

第十九章 d区元素(二)

§ 19.4 铜族元素

§ 19.5 锌族元素

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 Zn^{2+} 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(I B): 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 (Cu_2S)

孔雀石 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)

Ag: 辉银矿 (Ag_2S)

Au: 碲金矿 (AuTe_2)

1. 物理性质

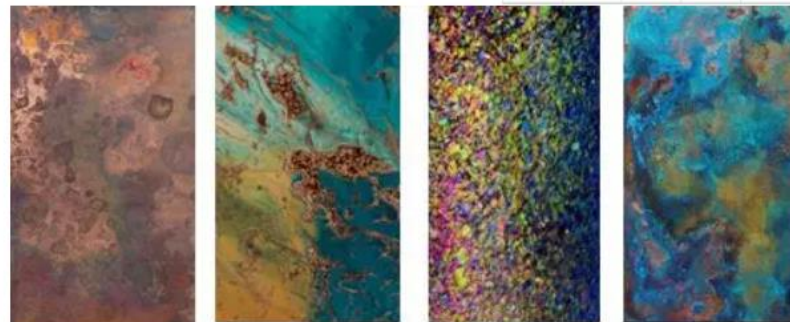
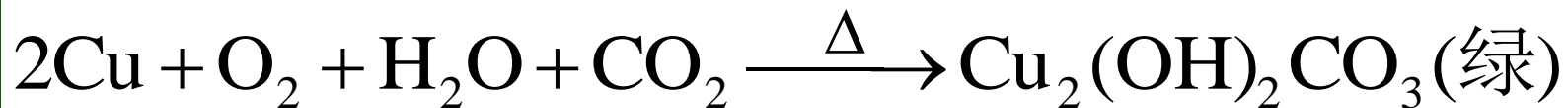
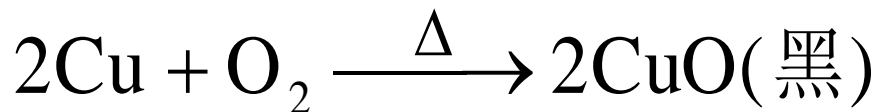
- 特征颜色：Cu(紫红)，Ag(白)，Au(黄)
- 熔点、沸点较其它过渡金属低
- 导电性、导热性好，且 $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Au}$
- 延展性好



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。

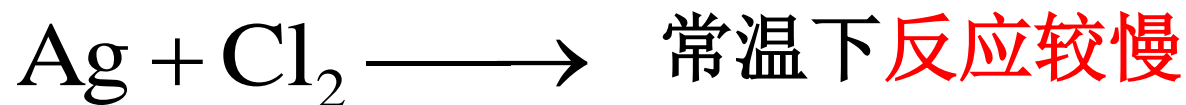
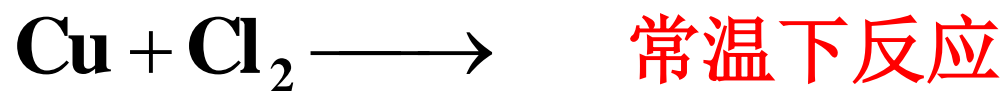


(纯铜氧化过程颜色变化↑)



碱式碳酸铜

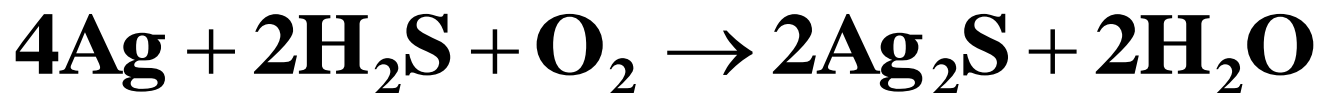
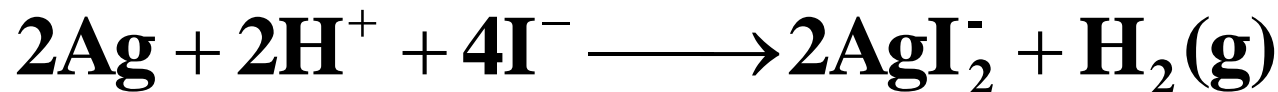
(2) 与X₂作用



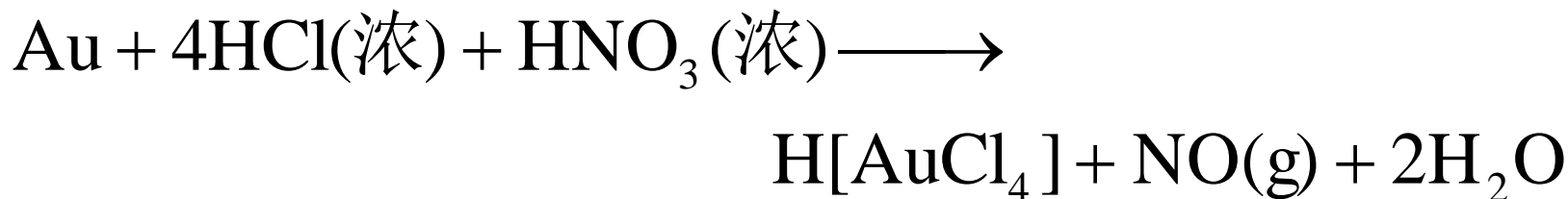
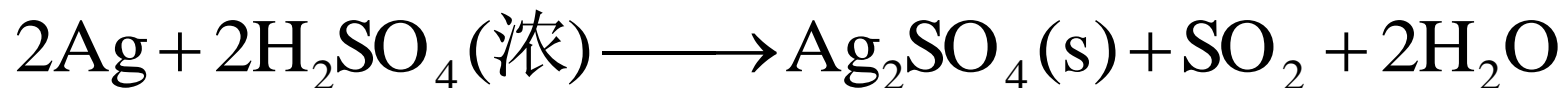
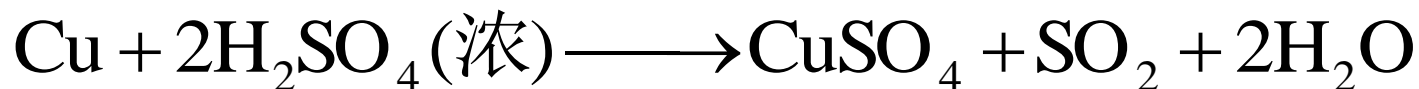
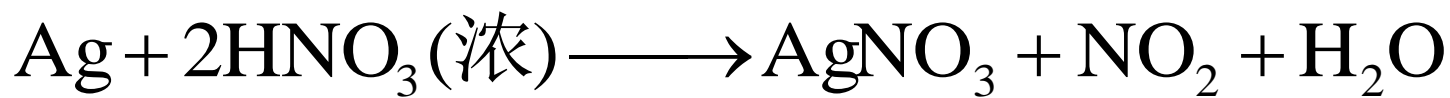
活泼性: $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$

(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;



- 与氧化性酸作用



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 d^{10} ，不发生d-d跃迁。

Cu(II)的化合物呈现颜色， Cu^{2+} 价电子构型为 d^9 ，发生d-d跃迁。

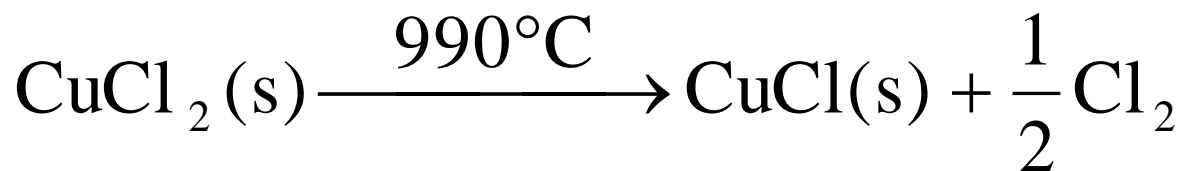
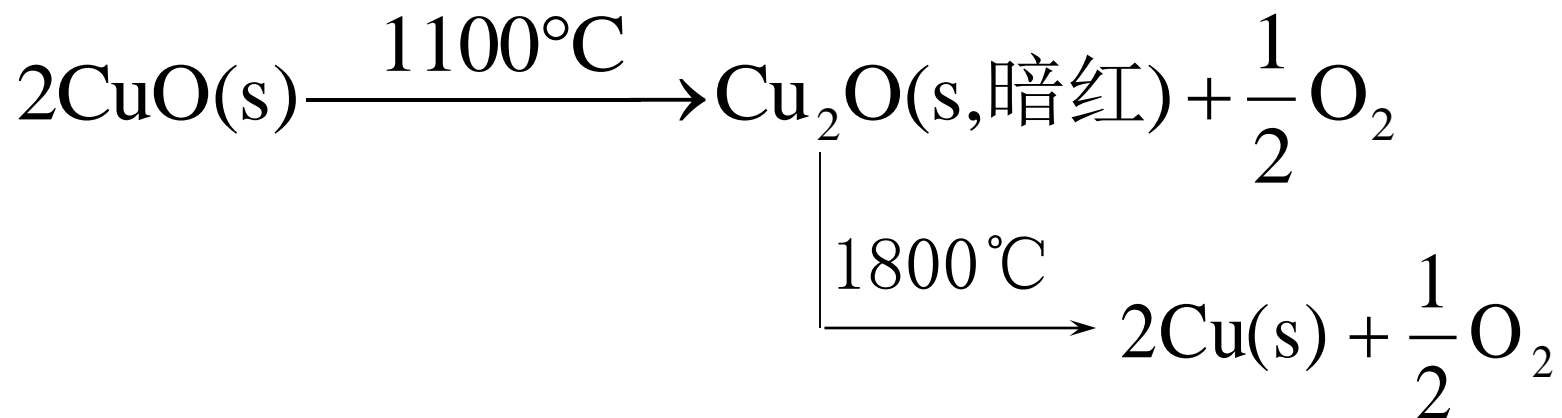
Cu(III)的化合物： K_3CuF_6 (淡绿色)，具有强氧化性。

(1) 铜(I)的化合物

- **Cu^+ 在溶液中不稳定:**



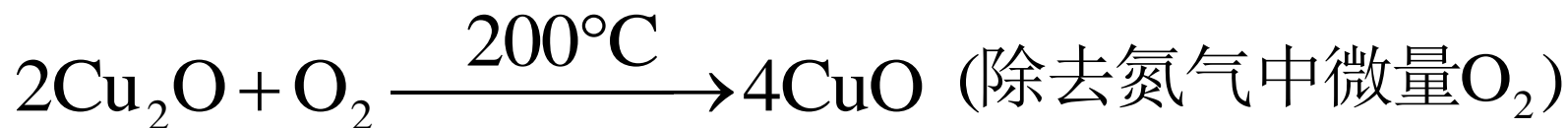
- 固态Cu(I)化合物比Cu(II)化合物稳定性高



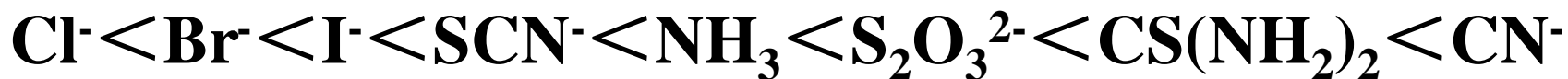
• **Cu(I)化合物难溶于水，溶解度相对大小：**



• **Cu(I)化合物与氧作用：**

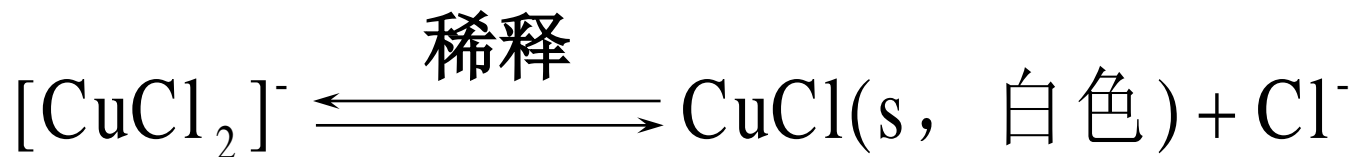


• **Cu⁺为软酸，与下列配位体形成配合物，稳定性大小顺序：**



• **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。

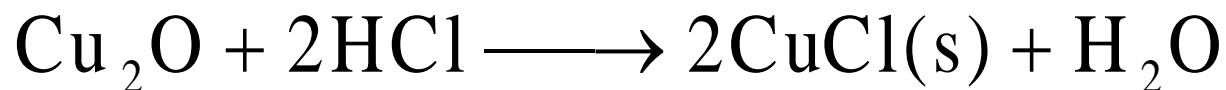
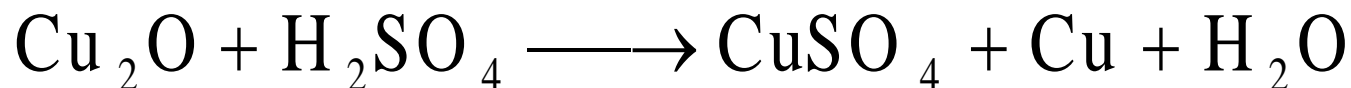
• **Cu(I)**配合物不易发生歧化反应



• **Cu(I)**的沉淀物不易歧化

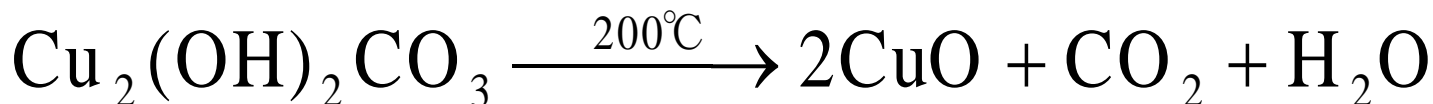


水溶液: $E^{\ominus}(\text{右}) > E^{\ominus}(\text{左})$, **Cu⁺歧化**。

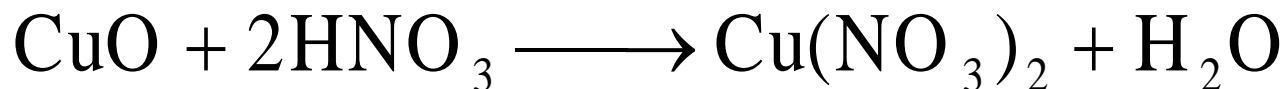


(2) 铜(II)的化合物

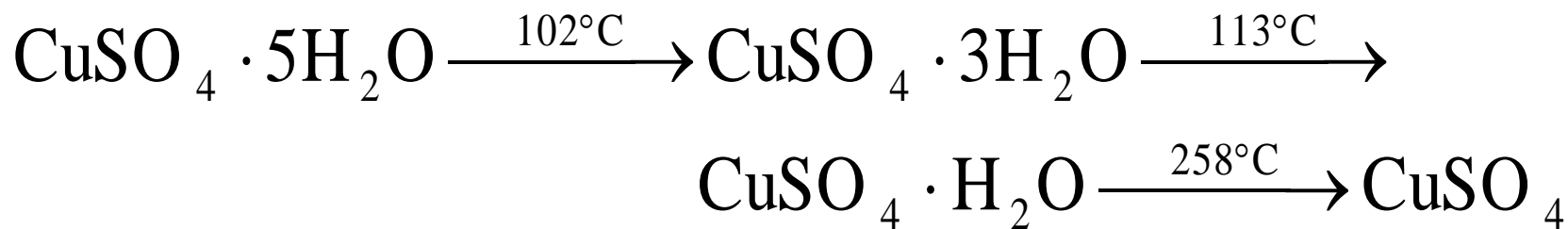
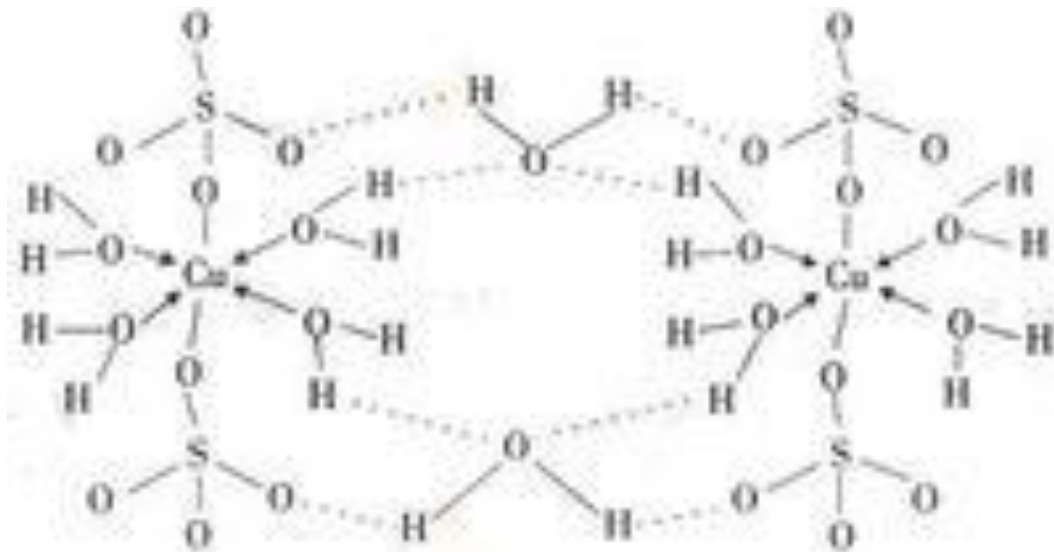
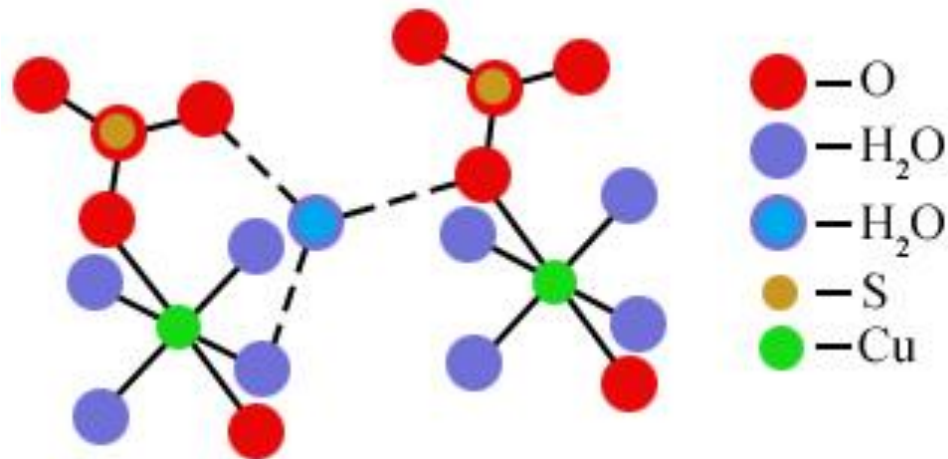
CuO的制备与性质



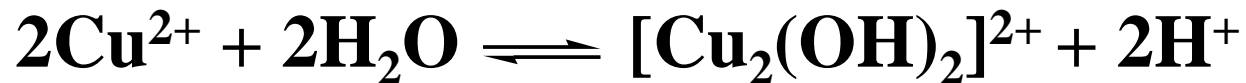
CuO与H₂SO₄, HNO₃或 HCl作用



• $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的
结构与性质

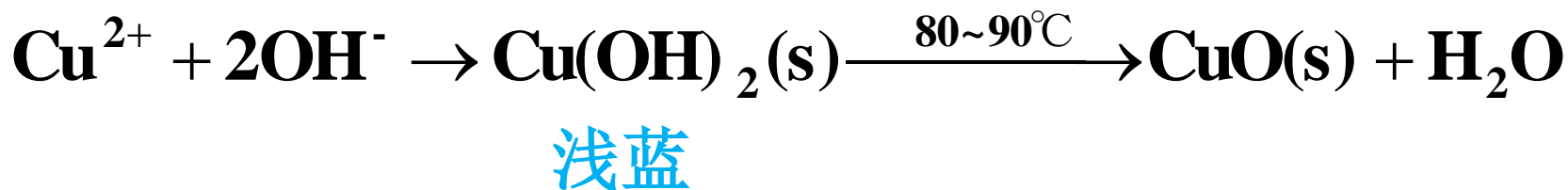


- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的水解

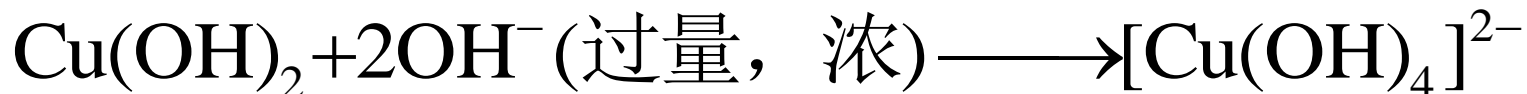


$$K^{\ominus} = 10^{-10.6}$$

- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的性质

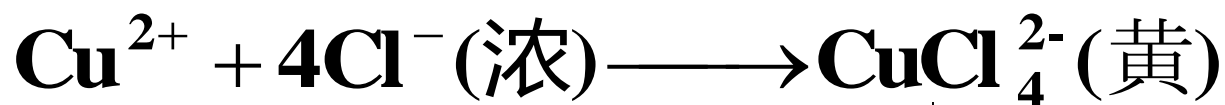
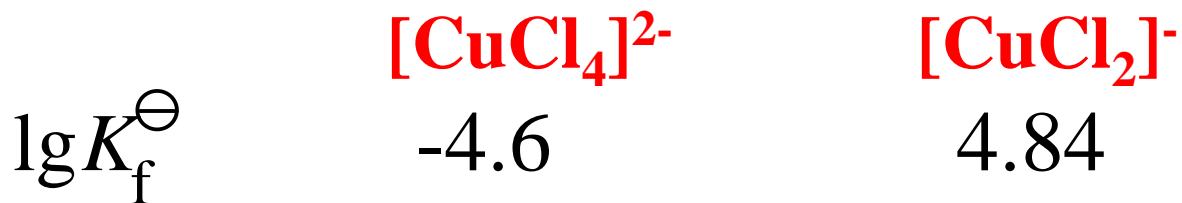


- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 两性氢氧化物

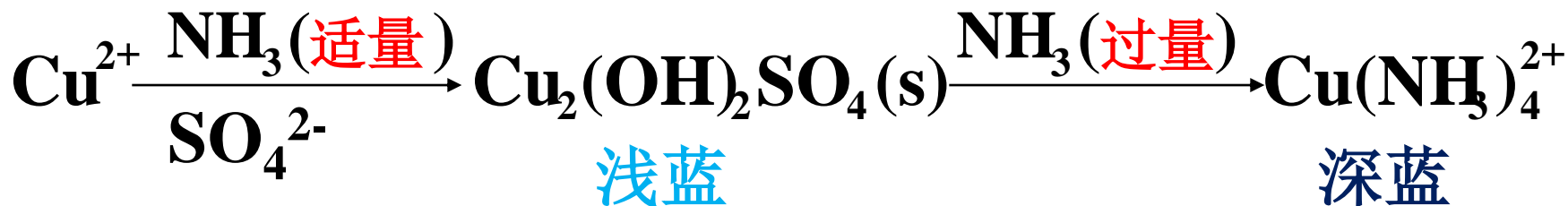


- **Cu(II)的配合物：多为4配位**

Cu(II)配合物不如Cu(I)配合物稳定。

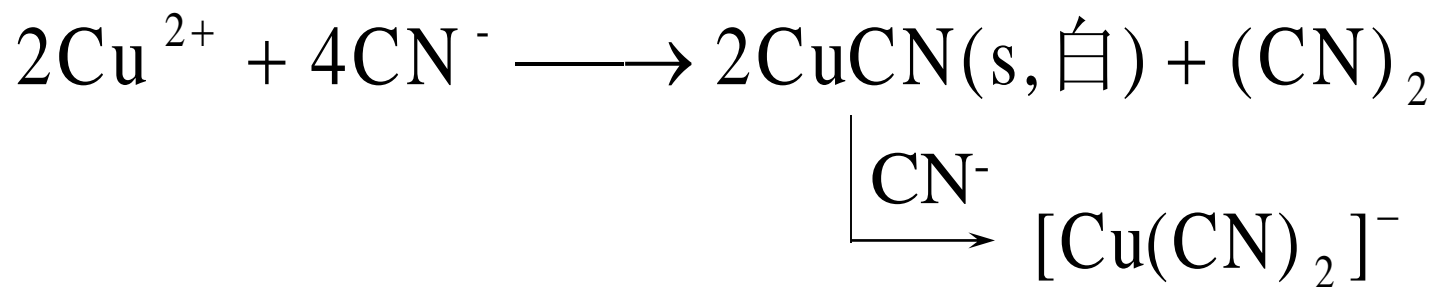
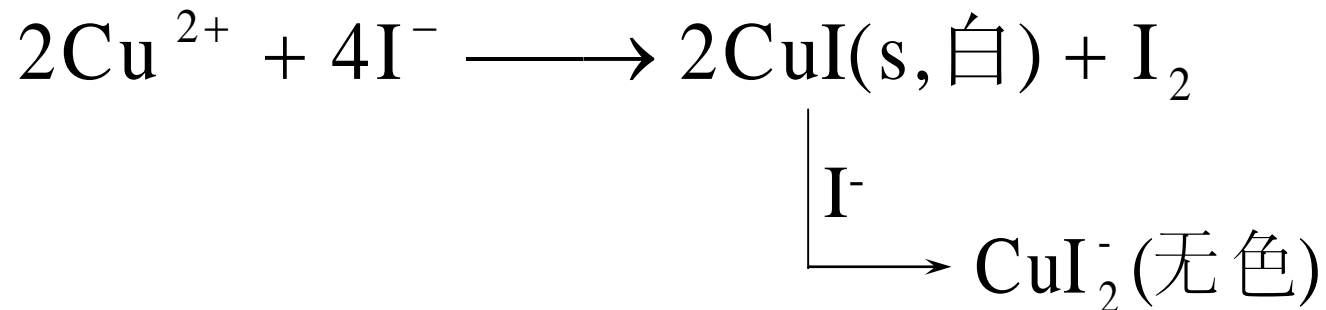


黄 \longrightarrow 绿 \longrightarrow 蓝



Cu²⁺的鉴定

•Cu(II)的氧化性



2. 银和金的化合物

氧化值+1: Ag_2O , AgNO_3 , Ag_2SO_4 。

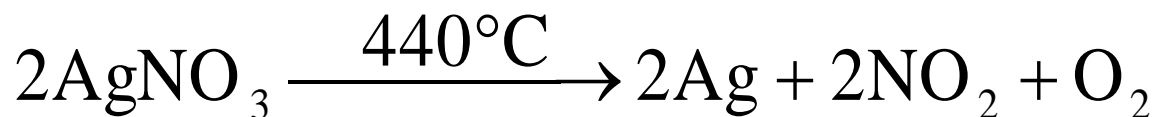
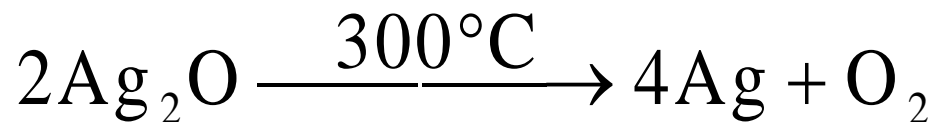
氧化值+2: AgO , AgF_2 。

氧化值+3: Ag_2O_3 。

强氧化性

(1) 银(I)化合物的特点:

- 热稳定性差



- 难溶于水的居多

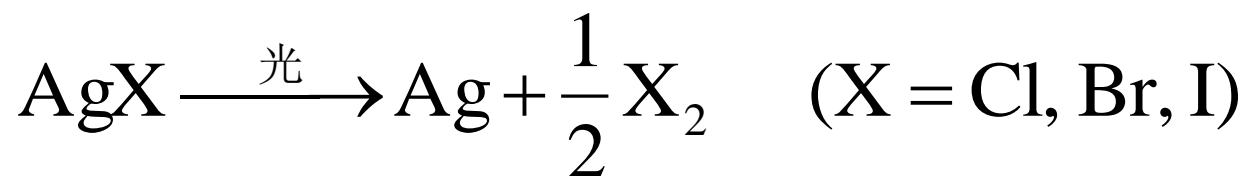
易溶于水: AgClO_4 , AgF , AgNO_3 , AgBF_4 ,

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。

AgCl	AgBr	AgI	Ag₂O	Ag₂CrO₄	Ag₂S
白	浅黄	黄	褐	砖红	黑

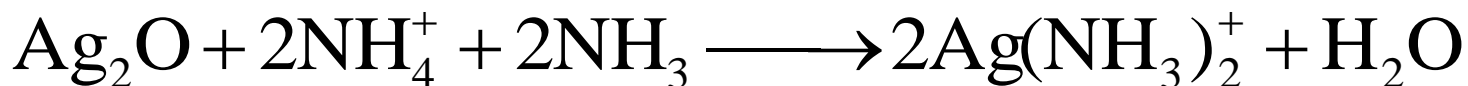
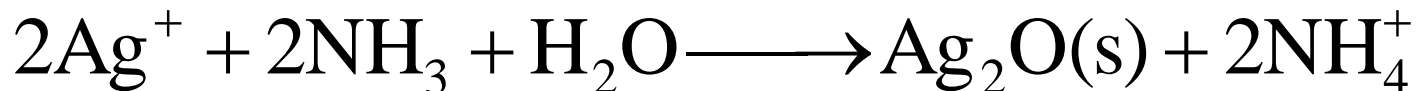
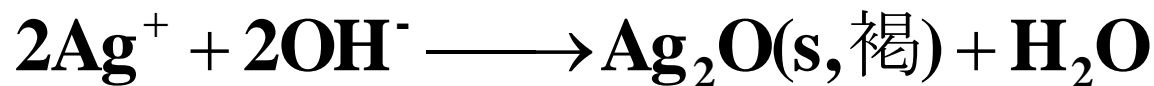
- 对光敏感



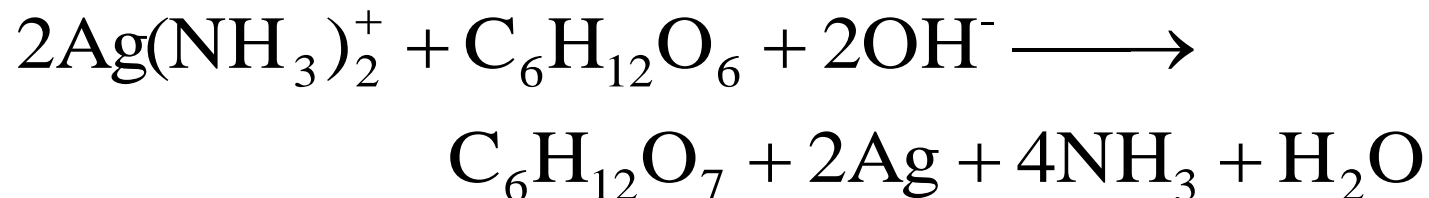
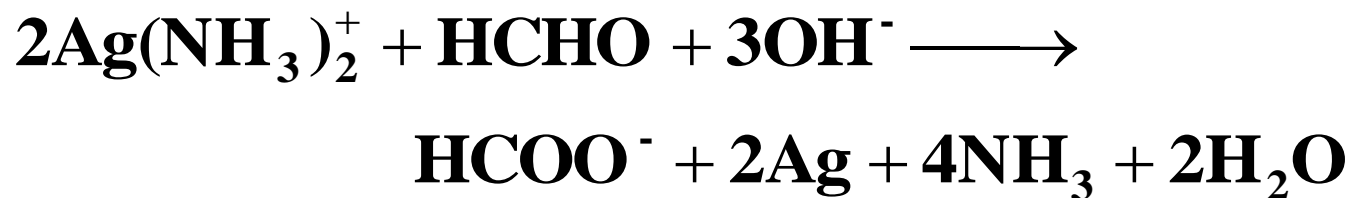
AgI——人工增雨，

AgBr 用于照相底片，印相纸。

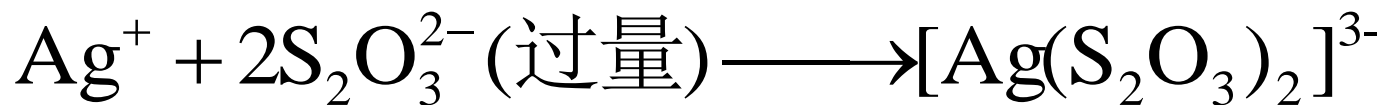
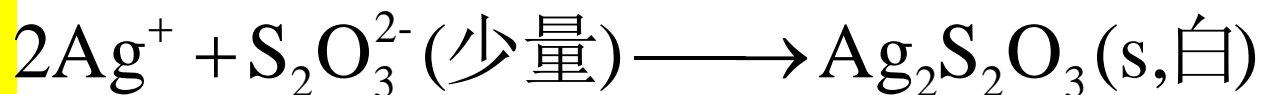
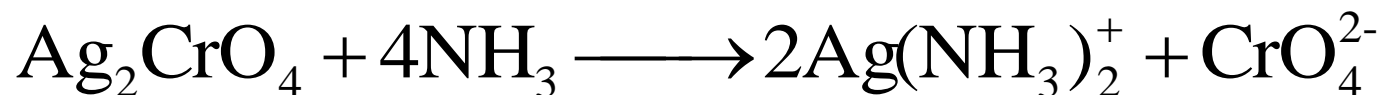
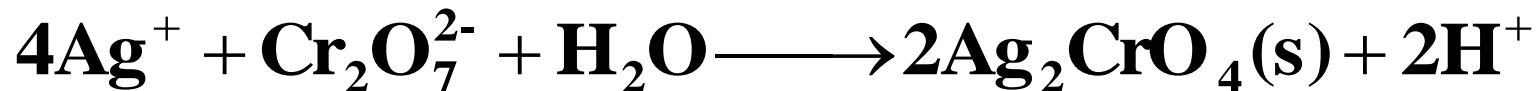
(2) Ag (I)离子的反应



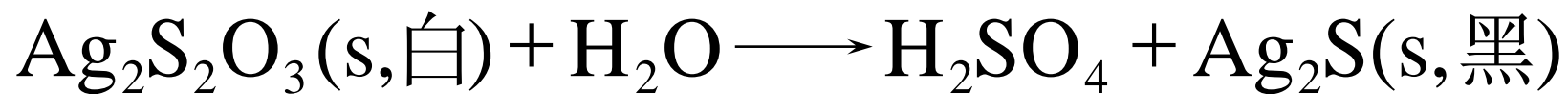
银镜反应:



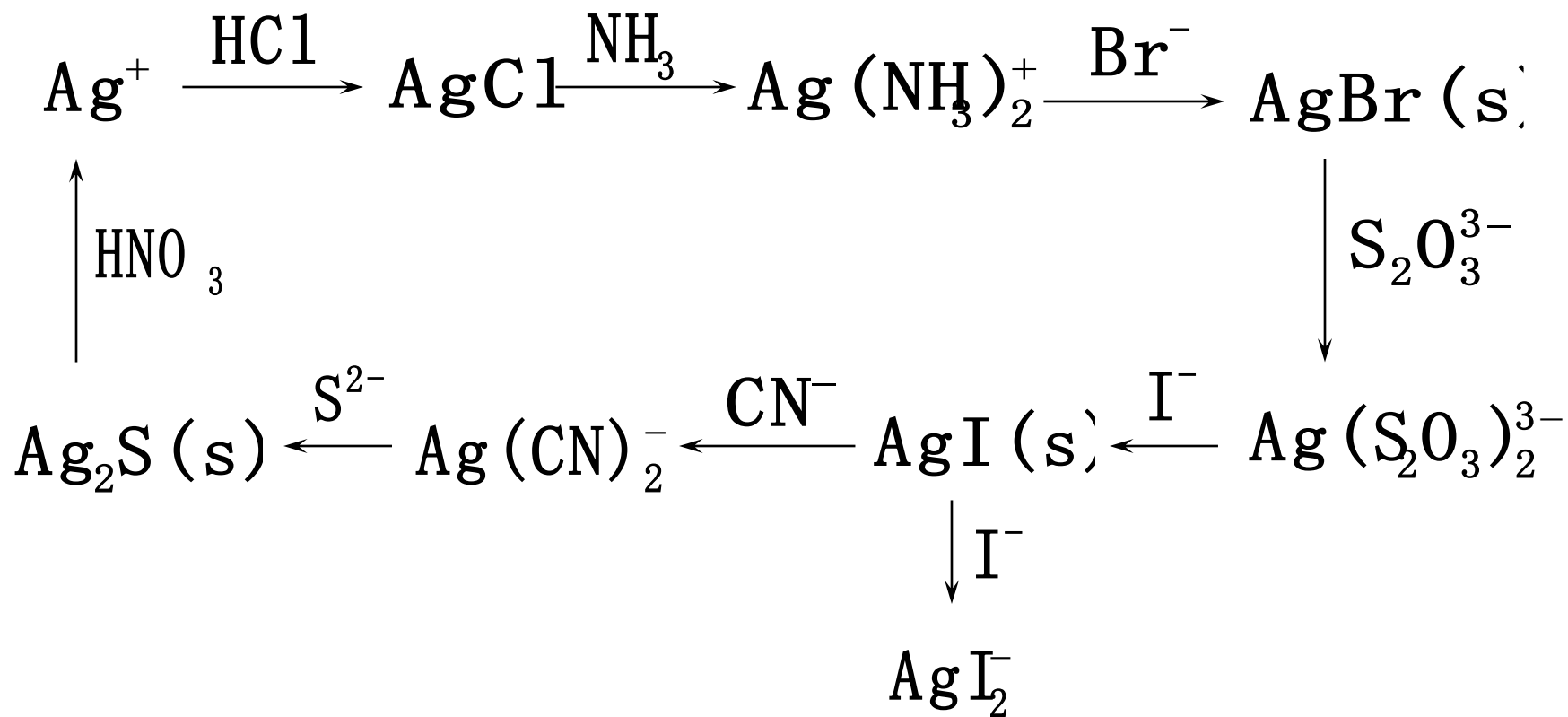
银离子的分离:



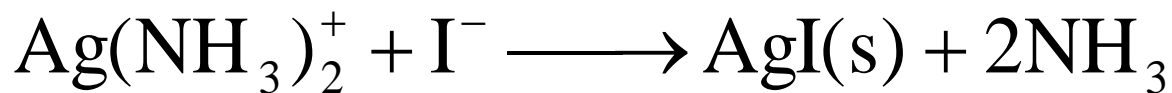
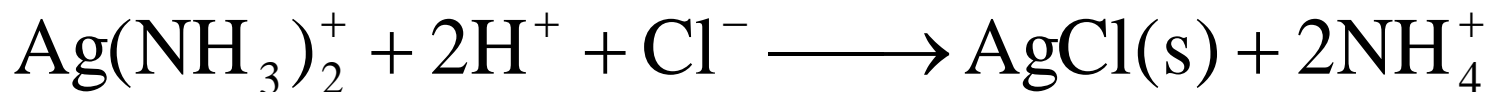
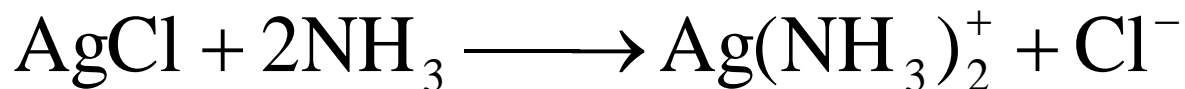
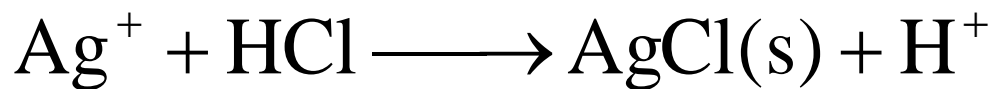
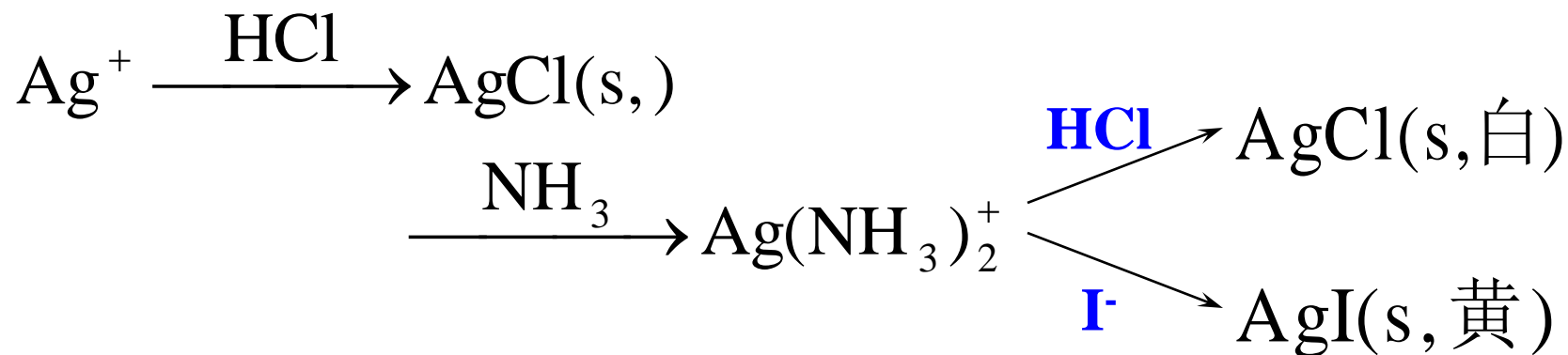
鉴定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:



(3) Ag^+ 的常见反应序列



(4) Ag^+ 的鉴定



§ 19.5 锌族元素

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(II B): Zn, Cd, Hg

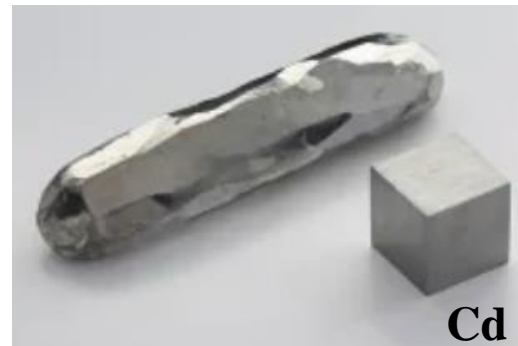
价电子构型: $(n-1)d^{10}ns^2$

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°C, Cd: 321°C, Hg: -39°C。

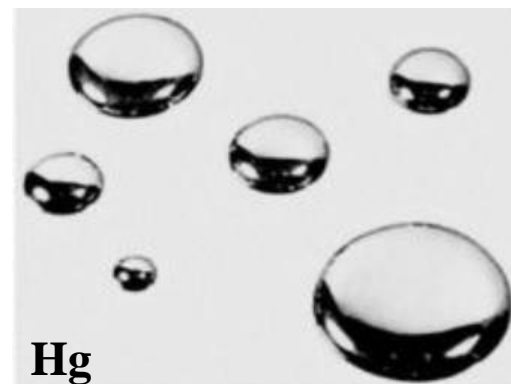
汞是室温下惟一的液态金属。

- 易形成合金

黄铜: Cu-Zn

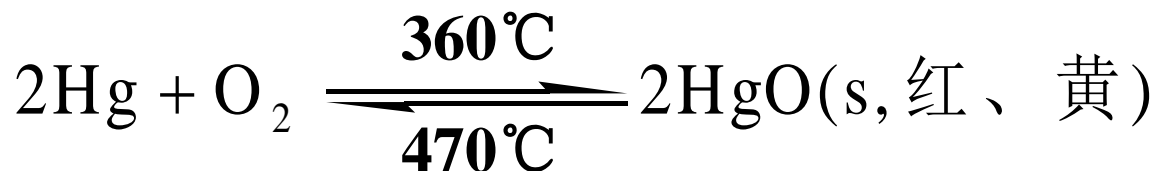
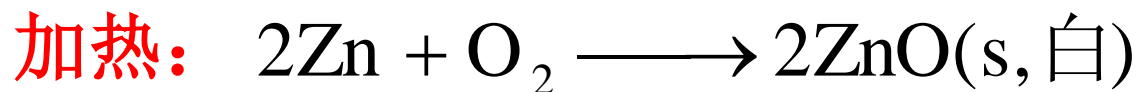
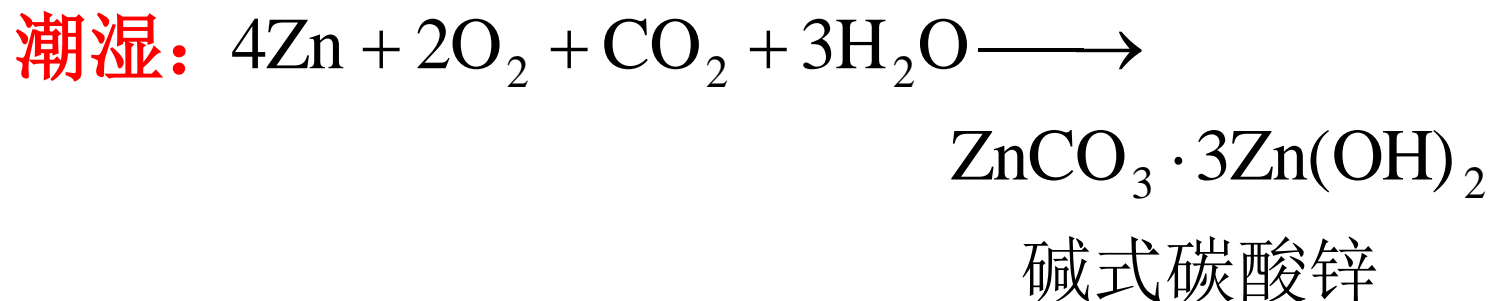
汞齐: Na-Hg, Au-Hg, Ag-Hg

用于提取贵金属。



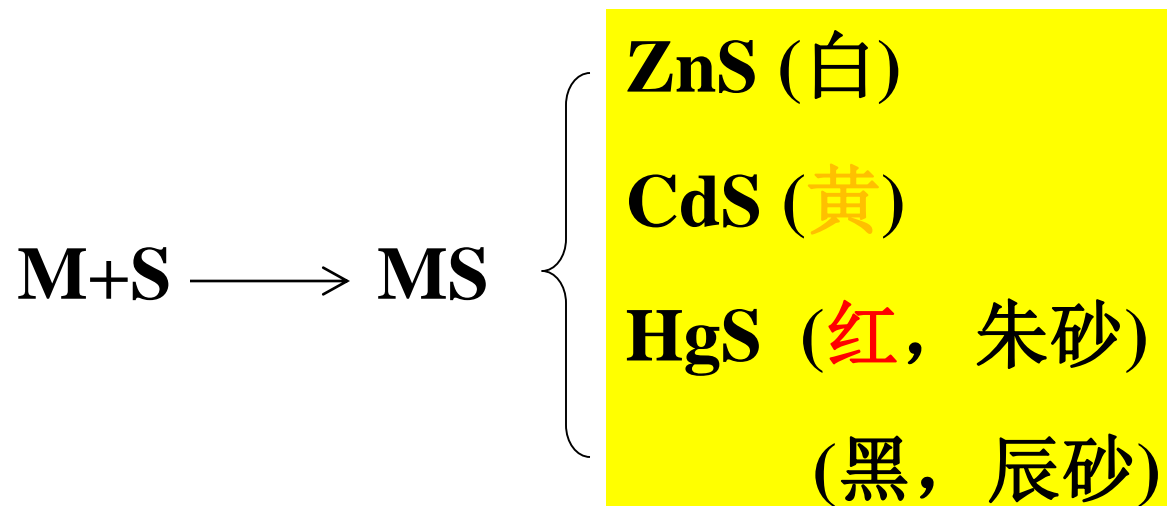
2. 单质的化学性质

•与O₂的作用：（在干燥空气中稳定）

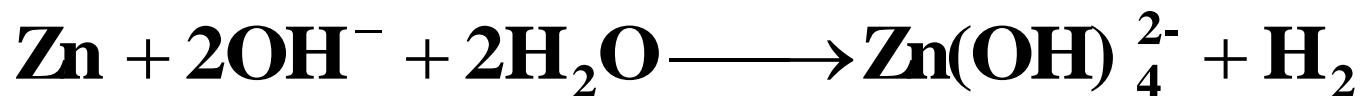


稳定性下降

•与S的作用



• Zn与碱的反应



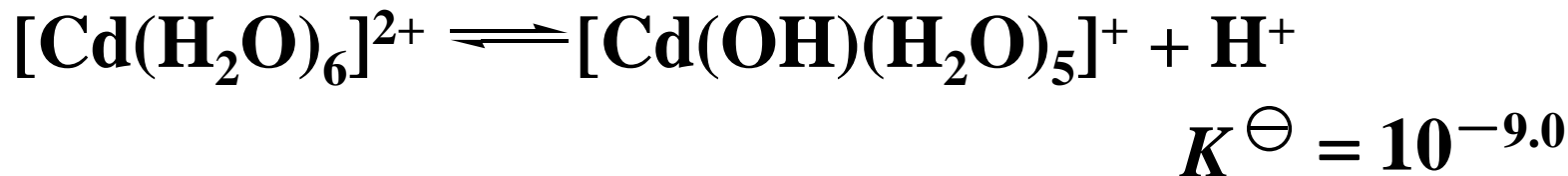
19.5.2 锌族元素的化合物

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。

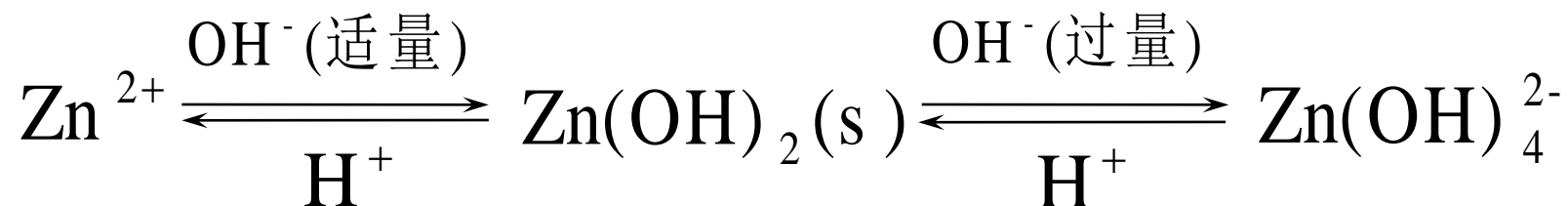
1. 锌、镉的化合物

(1) Zn^{2+} ， Cd^{2+} 的水解

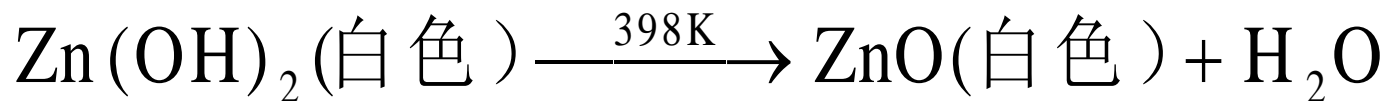
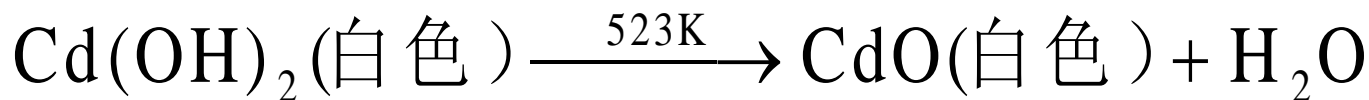


(2) 氢氧化物

• **Zn(OH)₂为两性:**

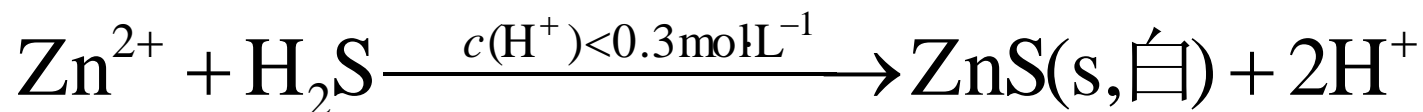


• **Cd(OH)₂为碱性:** $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cd(OH)}_2$

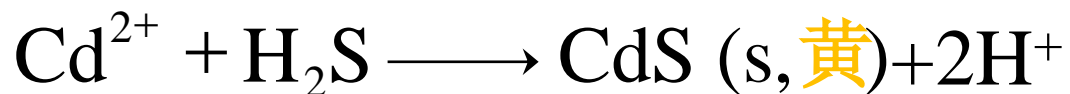
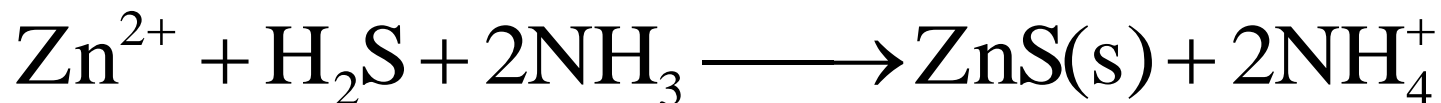


ZnO既溶于酸又溶于碱。

(3) 硫化物的生成

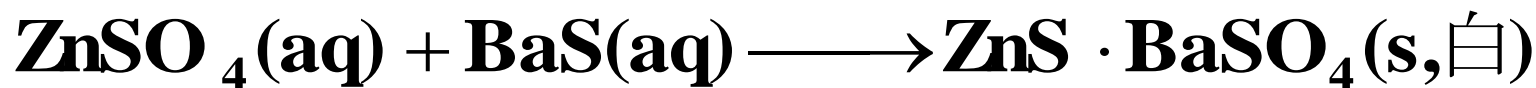


稀酸溶性硫化物



稀酸不溶性硫化物

鉴定 Cd^{2+}
的特征反应



锌钡白(立德粉)

(4) 配合物

Zn^{2+} , Cd^{2+} 与 X^- , NH_3 , CN^- 形成配合物 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 等。

特点：配位数为4，稳定，四面体构型，多为无色。

Cd^{2+} 的配合物相对 Zn^{2+} 的同配体配合物稳定。

例如：		F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Zn^{2+}	$\lg K_{\text{f1}}^\ominus$	0.73	0.43	-0.60	< -1
Cd^{2+}	$\lg K_{\text{f1}}^\ominus$	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:

Hg_2Cl_2 ,
氯化亚汞(甘汞)
难溶于水

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$,
硝酸亚汞
易溶于水

(2) Hg(II)的化合物:

HgCl_2 ,
氯化汞(升汞)
直线形共价分子
剧毒

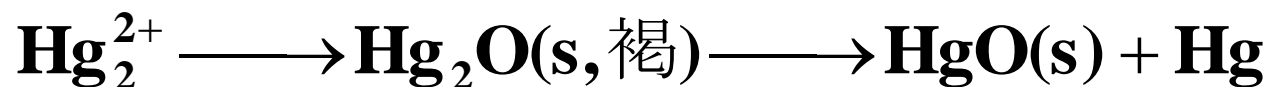
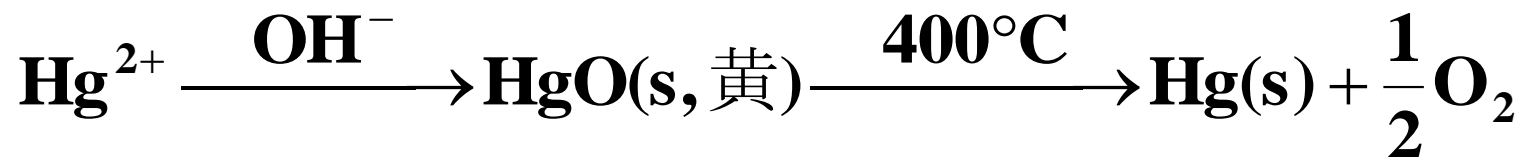
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$,
硝酸汞
易溶于水
剧毒

HgO
氧化汞
400℃分解为
 Hg 和 O_2

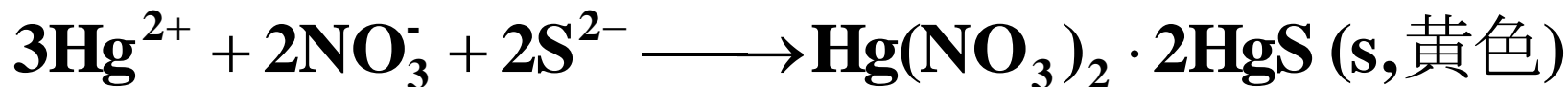
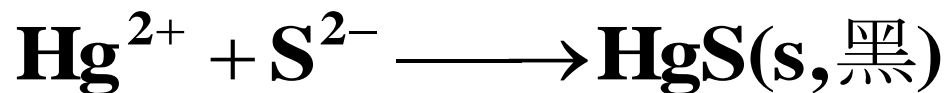


(3) 汞的重要反应

• 与OH⁻的反应



• 与S²⁻的反应



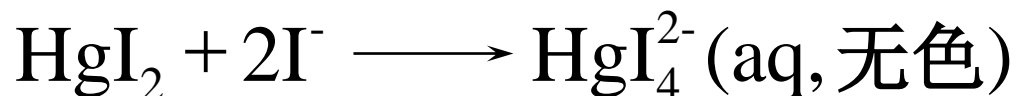
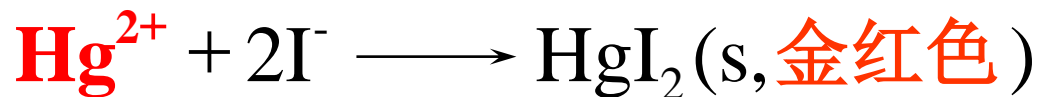


Hg_2^{2+} 不歧化,

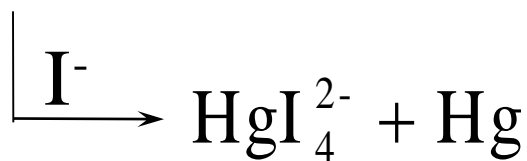
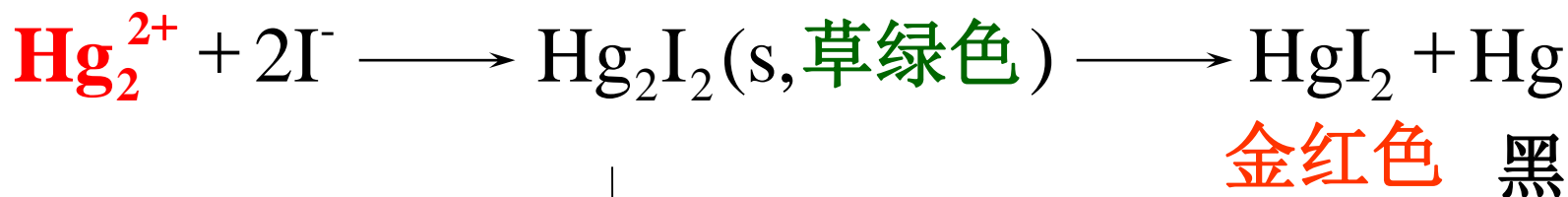
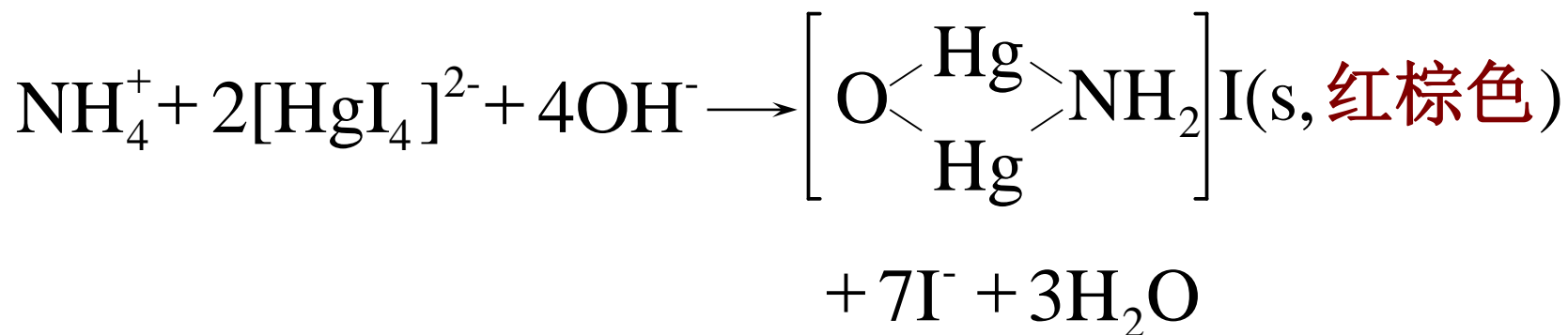


Hg(I) 形成沉淀或配合物时歧化。

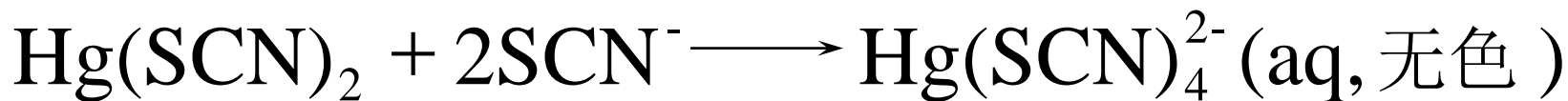
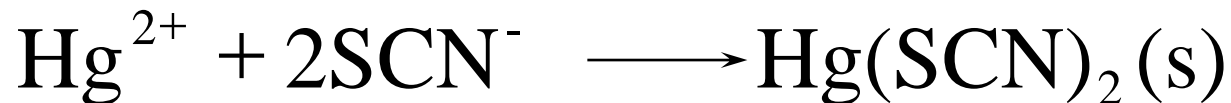
• 与I⁻ 的反应



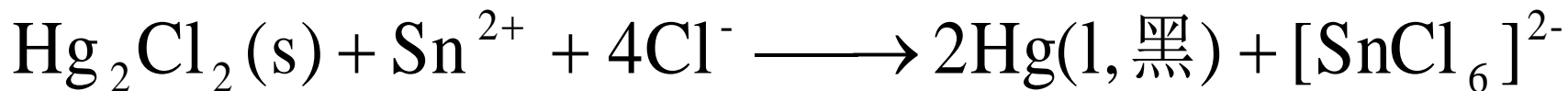
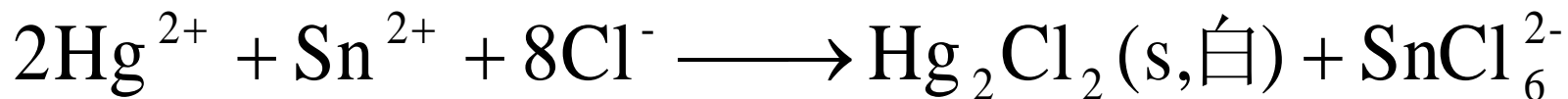
HgI₄²⁻为Nessler试剂的主要成分，用于鉴定 NH₄⁺



- 与SCN⁻的反应



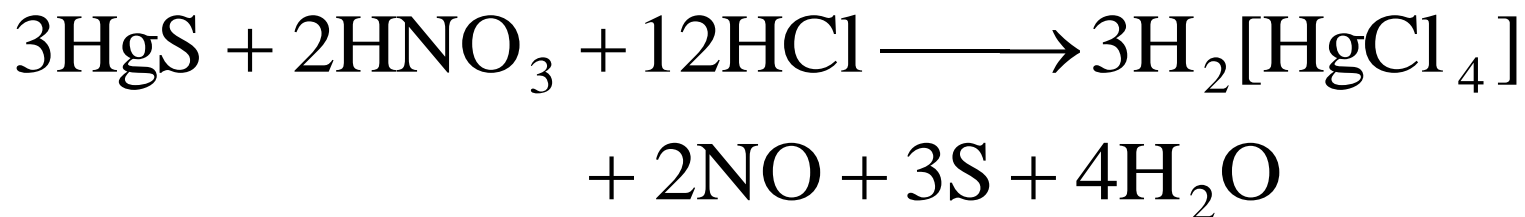
- Hg²⁺的鉴定



反之：可利用HgCl₂鉴定Sn²⁺

- HgS 的溶解 (最难溶的硫化物)

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



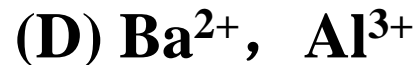
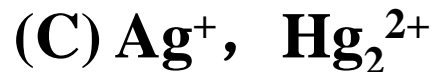
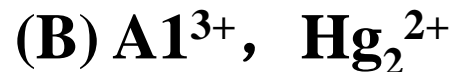
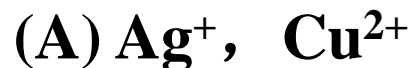
- HgS 可以溶于浓Na₂S 溶液和王水！

(4) 汞的配合物

$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$,
 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 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HCl溶液，组内离子均能生成沉淀的是：（ ）



下列离子在水溶液中不能稳定存在的是：（ ）



在 CdCl_2 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