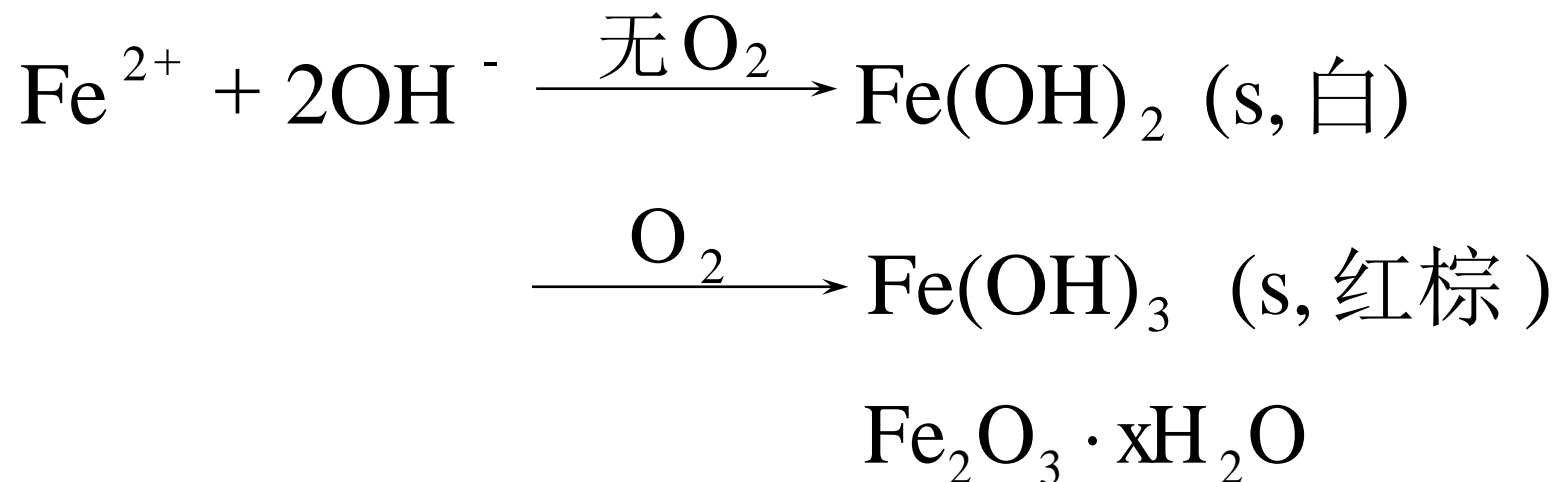
Fe_2O_3 红棕色, FeO 黑色, Fe_3O_4 黑色;

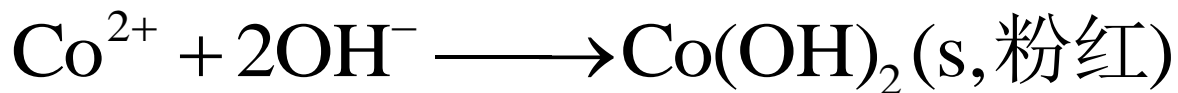
$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 暗褐色, CoO 灰绿色;

$\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 灰黑色, NiO 绿色。



(2) 铁、钴、镍的氢氧化物



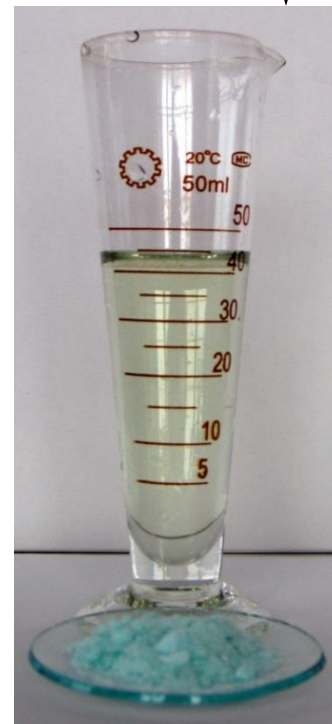
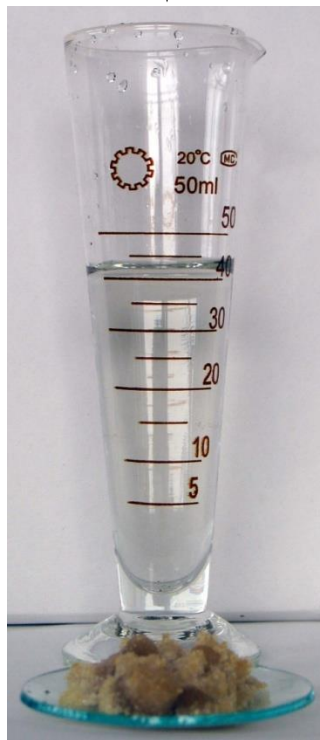


还原性: $\text{Fe}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II})$

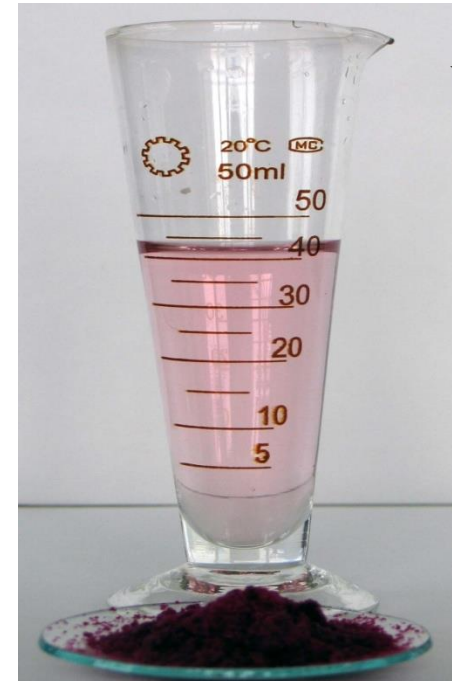
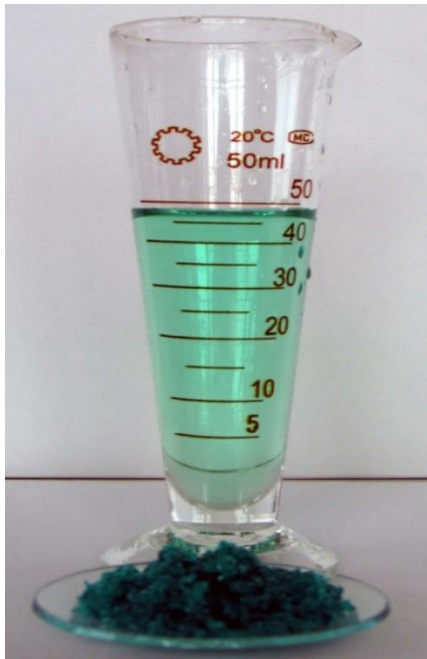
2. 铁、钴、镍的盐

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 红棕色, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色,

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 淡蓝色, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡绿

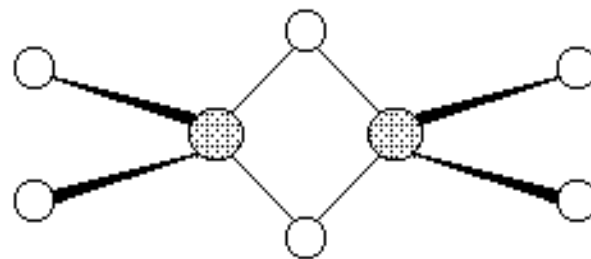


$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr盐) 淡绿色,
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉红色,
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 草绿色, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 暗绿色。
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 青绿色。

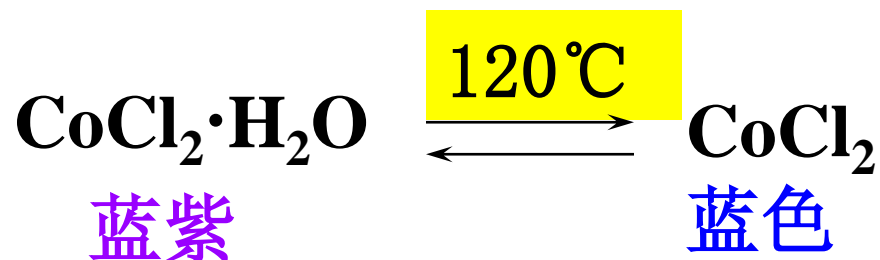
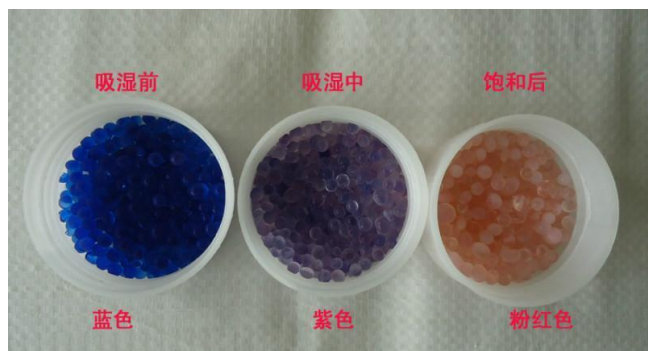
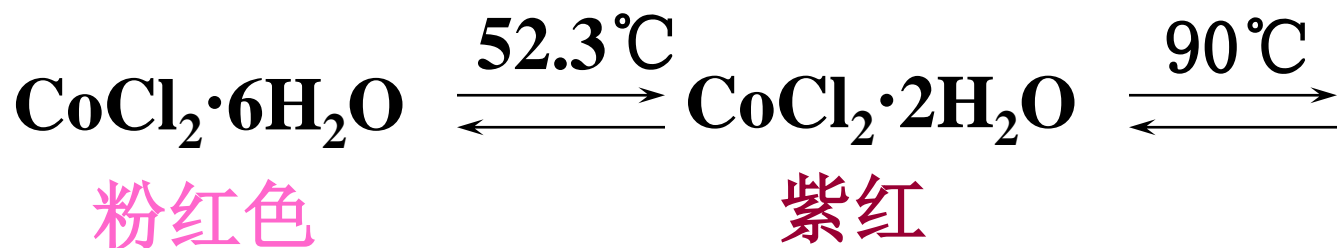


(1) FeCl_3 有明显的共价性，易潮解

蒸汽中形成双聚分子



(2) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 变色硅胶。



实验室中使用的变色硅胶中含有少量的_____，
烘干后的硅胶呈_____色，这实际上呈现的是_____的
颜色。

吸水后的硅胶呈现_____色，这是_____的颜色。
若于烘箱中将吸水硅胶转变为无水硅胶，烘干温度____℃
左右。

什么是变色硅胶？并说明其循环利用方法及显色原理。

实验室中常用的变色硅胶是在硅胶中加入了少量的 CoCl_2 ，此物质为蓝色，当硅胶在使用过程中吸收的水分到了一定程度时， CoCl_2 中 Co^{2+} 形成不同配位数的配离子，最终形成粉红色的 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。

当硅胶干燥剂失去了作用时，可加热使配离子脱水，恢复为 CoCl_2 表现出的蓝色，因此可以通过加热来循环利用变色硅胶。

(3) 水溶液中水解 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 易水解



淡绿

$$K^{\ominus} = 10^{-9.5}$$



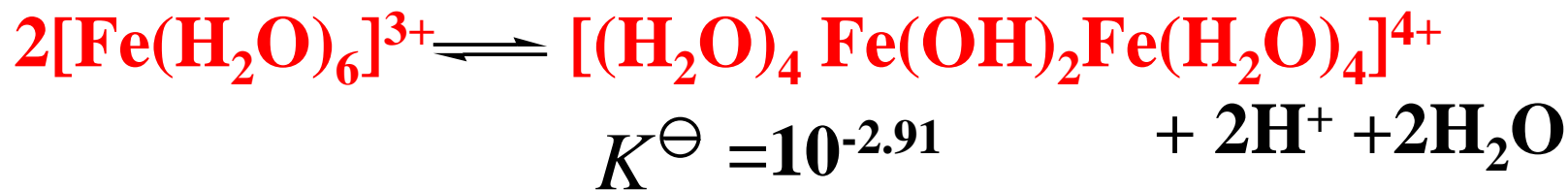
淡紫

$$K^{\ominus} = 10^{-3.05}$$

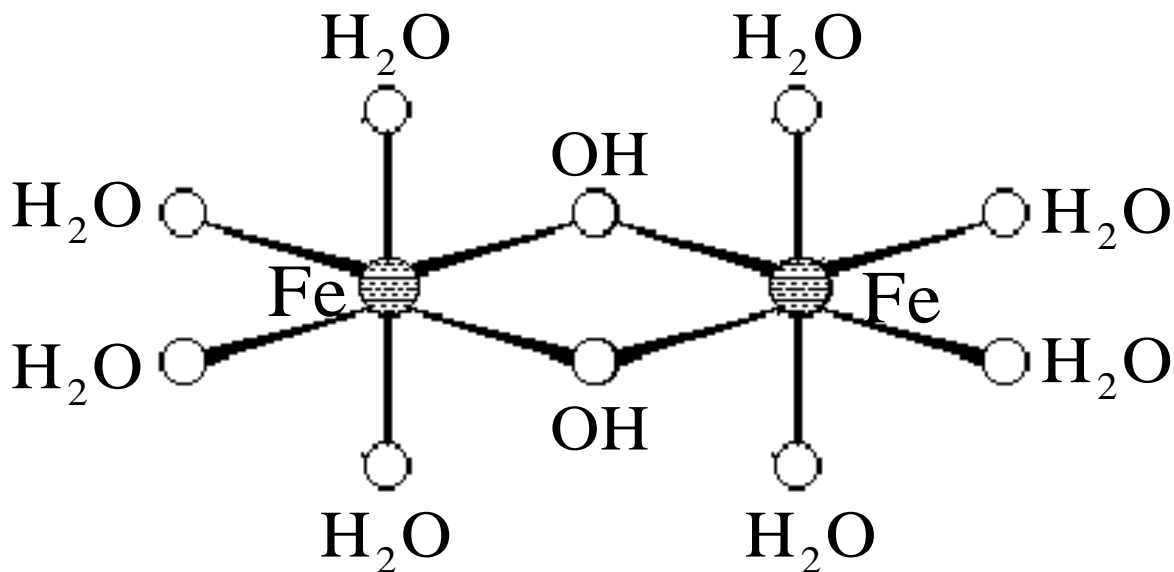


$$K^{\ominus} = 10^{-3.26}$$

水合铁离子双聚体



结构:



Fe^{3+} 水解最终产物: $\text{Fe}(\text{OH})_3$



粉红色

$$K^{\ominus} = 10^{-12.20}$$



绿色

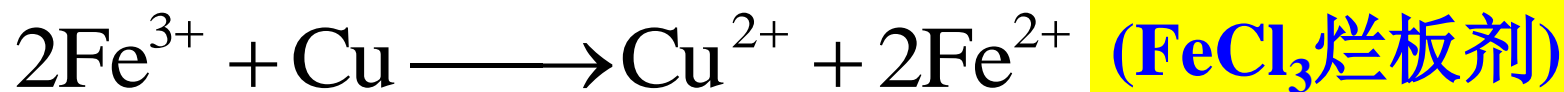
$$K^{\ominus} = 10^{-10.64}$$

分别写出溶液中下列离子的颜色：

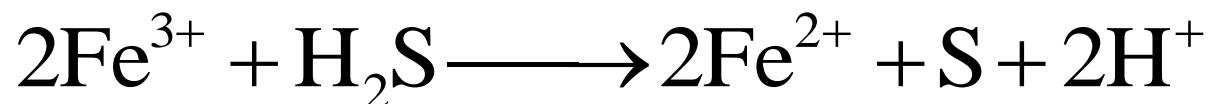
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ _____ 色， CrO_4^{2-} _____ 色，

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ _____ 色。

(4) 在酸性溶液中， Fe^{3+} 为中等强度氧化剂

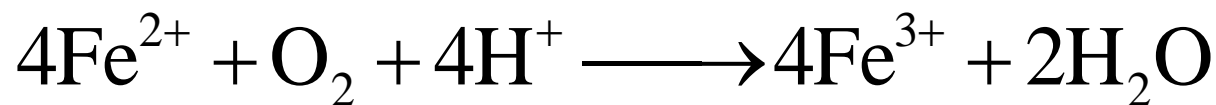


蚀刻印刷电路上的铜

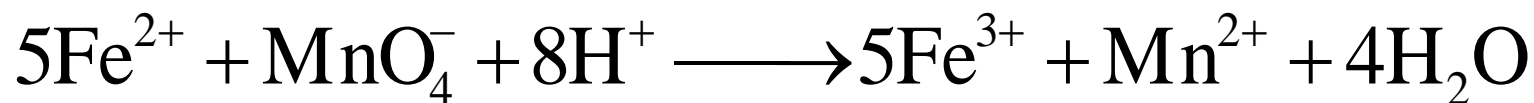
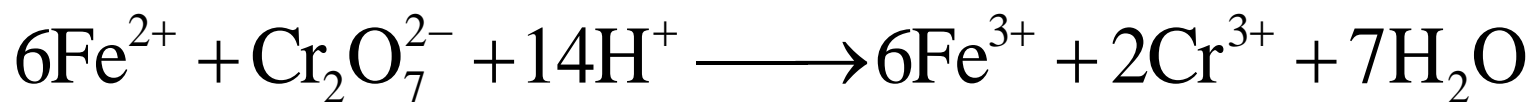


红

(5) Fe^{2+} 具有还原性:



保存 Fe^{2+} 溶液应加入Fe



18.5.3 铁、钴、镍的配合物

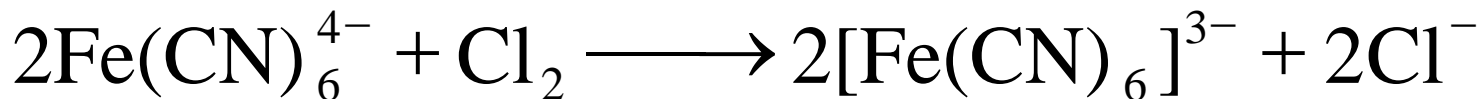
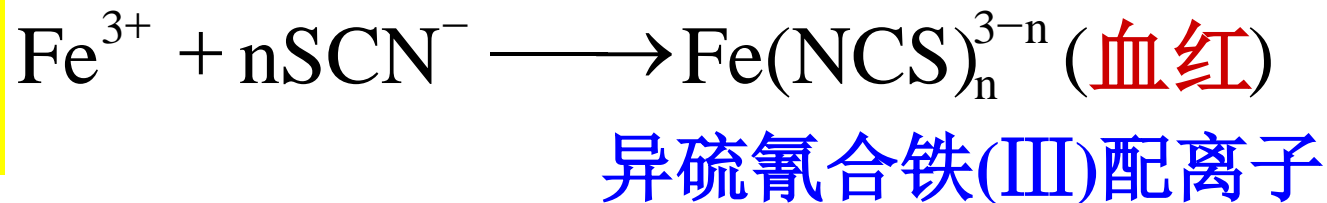
1. 铁的配合物

高自旋: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

低自旋: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

鉴定 Fe^{3+}
的反应



$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 黄血盐，黄色；

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 赤血盐，晶体为红色。



该反应用于**Fe³⁺的鉴定**(酸性条件)。**Prussian's蓝**
普鲁士蓝



该反应用于**Fe²⁺的鉴定**(酸性条件)。**Turnbull's蓝**
腾氏蓝

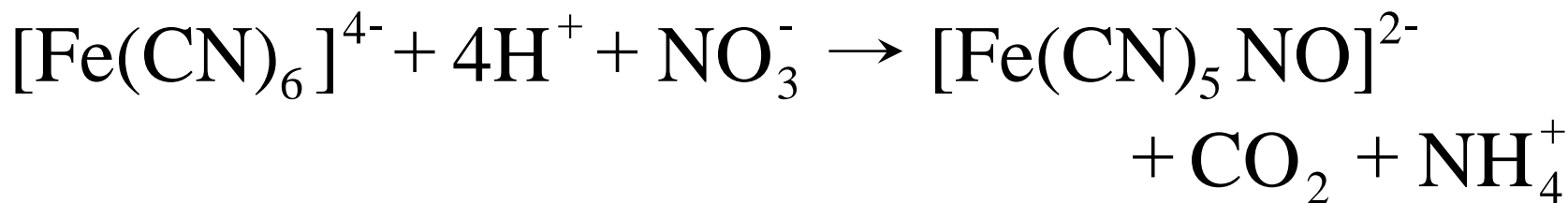
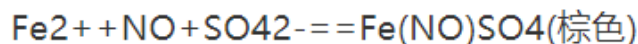
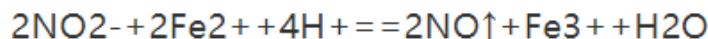
Prussian's蓝， Turnbull's蓝组成均为：



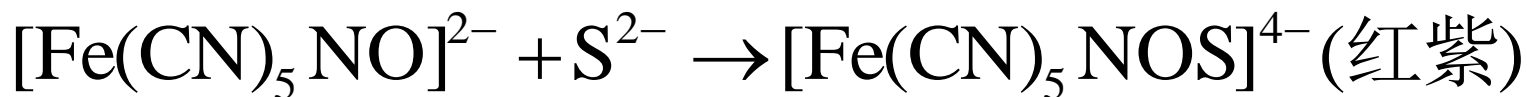


用于 NO_3^- 鉴定：“棕色环”，**棕色**

亦用于 NO_2^- 鉴定：棕色物质。



$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **五氰亚硝酰合铁(II)酸钠**



用于鉴定 S^{2-}

Fe(III) 的配合物比Fe(II)的配合物稳定，相应电对的标准电极电势低于 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。

	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$
	深红色	蓝色
$\lg K_f^\ominus$	21.3	14.10
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\lg K_f^\ominus$	45.623	52.613

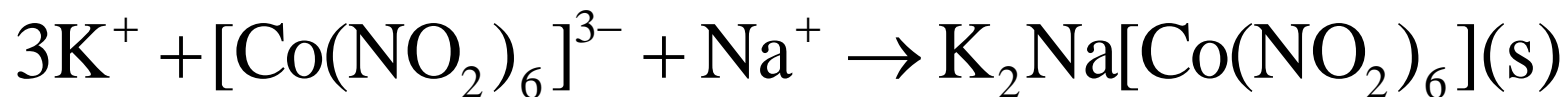
2. 钴的配合物

Co(III)的配合物大多是低自旋的([CoF₆]³⁻除外),

例如: [Co(NH₃)₆]³⁺, [Co(CN)₆]³⁻, [Co(NO₂)₆]³⁻

在溶液中或固态时十分稳定。

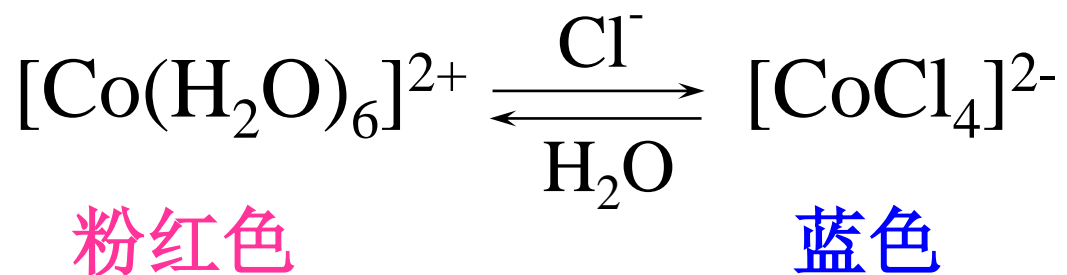
鉴定K⁺ :



黄色

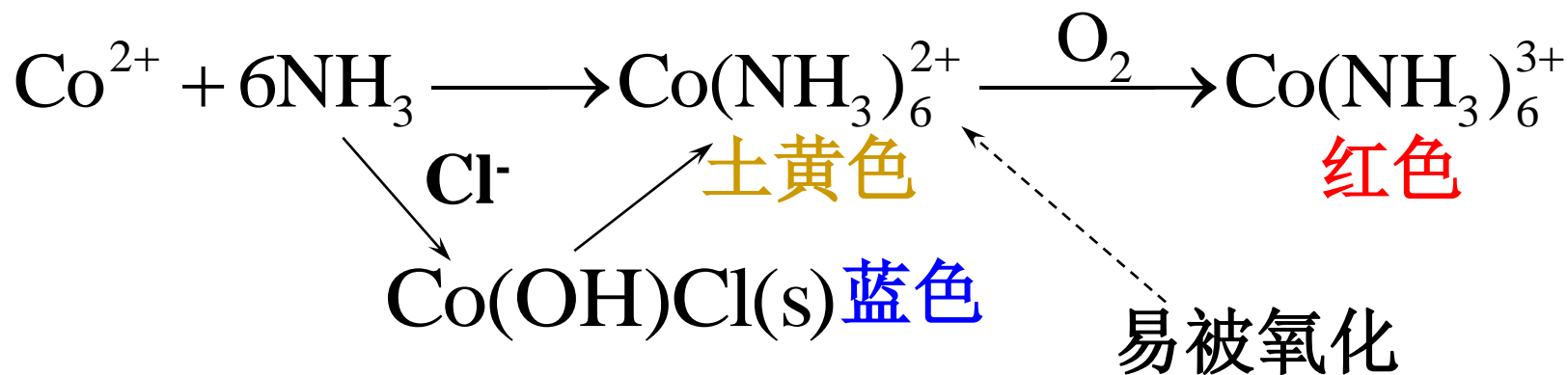
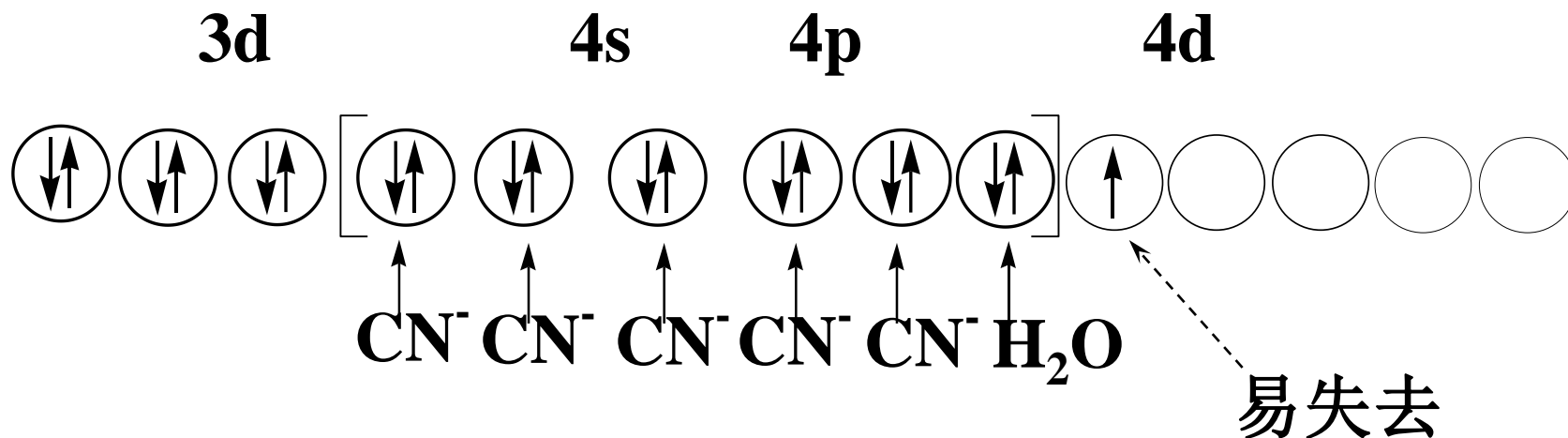
六亚硝酸根合钴(III)酸钠钾

Co(II)的配合物分为两类，一类是粉红色的八面体配合物，另一类是蓝色的四面体配合物。



Co(II)的八面体配合物大多是高自旋的，低自旋的配合物是少见的。

Co(II)的配合物具有强还原性



Co(II)的配合物在水溶液中稳定性较差



四异硫氰合钴(II)配离子

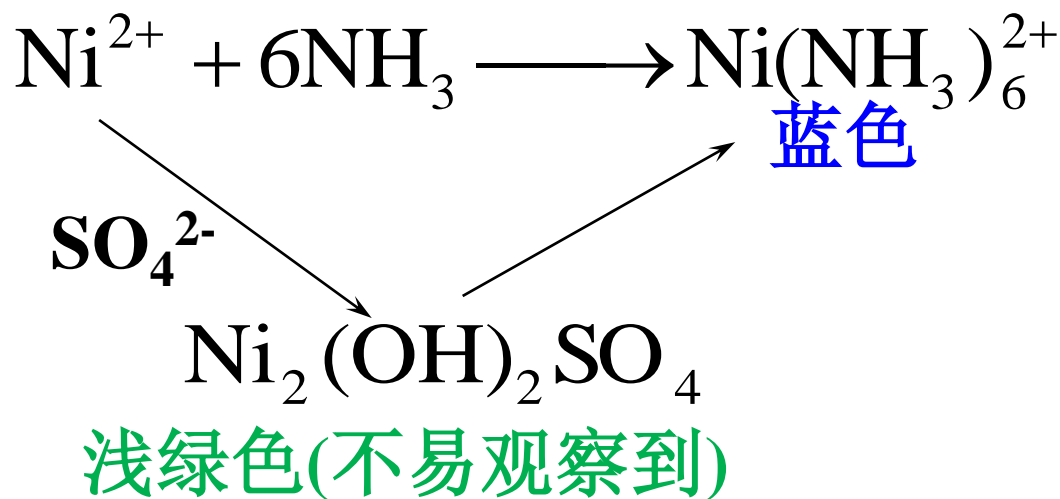
鉴定Co²⁺的反应

实验中用固体KSCN或NH₄SCN

3. 镍的配合物

八面体构型配合物，如 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，采用 sp^3d^2 杂化轨道成键。

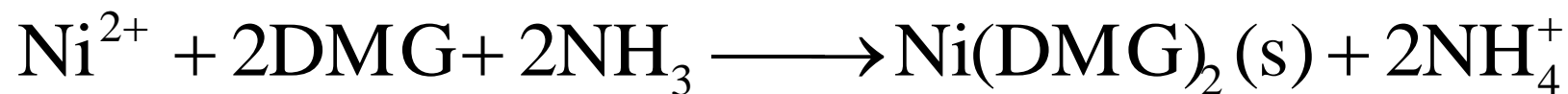
平面正方形配合物，如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，二丁二肟合镍(II)采用 dsp^2 杂化轨道成键。



水合硝酸镍
及其溶液

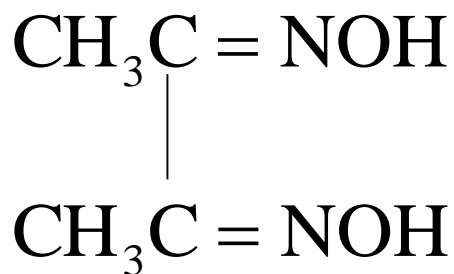


•Ni离子的鉴定



丁二肟

鲜红色



$\text{Ni}(\text{DMG})_2$:

