

## 第20章 d区元素—过渡金属

- § 1 过渡元素的通性  
§ 2 钛分族  
§ 3 钒分族  
§ 4 铬分族  
§ 5 锰分族  
§ 6 铁系元素  
§ 7 铂系元素



## 第一节 过渡元素的通性

周期/族	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII		
四	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
五	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
六	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
七	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Unn

**过渡元素:** IIIB-VIII 除镧系和锕系以外元素, 共23种(红色).  
价电子通式:  $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$  (有例外: Pd  $4d^{10}5s^0$ )

内过渡元素 { 镧系元素  $^{57}\text{La}\sim^{71}\text{Lu}$  (15种元素)  
 锕系元素  $^{89}\text{Ac}\sim^{103}\text{Lr}$  (15种元素)

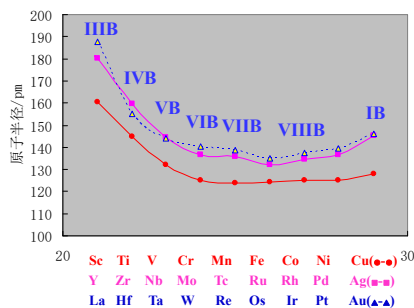
## 物理性质

- 都是金属，硬度较大( $Cr=9Moh$ )，熔点( $T_w=3407^{\circ}C$ )和沸点较高，导热和导电性能良好，延展性能好。
- 水合离子和酸根离子常呈现一定的颜色。
- 许多过渡金属及其化合物具有顺磁性 (因为其有未成对的  $d$  电子)。
- 许多过渡元素的金属和化合物具有催化性能。

3

### 一、过渡元素的原子半径

### 过渡元素原子半径



5~6 周期基本接近

4

影响原子半径因素  $\begin{cases} Z^* \uparrow, \text{半径} \downarrow \\ \text{主量子数} \uparrow, \text{半径} \uparrow \end{cases}$

- ### ● 同一周期

原子序数增加, 有效核电荷增加,  $r \downarrow$ , 但是:

族 数	VIII	IB	IIB
电子构型	Ni $3d^8 4s^2$	Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$
原子半径( $pm$ )	125	128	133

原因： $d^{10}$ 电子云球形， $Z^*$ 增加少，而 $ns$ 电子数目 $\uparrow$ ，使得电子互相排斥作用 $\uparrow$ ， $r \uparrow$ 。

周期数	$\Delta Z$	增加电子位于	$\sigma$	$\Delta Z^*$	$\Delta r/\text{pm}$
二、三	1	ns 或 np	0.35	0.65	10
四、五、六	1	(n-1)d	0.85	0.15	5
镧 系	1	(n-2)f	→1	很小	镧系收缩

**相邻元素原子半径减小的平均幅度是：**

非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

$\sim 10 \text{ pm}$        $\sim 5 \text{ pm}$        $\sim 1 \text{ pm}$

6

### 二、过渡元素的氧化态

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
氧化态		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
		+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
		+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4
			+5					
				+6	+6	+6		
					+7			

(划横线表示常见氧化态)

Fe +2、+3  
Ru +4  
Os +4、+6、+8

左 **氧化态先升高后降低** 右

上 同族高氧化态趋向稳定  
下

### 三、离子的颜色

cf { **d-d 跃迁**  
**电荷迁移跃迁 (中心离子为  $d^0$  或  $d^{10}$  的化合物)**

	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HgO}$
颜色	黄色	黄色	紫红	橙红	红色晶体
中心离子: $d^n$	$d^0$	$d^0$	$d^0$	$d^0$	$d^{10}$

### 电荷迁移跃迁

由于中心离子高电荷(如 $\text{Mn}^{7+}$ )，与阴离子(如 $\text{O}^{2-}$ )强烈相互极化，键的共价成分增加，核间距离缩短；且中心离子的最低空轨道与阴离子的最高占有轨道的能级差落入可见光范围内。在一定波长可见光激发下，阴离子吸收这些可见光，其电子从阴离子的最高占有轨道跃迁到中心离子的最低空轨道，从而使化合物显示出所吸收光的互补颜色。

**MO电荷跃迁示意图**

$\text{M}^{n+} \xrightarrow{\text{互相极化}} \text{O}^{2-} \xrightarrow{\text{电荷迁移}} \text{M}^{n+} \longrightarrow \text{显示互补色}$

- ### 化学性质
- 过渡元素一般都可以从稀酸置换出氢气。
  - 第一过渡系元素较活泼；第二和第三过渡系元素的活泼性较弱；即同一族中自上而下活泼性依次减弱。
  - 有很强的形成配合物的能力。
  - 有些过渡元素具有一定的还原能力。

## 第二节 钛分族

### 一、存在与发现

1791年有个叫格列高尔(W. Gregor)的牧师从当地小河取来的砂子中，用磁铁提取出一种黑色物质，即钛铁矿，他用盐酸处理后所得的滤渣是一种新元素的不纯的氧化物，这就是1795年德国化学家克拉普罗特(Klaproth)独立发现的金红石氧化物，后来按希腊神话中地球的女儿Titans之名将新元素命名为钛(Titanium)。

### 本族特征氧化态 +4

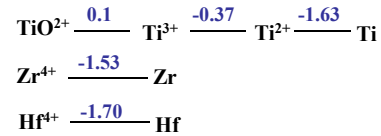
四川攀枝花钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ ) 探明储量约15亿吨。钛是未来的钢铁：质轻( $\text{Ti}$ :  $4.54\text{g/cm}^3$ ,  $\text{steel}$ :  $7.9\text{g/cm}^3$ )，抗腐蚀(钝化金属)，硬度大，是宇航、航海、化工设备等的理想材料。

钛能与骨骼肌肉生长在一起，称为“生物金属”。

钛合金还有记忆功能( $\text{Ti-Ni}$ 合金)、超导功能( $\text{Nb-Ti}$ 合金)和储氢功能( $\text{Ti-Mn}$ 、 $\text{Ti-Fe}$ 等)。

**IVB**  
钛 Ti  
锆 Zr  
铪 Hf  
 $(n-1)d^2ns^2$

## 二、主要性质

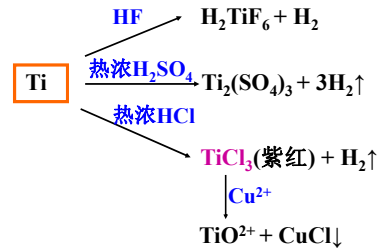


- +4 为主要氧化态, Ti 还可以生成+3、+2, 而 Zr、Hf 的 +4 最稳定。
- Zr、Ti、Ti<sup>2+</sup> 为较强的还原剂
- Ti → Hf, 最高价趋于稳定。

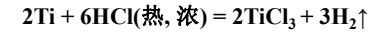
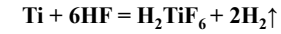
13

## 1、单质

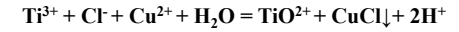
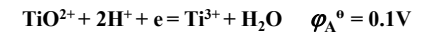
室温下, Ti 不与无机酸反应(钝化金属), 但能溶于浓、热的 HCl 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 也易溶于 HF。



14



Ti(III) 具有较强还原性:



15

## 2、化合物

### (1) TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> 是钛的重要化合物, 俗称钛白或钛白粉, 由于它在耐化学腐蚀性、热稳定性、抗紫外线粉化及折射率高等方面所表现的良好性能, 因而得到广泛应用。

自然界中 TiO<sub>2</sub> 有三种晶型, 金红石型、锐钛矿型和板钛矿型, 其中最重要的是金红石型。

16

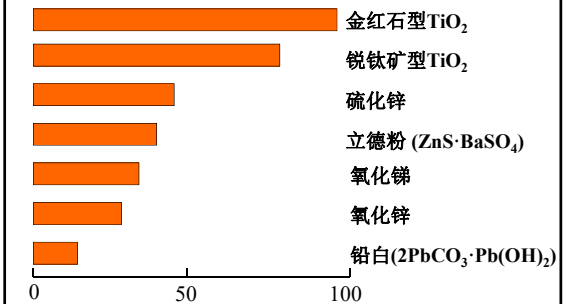


### 二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>)

俗称钛白, 是最好的白色颜料。以前人们开采钛矿, 主要目的便是为了获得 TiO<sub>2</sub>。钛白粘附力强, 不易起化学变化, 永远是雪白的, 特别可贵的是钛白无毒。它的熔点很高, 被用来制造耐火玻璃, 釉料, 珐琅、陶瓷、耐高温的实验器皿等。

TiO<sub>2</sub> 是世界上最白的东西, 1 克 TiO<sub>2</sub> 可以把 450 cm<sup>2</sup> 的面积涂得雪白。它比常用的白颜料——锌钡白还要白 5 倍, 因此是调制白油漆的最好颜料。世界上用作颜料的 TiO<sub>2</sub>, 一年有几十万吨。TiO<sub>2</sub> 可以加在纸里, 使纸变白并且不透明, 效果比其他物质好 10 倍, 因此, 钞票纸和美术用品用纸就要加 TiO<sub>2</sub>。此外, 为了使塑料的颜色变浅, 使人造丝光泽柔和, 有时也要添加 TiO<sub>2</sub>。在橡胶工业上, TiO<sub>2</sub> 还被用作为白色橡胶的填料。

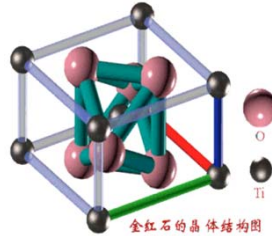
17



白色颜料遮盖力示意图

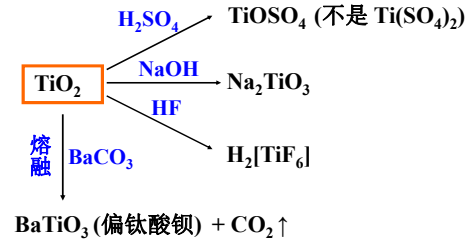
18

它属于简单四方晶系 ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )。氧原子呈畸变六方密堆积, 钛原子占据一半的八面体空隙, 而氧原子周围有3个近于正三角形配位的钛原子, 所以钛和氧的配位数分别为6和3。



19

$\text{TiO}_2$  不溶于水, 也不溶于稀酸, 但能溶于 HF 和热的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 是两性氧化物。



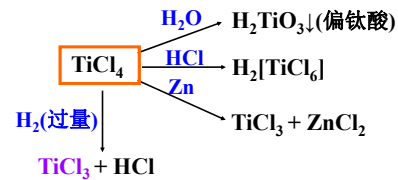
20

- $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{TiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{TiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2[\text{TiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{TiO}_2 + \text{BaCO}_3 = \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$

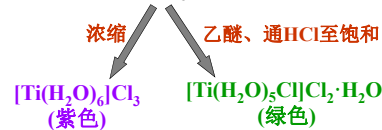
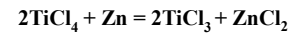
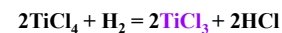
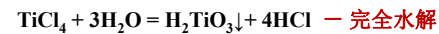
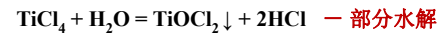
高介电常数,  
作电容器

21

$\text{TiCl}_4$ : 无色液体, 有刺鼻的气味, 在潮湿的空气中冒白烟, 由于  $\text{Ti}^{4+}$  电荷高, 半径小, 极化作用强, 极易水解, 在水中以  $\text{TiO}^{2+}$  形式存在。



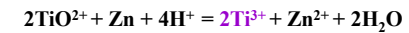
22



23

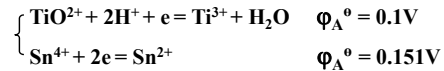
由于  $\text{Ti}(\text{IV})$  的强水解性, 在水溶液中一般以  $\text{TiO}^{2+}$  形式存在。在中等强度的钛(IV)盐溶液中, 加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  可生成较稳定的桔黄色  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 。

$\text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = [\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$  — 桔黄色, 用来鉴定 Ti



24

Ti(III) 具有还原性, Ti(III) 盐易被空气或水所氧化, 利用 Ti(III) 的还原性也能测定溶液中 Ti 的含量:

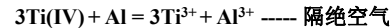


**Ti<sup>3+</sup> 比 Sn<sup>2+</sup> 还原性稍强!!**

Ti<sup>3+</sup> 的还原性可用于钛含量的测定:

25

含钛试样溶解于强酸溶液中, 加入铝片, 将 TiO<sup>2+</sup> 还原为 Ti<sup>3+</sup>, 再以 NH<sub>4</sub>SCN 作为指示剂, 用 FeCl<sub>3</sub> 标准溶液滴定:

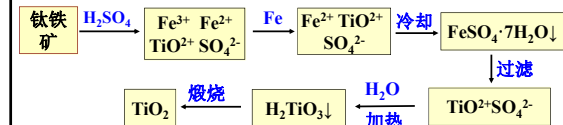


Ti<sup>3+</sup> + Fe<sup>3+</sup> = Fe<sup>2+</sup> + Ti(IV) 测 Ti<sup>3+</sup> 得 Ti 的含量  
指示剂: SCN<sup>-</sup>  
生成 [Fe(NCS)<sub>n</sub>]<sup>3-n</sup> (红色)

Ti<sup>3+</sup> 用  
Fe<sup>3+</sup> 滴定

26

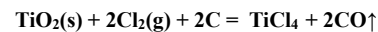
### 三、钛铁矿制备 TiO<sub>2</sub>



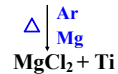
**缺点?** 副产物的利用及环境保护问题。

27

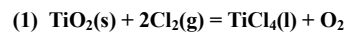
### 四、金红石制取金属钛



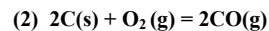
**讨论:**



1、制备 TiCl<sub>4</sub>, 若不加碳可行否?



$$\Delta G_1^{\circ} = 152.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{ 非自发}$$



$$\Delta G_1^{\circ} = -274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0, \text{ 自发}$$

反应(1)和  
(2)偶联

28

2、直接用 C 还原可行否?  $\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$

热力学是可行的, 但温度高会发生:



3、为什么在 Mg 还原时要在 Ar 气氛中?

在空气中, 高温 Ti、Mg 均与空气中 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 作用

4、Ti 与 Mg 如何分离?

真空蒸馏利用沸点差别或加入稀盐酸使 Mg 溶解

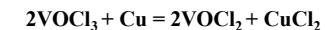
29

5、工业上从钛铁矿制备 TiCl<sub>4</sub> 中, 含有 FeCl<sub>3</sub>、SiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>、VOCl<sub>3</sub>、VOCl<sub>2</sub> 副产物, 如何分离?

	TiCl <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	VOCl <sub>3</sub>	VOCl <sub>2</sub>
b.p/K	409	583	329	453	400	423

用分馏的方法分离

但 TiCl<sub>4</sub> 与 VOCl<sub>3</sub> 沸点接近, 分馏困难, 为便于分离可先将 VOCl<sub>3</sub> 还原为四价 VOCl<sub>2</sub>:



30

### 第三节 钒分族

**VB**

V	钒	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Nb	铌	4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
Ta	钽	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>



钒(Vanadium), 是以神话中斯堪的那维亚美丽的天神 Vanadis 的名字命名的, 意思是“鲜艳而多彩的颜色”。

31

### 一、钒在自然界中的存在

分散元素, 提纯和分离都很困难, 绿硫钒矿  $\text{VS}_2$  或  $\text{V}_2\text{S}_5$ , 钒钼矿  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  等。Nb 和 Ta 在自然界中常是共生的: 如铌铁矿  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 。

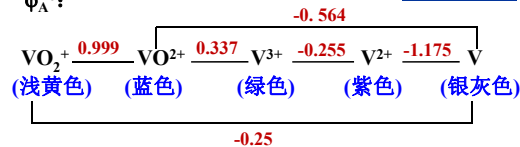
32

### 二、钒的性质

银灰色金属, 硬度比钢大, 金属钒易钝化, 因此常温下对各种化学试剂都很稳定, 纯钒具有延展性, 不纯时硬而脆。



$\Phi_A^\circ$ :



33

### 三、钒的重要化合物

V 的各种氧化态如下:

V(V): 酸性介质:  $\text{VO}_2^+$  or  $\text{VO}_3^+$  —— 钒氧基  
碱性介质:  $\text{VO}_3^-$  or  $\text{VO}_4^{3-}$  —— 含氧酸根

$\text{VO}_2^+$ : 二氧基钒阳离子  
 $\text{VO}_4^{3-}$ : 钒酸根  
 $\text{VO}_3^-$ : 偏钒酸根

V(IV):  $\text{VO}^{2+}$

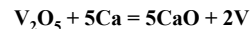
$\text{V}^{3+}$  和  $\text{V}^{2+}$ : 具有还原性

34

### 五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ):

橙黄色或深红色, 无嗅无味, 有毒, 两性偏酸性, 溶液呈黄色, 微溶于水, 溶解度(0.07g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ )。

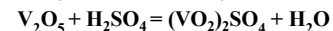
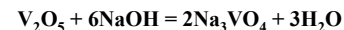
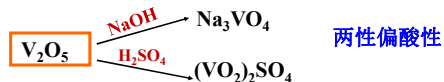
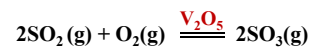
(1)  $\text{V}_2\text{O}_5$  的制备: 加热分解偏钒酸铵  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ :



35

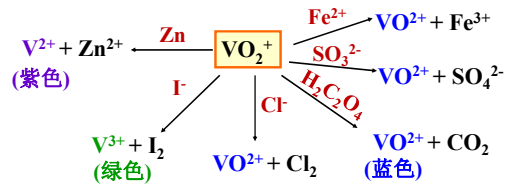
(2)  $\text{V}_2\text{O}_5$  的性质: 微溶于水, 是两性偏酸性的氧化物, 易溶于碱, 能溶于强酸中形成  $\text{VO}_2^+$  (pH=1)。

$\text{V}_2\text{O}_5$  是重要的催化剂:

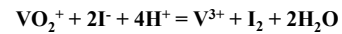
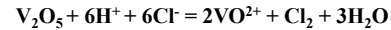
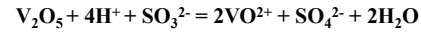
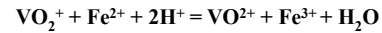


36

$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\circ = 1.0 \text{ V},$   
在酸性溶液中  $\text{VO}_2^+$  离子是强氧化剂。



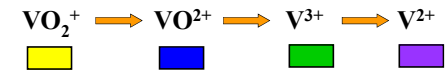
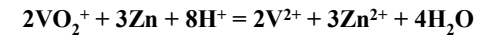
37



—— 氧化还原容量法测定钒

38

在钒酸盐的酸性溶液中，加入 Zn 粉后分级还原的过程：



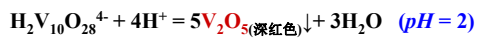
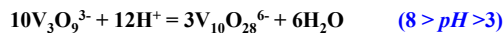
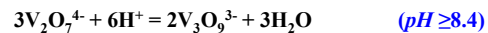
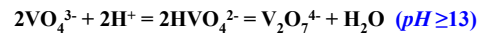
39

#### 四、钒酸盐和多钒酸盐

- $\text{M}^+\text{VO}_4$  正钒酸盐
- $\text{M}^+\text{VO}_3$  偏钒酸盐
- $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$  焦钒酸盐
- $\text{M}_3\text{V}_3\text{O}_9$  多钒酸盐

40

$\text{VO}_4^{3-} \xrightarrow{\text{H}^+}$  聚合，聚合度与  $\text{pH}$  有关



$\text{pH}$  下降，缩合度增大，溶液的颜色逐渐加深，即由淡黄色变到深红色。

41

离子色彩丰富：  $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+}$ 、 $\text{VO}_2^+$ 、 $\text{VO}_3^-$

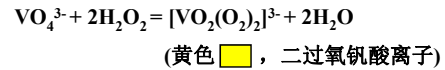


酸根极易聚合：  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$   
 $\text{pH}$  下降，聚合度增加，颜色变化从  
 无色  $\rightarrow$  黄色  $\rightarrow$  深红，酸度足够大时为  $\text{VO}_2^+$

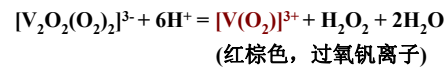
42

在钒酸盐( $\text{VO}_4^{3-}$ )溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，溶液酸碱性不同，所得物种颜色不同：

● 弱碱性，中性或弱酸性：



● 强酸性：



—— 分析上用于鉴定钒

43

## 第四节 铬分族



1797年法国科学家沃克兰(Vauquelin)在分析铬铅矿时发现的。铬(Chromium)的原意是颜色，因为它的化合物都有美丽的颜色。

### VIB

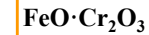
铬	Cr	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
钼	Mo	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>
钨	W	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>

含铬12%的钢称为“不锈钢”，有极强的耐腐蚀性能。

44

### 一、存在：

铬在自然界存在



或  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  铬铁矿

辉钼矿  $\text{MoS}_2$

(Fe, Mn)WO<sub>4</sub> 黑钨矿

$\text{CaWO}_4$  白钨矿



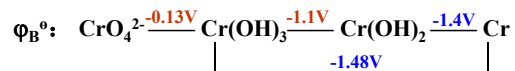
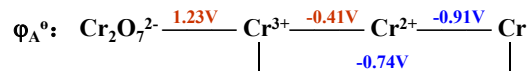
45

### 二、单质：

Cr 是金属中最硬的；W 是所有金属中熔点最高的。

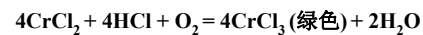
	Cr	Mo	W
m.p./K	2130	2890	3683

金属Cr具有较强的还原性，易溶于HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等。

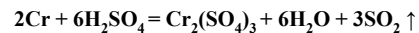


46

#### (1) 与稀 HCl 反应



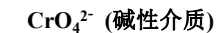
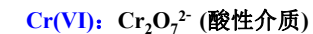
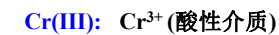
#### (2) 与浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应



#### (3) 在硝酸、王水(aqua regia) 中钝化。

47

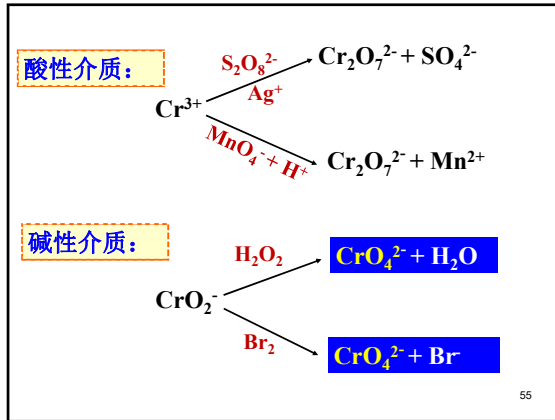
### 三、铬的氧化态与形态变化



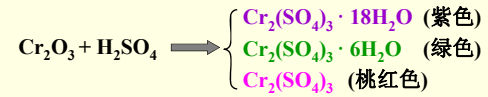
48





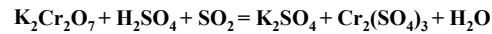


### (3) Cr(III) 的盐类



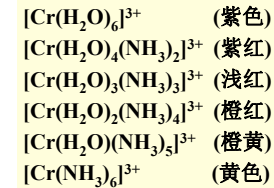
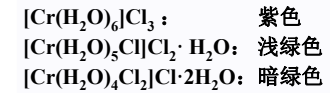
复盐:

铬钾矾:  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$



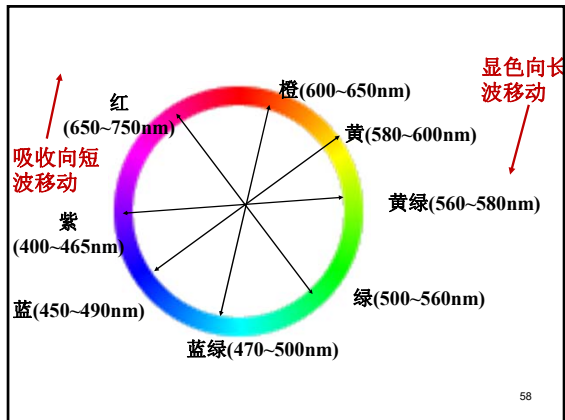
56

### (4) Cr(III) 的配合物 $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ : 一般 $d^2sp^3$ 杂化



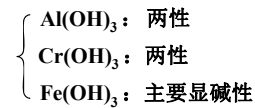
$\text{NH}_3$  场强为  $\text{H}_2\text{O}$  的 1.25 倍, 分裂能  $\Delta$  变大, 频率变大, 吸收波长变短, 而显黄色。

57

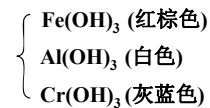


### $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 比较:

#### (1) 氢氧化物酸碱性

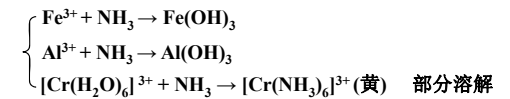


#### (2) 沉淀颜色不同

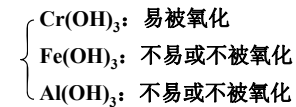


59

#### (3) 与过量氨水- $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



#### (4) 氢氧化物是否易被氧化

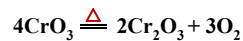
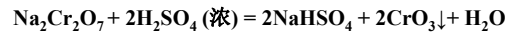


60

## 2、Cr(VI)的化合物

### (1) $\text{CrO}_3$ (铬酐)

橙红色晶体，结构单元  $\text{CrO}_4$  四面体，共用顶角氧原子构成长链，熔点低，强氧化能力，与有机物着火，溶于水成  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 。



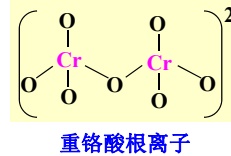
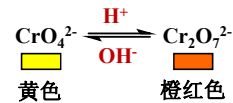
61

### (2) 铬酸盐及重铬酸盐

Cr(VI) 化合物有较大毒性！！



- 重铬酸钾:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (红矾钾)
- 重铬酸钠:  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (红矾钠)
- 铬酸钠:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$



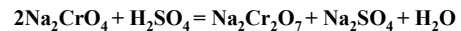
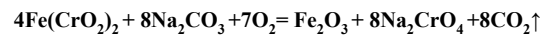
62

### $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的制备:



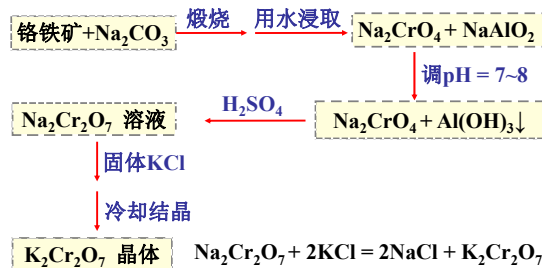
63

原料:  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  或  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  (铬铁矿)



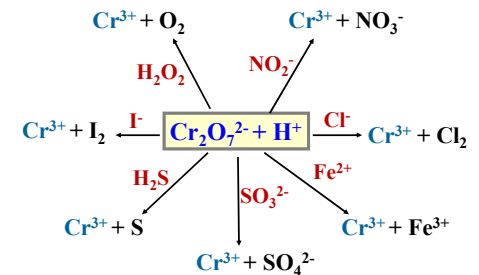
64

### $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的制备:

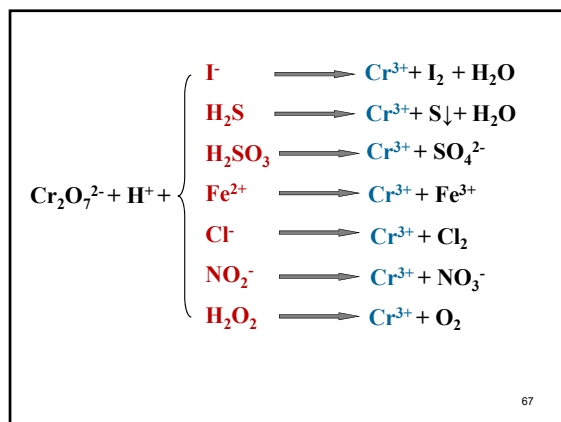


65

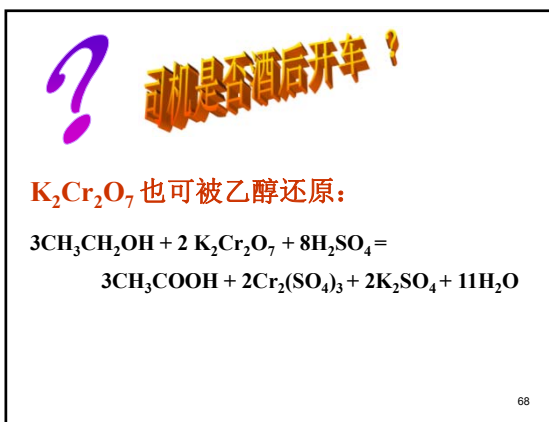
酸性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的氧化性强:




66



67



68

 **酒后开车的检验**

要判断汽车司机是否酒后开车, 需要检查他呼出的气体中是否含有酒精蒸气。方法较多, 这里介绍一种比较简易的验酒器的化学原理。

把呈**橙红色**的酸化的三氧化铬( $\text{CrO}_3$ )载带在硅胶上, 它是一种强氧化剂, 而乙醇(酒精)具有还原性, 两者发生以下反应:

$$2\text{CrO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CH}_3\text{CHO} + 6\text{H}_2\text{O}$$

生成物硫酸铬是**蓝绿色**的, 这一颜色变化明显, 因而可据以检测酒精蒸气。

69

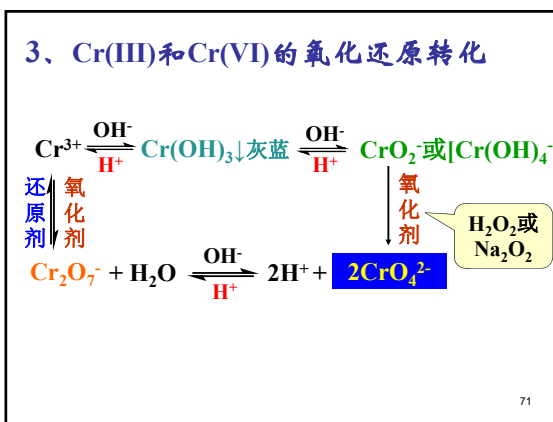
**如何配制铬酸洗液?**

**铬酸洗液:** 5 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的热饱和溶液 100mL 浓硫酸。

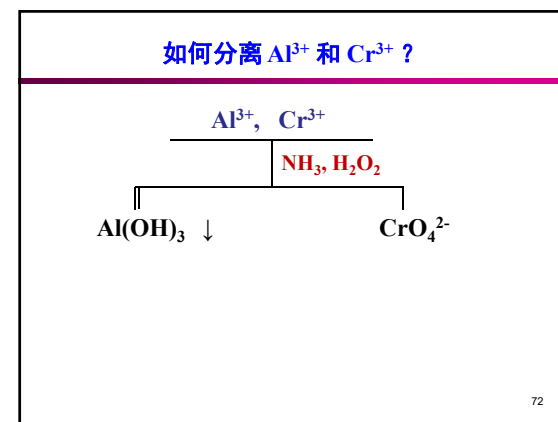
**性质:** 强氧化性

**如何判断失效:** 橙红色→暗绿色

70

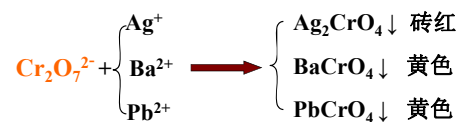


71



72

#### 四、铬的难溶盐



在  $\text{CrO}_4^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶液中加入上述金属离子，均生成**铬酸盐**沉淀！！

原因： $\text{MCrO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$  小。

73

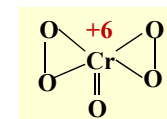
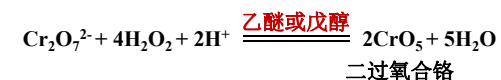


若要用  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  或  $\text{CrO}_4^{2-}$  检出  $\text{Pb}^{2+}$ ，只能在**弱酸或弱碱中**进行，因为  **$\text{PbCrO}_4$**  既能溶于酸又能溶于碱：



74

#### 五、Cr(VI)的检验

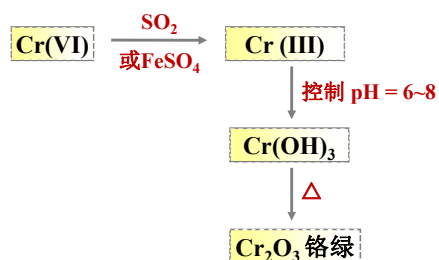


----- 特征的蓝色

二过氧合铬

75

#### 六、Cr(VI)的综合治理



76

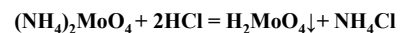
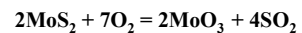
#### 七、钼和钨的化合物

##### 1、 $\text{MoO}_3$ 与 $\text{WO}_3$

$\text{MoO}_3$ ：白色固体，加热后变黄色。

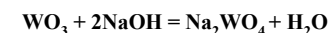
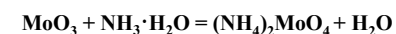
$\text{WO}_3$ ：淡黄色

制法：



77

酸性氧化物：



酸性增加，氧化性增加

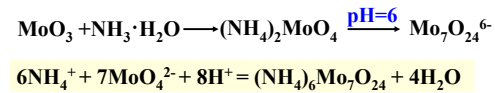
$\text{WO}_4^{2-}$ ， $\text{MoO}_4^{2-}$  的钠、锂、钾、铷、铯、铊、铊等盐易溶，其它金属的盐均难溶。

78

## 2、同多酸、杂多酸

(1) 同多酸: 由两个或多个同种简单含氧酸缩水而成的酸。如:  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_8\text{V}_2\text{O}_9$ , 一般  $\text{pH}$  越小, 聚合度变大。

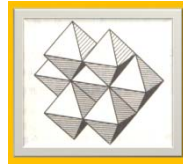
七钼酸六铵:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



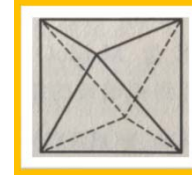
79

## 七钼酸根 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 的结构

七钼酸根  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  基本结构单元是  $\text{MoO}_6$ , 由 7 个  $\text{MoO}_6$  八面体(Mo位于八面体中心)通过共用棱边构成。



$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  结构示意图



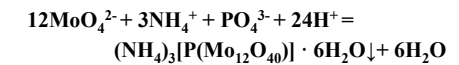
基本结构单元  $\text{MoO}_6$

80



十二钨酸十铵

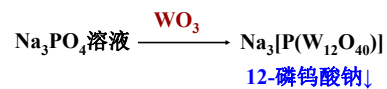
(2) 杂多酸: 由两种不同含氧酸分子缩水而成的酸。



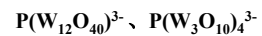
黄色

----- 鉴定  $\text{PO}_4^{3-}$

81



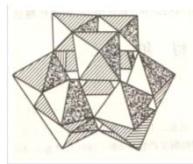
P: W(Mo) = 1: 12



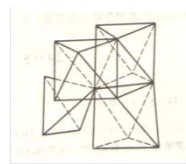
P为四面体中心, W为  $\text{WO}_6$  八面体

82

## $\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 的结构



(a)  $\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  的结构



(b)  $\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  中公用角与  $\text{PO}_4$  四面体共用一个角顶O原子

83

## 第五节 锰分族

### 一、概述

锰最重要的矿是软锰矿; 近年来在深海发现大量的锰矿——锰结核。

Mn是生物生长的微量元素, 是人体多种酶的核心成分, 是植物光合作用的不可缺少的部分。茶中锰的含量较丰富。

VIIB

锰 Mn

锝 Tc

铼 Re

$(n-1)d^5ns^2$

84

### 所有钢都含有一定比例的 Mn

去硫剂:  $\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$  —防止生成FeS钢变脆

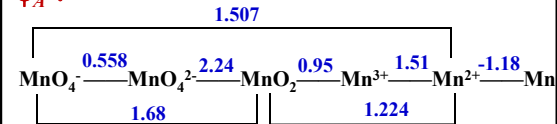
去氧剂:  $\text{Mn} + \text{O}_2 = \text{MnO}$  —防止冷却钢形成气泡或砂孔

合金: 增加钢的硬度: 锰钢(12%~15%)

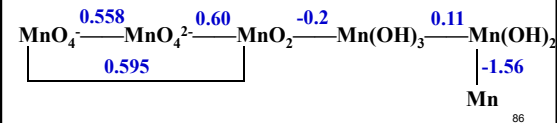
85

### 二、锰的元素电势图

$\varphi_A^\circ$ :



$\varphi_B^\circ$ :



86

#### 1、酸性介质中:

$\text{Mn}^{2+}$ : 稳定

$\text{MnO}_4^{2-}$  (墨绿),  $\text{Mn}^{3+}$  (樱桃红): 可发生歧化

反歧化反应:  $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$

#### 2、 $\varphi_A^\circ$ 与 $\varphi_B^\circ$ 相差大:

酸性介质: 氧化剂

碱性介质:

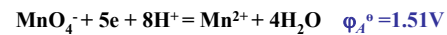
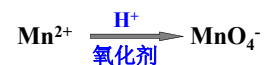
$\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  在碱中比酸中易被氧化;

$\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2$  在碱中可共存,  $\text{MnO}_2$  最稳定。

87

### 三、Mn(II)的反应

#### 1、酸性介质中



在酸性介质中,  $\text{Mn}^{2+}$  能够稳定存在, 但能被强氧化剂所氧化。

88

①  $\text{Mn}^{2+}$ : 用  $\text{MnCl}_2$  是否好?

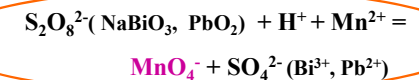
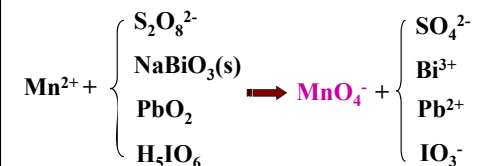
不行,  $\text{Cl}^-$  可被氧化, 一般用  $\text{MnSO}_4$

② 介质用什么酸?

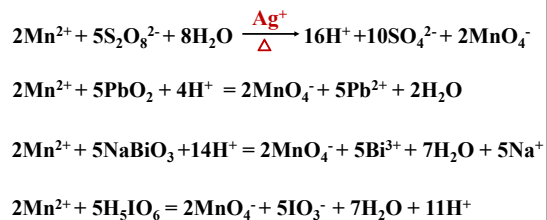
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$

③ 常用强氧化剂:  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{NaBiO}_3$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{H}_5\text{IO}_6$

89



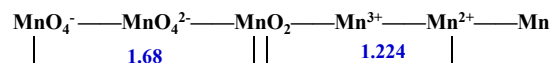
90



91

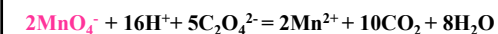
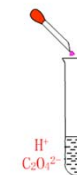
**注意:**

上述反应中  $\text{Mn}^{2+}$  浓度和用量均不能过大, 因为未反应的  $\text{Mn}^{2+}$  和生成的  $\text{MnO}_4^-$  会继续反应生成  $\text{MnO}_2$ 。



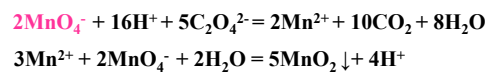
92

将少量  $\text{KMnO}_4$  加入  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  酸性溶液中, 产物是什么?

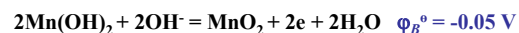


93

将少量  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  加入  $\text{KMnO}_4$  酸性溶液中, 产物是什么?



94

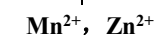
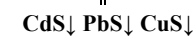
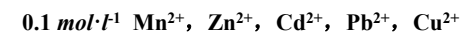
**2、碱性介质中**

$\text{Mn}(\text{OH})_2$  不稳定, 易被氧化为  $\text{MnO}_2$  :



3、 $\text{Mn}^{2+}$  的  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  易溶, 含水盐  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  为粉红色,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  不溶。

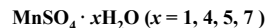
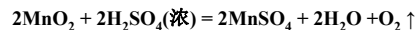
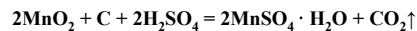
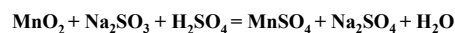
95



$\text{MnS}$  和  $\text{ZnS}$  能够溶解在  $\text{HAc}$  中。

96

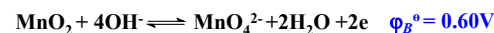
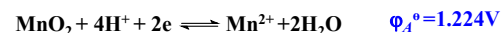


**MnSO<sub>4</sub> 的制备:****无机实验中MnSO<sub>4</sub> 的制备方法:**

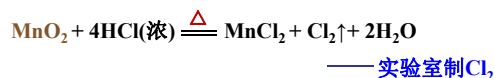
97

**四、MnO<sub>2</sub> 性质及应用**

MnO<sub>2</sub>既有氧化性，又有还原性。在酸性介质中，以氧化性为主，在碱性介质中以还原性为主。

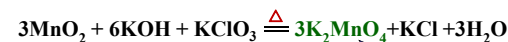
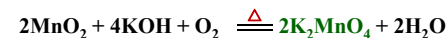


酸性介质中作强氧化剂:



98

碱性介质中作还原剂:  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn(VI)}$

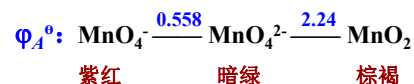


用途:

玻璃中作为脱色剂; 在锰-锌干电池中用作去极化剂。

绿色, 酸中歧化,  
强碱中稳定

99

**五、Mn(VI)和 Mn(VII)的性质**

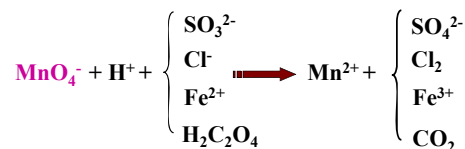
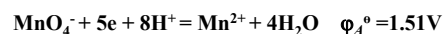
1、MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在酸性(近中性)介质中不稳定, 易歧化:



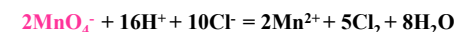
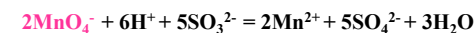
100

2、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>作氧化剂, 还原产物与介质酸碱性有关:

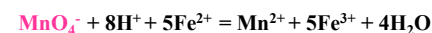
(1) 酸性介质中, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>是强氧化剂:



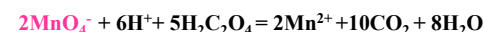
101



—— 实验室制备Cl<sub>2</sub>



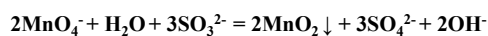
—— 定量测定Fe<sup>2+</sup>的含量



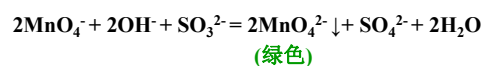
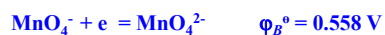
—— 标定KMnO<sub>4</sub> 的浓度

102

(2) 近中性、弱碱性介质中，还原产物是 $\text{MnO}_2$ ：

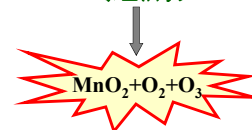
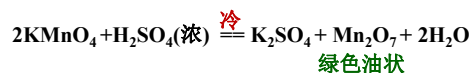


(3) 强碱性介质中，还原产物是 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ：



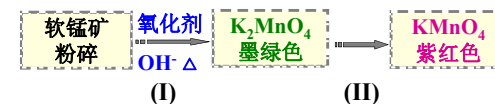
103

3、不稳定性： $\text{KMnO}_4$ 受热或溶液放置过久，会缓慢分解。

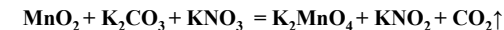
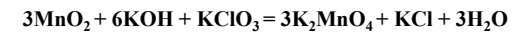
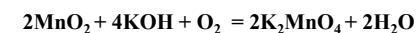


104

## 六、由软锰矿制备 $\text{KMnO}_4$

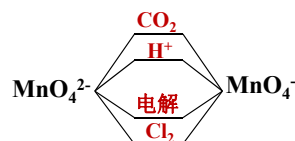


(I) 常用的氧化剂有 $\text{O}_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 和 $\text{KClO}_3$ ，反应介质为 $\text{KOH}$ 或 $\text{K}_2\text{CO}_3$ ：



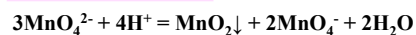
105

(II) 有几种方法使 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 转化为 $\text{KMnO}_4$ ：



106

在酸性介质中：



$$\lg K^\theta = \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592}$$

$$= \frac{2 \times (2.24 - 0.56)}{0.0592} = 56.76$$

$$K^\theta = 5.71 \times 10^{56}$$

107

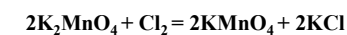
加很弱的酸也可以引发歧化反应发生，如通入 $\text{CO}_2$ ：

• 法1：加 $\text{CO}_2$ 或 $\text{HAc}$ 酸化促进歧化反应



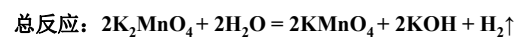
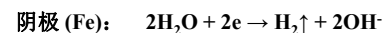
缺点：该方法仅2/3的 $\text{K}_2\text{MnO}_4$ 转化为 $\text{KMnO}_4$

• 法2：加 $\text{Cl}_2$ 或 $\text{NaClO}$ 氧化



108

## • 法3: 电解法



电解法优点: 产物纯度高, 产率高。

109

## 第六节 铁系元素

## VIII

Fe

 $3d^6 4s^2$ 

Co

 $3d^7 4s^2$ 

Ni

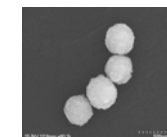
 $3d^8 4s^2$ 

价态: +2 +3 (+6)    +2 +3 (+5)    +2 +3 (+4)

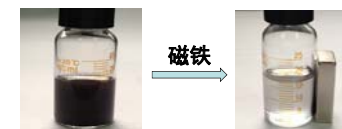
铁、钴、镍在+2、+3 氧化态时, 半径较小, 又有未充满的  $d$  轨道, 使它们有形成配合物的强烈倾向, 尤其是Co(III) 形成配合物数量特别多。

许多铁、钴、镍合金是很好的磁性材料。

110



SEM image of Ni nanoparticles



111

## 一、存在

赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 菱铁矿  $\text{FeCO}_3$ 黄铁矿  $\text{FeS}_2$ 褐铁矿  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 辉钴矿  $\text{CoAsS}$ 镍黄铁矿  $\text{NiS FeS}$ 

112

## 二、单质

## 1、物理性质

Fe、Co、Ni: 银白色金属, 铁磁性物质, 其合金是良好的磁性材料, Co性硬而脆。

Al - Ni - Co

Co - Fe - Cr

Sm - Co

Nd - Fe - B (第三代永磁材料)

113

## 2、化学性质

$\Phi_A^0$ :  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  -0.47 V

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  0.771 V

$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  -0.28 V

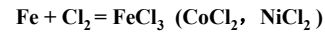
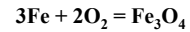
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  -0.26 V

Fe、Co、Ni 为中等活泼的金属。

金属性:  $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$

114

(1) 常温和无水条件下 Fe、Co、Ni 较稳定，但在高温时，Fe 能与非金属 (O<sub>2</sub>, S, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) 反应。

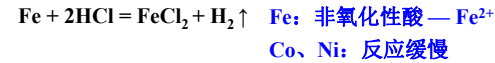


Co、Ni 表层有致密的氧化物保护膜，常温下对空气和水均稳定。

115

## (2) 与酸反应

能与 HCl、稀 HNO<sub>3</sub>、稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应，但在浓 HNO<sub>3</sub> 和浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中易钝化 (可用铁罐贮存)。

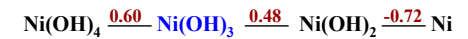
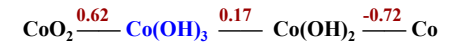
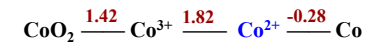
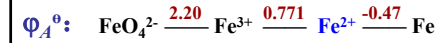


(3) Fe 被浓碱侵蚀，但 Co 和 Ni 在碱性溶液中稳定性高。

“熔碱试验”用镍坩埚，不用铁坩埚、陶瓷 (SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 坩埚、石英 (SiO<sub>2</sub>) 坩埚。(Co 硬而脆)

116

## 三、化合物



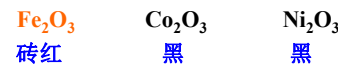
117

酸性溶液中: Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 稳定，但 Fe(VI)、Co(III)、Ni(III) 是强氧化剂。

碱性溶液中: Fe(III)、Co(III)、Ni(III) 是稳定的。

118

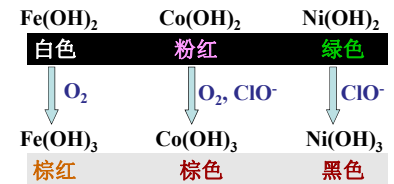
## 1、氧化物



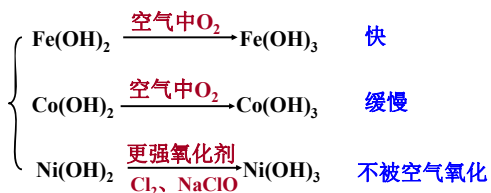
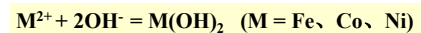
119

## 2、氢氧化物

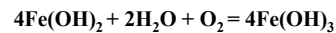
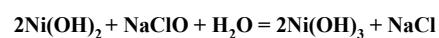
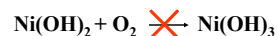
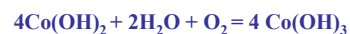
(1) M<sup>II</sup>(OH)<sub>2</sub> 的还原性



120



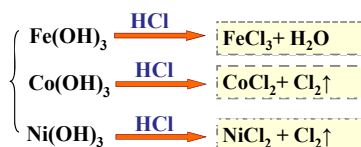
121

白  $\longrightarrow$  灰绿  $\longrightarrow$  棕红还原性:  $Ni(OH)_2 < Co(OH)_2 < Fe(OH)_2$ 

122

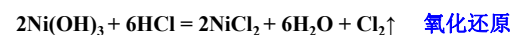
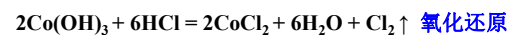
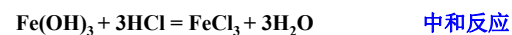


M = Co, Ni

(2)  $M^{III}(OH)_3$  的氧化性

123

三种沉淀均加入HCl:

氧化性:  $Fe(III) < Co(III) < Ni(III)$ 

124

还原性增强



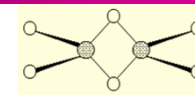
氧化性增强

还原性:  $Fe(II) > Co(II) > Ni(II)$ 氧化性:  $Fe(III) < Co(III) < Ni(III)$ 

125

## 3. 盐类

$\varphi_A^\circ$ :	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	0.771 V
	$Co^{3+}/Co^{2+}$	1.82 V
	$Co^{2+}/Co$	-0.28 V

 $FeCl_3$  二聚体

存在:

 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  均稳定,  $FeCl_3$  在蒸气中双聚( $FeCl_3$ )<sub>2</sub>; $Co^{3+}$  在固体中存在, 在水中被还原成  $Co^{2+}$ ; $Ni^{3+}$  氧化性很强, 难存在;  $Ni^{2+}$  稳定。

126

## (1) +2 的盐

溶于水的盐:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ;不溶于水的盐:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ 。水合离子:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 

绿色

粉红

亮绿

无水离子:

 $\text{Fe}^{2+}$  $\text{Co}^{2+}$  $\text{Ni}^{2+}$ 

近无色

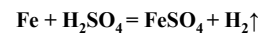
蓝色

黄色

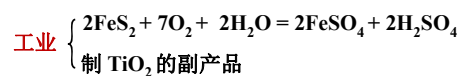
127

a.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  绿矾

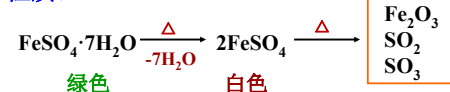
## • 制备:



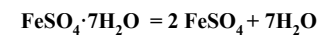
## 工业



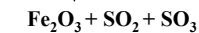
## • 性质:



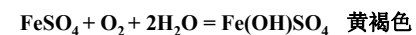
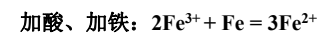
128



↓ 强热



绿矾在空气中易风化失水并被氧化, 在酸性介质中  $\text{Fe}^{2+}$  较稳定, 在碱性介质中立即被氧化:

如何保存  $\text{Fe}^{2+}$  盐溶液?

129

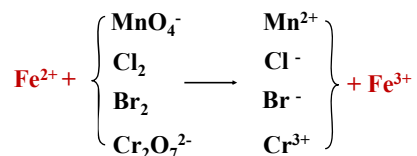
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  摩尔盐比  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  稳定, 分析化学中常用前者作还原试剂。

 $\text{Fe}^{2+}$  的还原性:

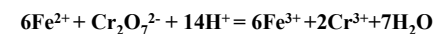
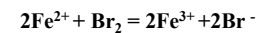
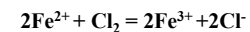
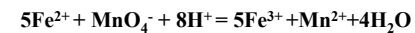
在碱性溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  是较强的还原剂, 能被空气氧化; 但在酸性溶液中较稳定, 只有强氧化剂如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{Br}_2$  等能使它氧化:



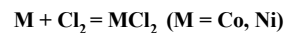
130



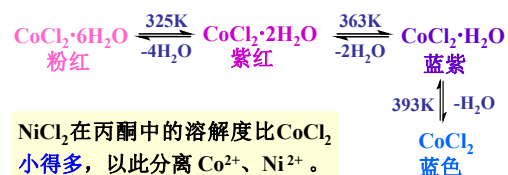
131

 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  绿色 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  红色

132

**b. NiCl<sub>2</sub> CoCl<sub>2</sub>**

CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 变色硅胶:

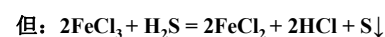


133

**c. FeS, CoS, NiS**

在 0.3 mol·L<sup>-1</sup> HCl 中溶解的是:

硫化物	ZnS	MnS	FeS	NiS
K <sub>sp</sub>	2.93 × 10 <sup>-25</sup>	4.65 × 10 <sup>-14</sup>	1.59 × 10 <sup>-19</sup>	1.07 × 10 <sup>-21</sup>



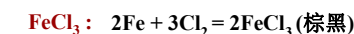
134

**(2) +3 的盐**

Fe (+3): 最稳定;

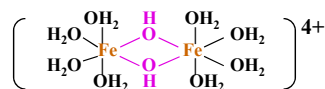
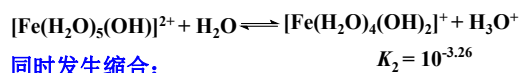
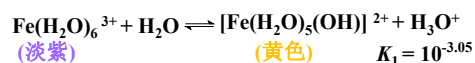
Co (+3): 固态稳定, 在溶液中氧化性非常强;

Ni (+3): 不存在, 被还原。



135

FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 为黄棕色, 升华, 共价物, 易溶于有机溶剂中。

**a. FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 的水解性:**

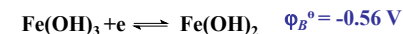
136

**注意:**

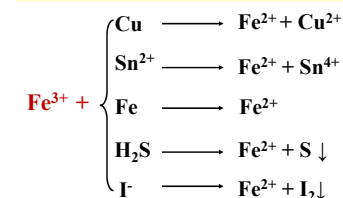
Fe(III)的强酸盐溶于水, 得不到紫色的Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, 而是逐渐水解生成黄色的[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)]<sup>2+</sup>及二聚体Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>4+</sup>, 随着pH升高, 生成棕色的β-FeOOH, 更高pH下, 最终生成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O沉淀。



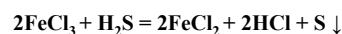
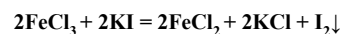
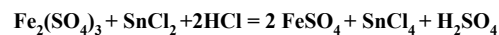
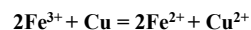
137

**b. Fe<sup>3+</sup>的氧化性**

在酸性溶液中, Fe<sup>3+</sup>是一个中强氧化剂, 可将Cu、SnCl<sub>2</sub>、Fe、H<sub>2</sub>S、I<sup>-</sup>氧化:



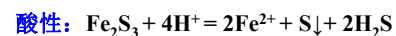
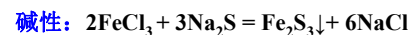
138



139

### c. $\text{FeCl}_3$ 与 $\text{S}^{2-}$ 的反应

产物与溶液的酸碱性有关:



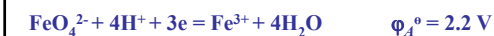
不生成  $\text{FeS}$  沉淀!!!

140

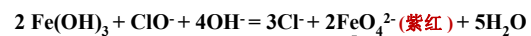
### (3) 高铁酸 (ferric acid)



在酸性溶液中,  $\text{FeO}_4^{2-}$  的氧化性极强而不稳定, 也很难有氧化剂把  $\text{Fe}^{3+}$  氧化成  $\text{FeO}_4^{2-}$ , 但在强碱性下,  $\text{Fe(III)}$  能被  $\text{NaClO}$  氧化成  $\text{FeO}_4^{2-}$ :



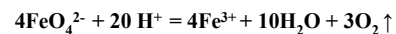
141



↓ 加  $\text{BaCl}_2$



加酸分解(极强氧化性, 酸性介质中不稳定):

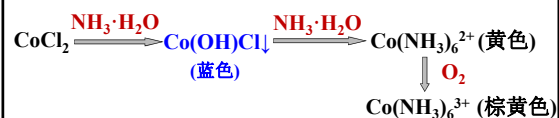
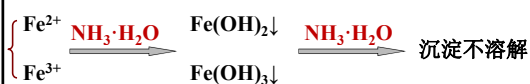


$\text{FeO}_4^{2-}$  氧化性比  $\text{MnO}_4^-$  更强, 是新型净水剂, 可氧化、杀菌, 生成的  $\text{Fe(OH)}_3$  对各种阴阳离子有吸附作用, 对水体中的  $\text{CN}^-$  去除能力也非常强。

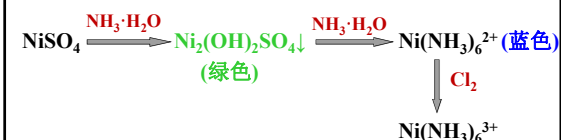
142

## 4. 配合物

### (1) $\text{NH}_3$ 配合物



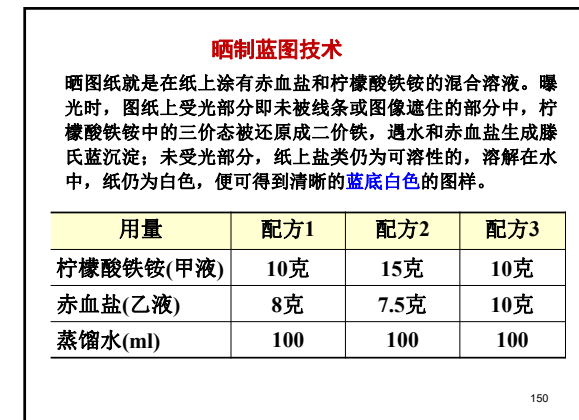
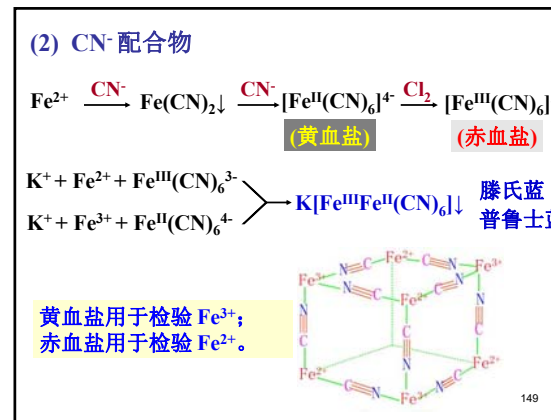
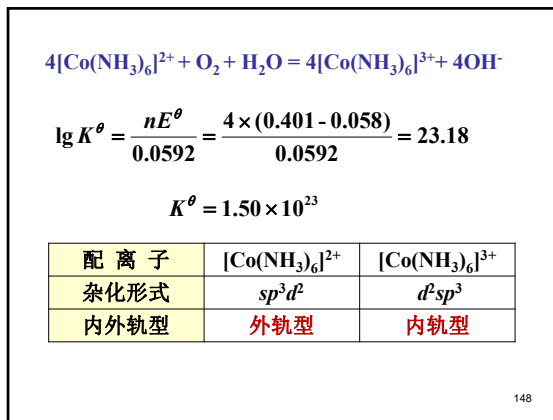
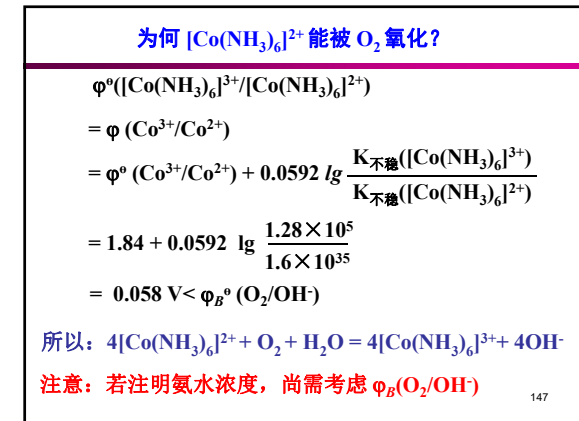
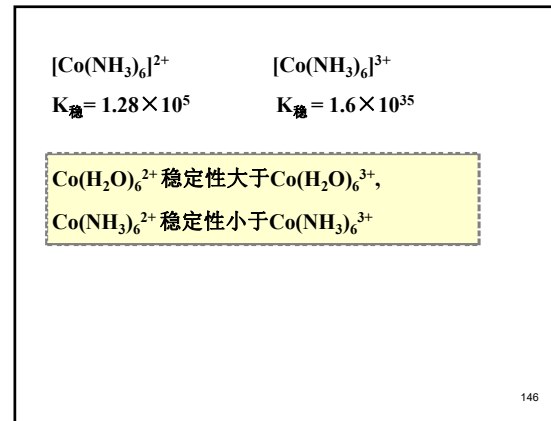
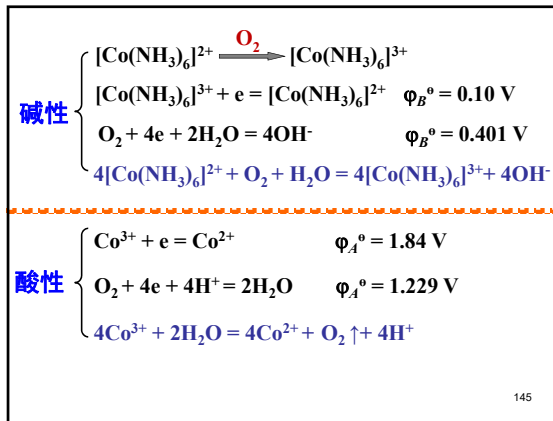
143



用氨水可将  $\text{Fe}^{2+}$  (或  $\text{Fe}^{3+}$ ) 与  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  进行分离。

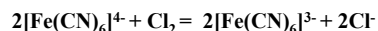
144



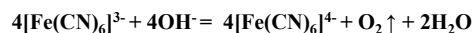




黄血盐易被  $\text{Cl}_2$  氧化:



赤血盐在碱性介质中有氧化作用, 在中性溶液中有微弱的水解:



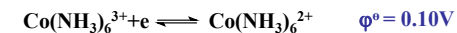
151



平面正方形  
 $dsp^2$  杂化, 稳定

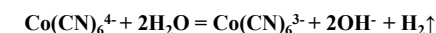
152

特别提示:



$\text{Co}^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$
氧化性很强	还原性较强	还原性很强

水就可以将  $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$  氧化:



153

### (3) 羰基配合物

通常金属价态较低如:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,



很多过渡金属均可形成羰基化合物, 除单核外, 还可形成双核、多核。

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

154

多数羰基化合物可直接合成:



其他方法:



羰基化合物熔、沸点低, 易挥发, 受热易分解成金属与CO, 可用于提纯金属。但羰基化合物有毒,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  吸入体内后, CO与血红蛋白结合, 胶体镍随血液进入全身器官。

155

### 18电子规则 (18 electrons rule)

EAN 有效原子序数规则 (Effective atomic number rule)

- (1) 中心原子的电子数加上配体提供的电子数之和应等于同周期稀有气体元素的原子序数;
- (2) 或者中心原子的价电子数加上配体提供的电子数之和等于18。



$$\text{EAN} = 28 + 2 \times 4 = 36 \quad \text{Kr}(36)$$

$$\text{Valent electron} = 10 + 2 \times 4 = 18$$

156



Valent electron =  $8 + 2 \times 5 = 18$

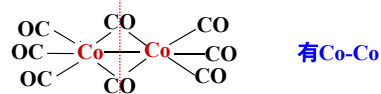
EAN =  $26 + 2 \times 5 = 36$



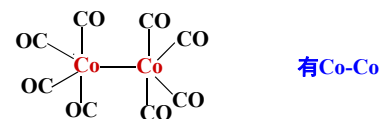
Valent electron =  $6 + 2 \times 6 = 18$

EAN =  $24 + 2 \times 6 = 36$

157



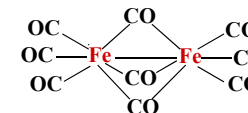
Valent electron =  $9 + 1 + 1 \times 2 + 2 \times 3 = 18$



Valent electron =  $9 + 1 + 2 \times 4 = 18$

金属-金属键是原子簇合物最基本的共同特点。

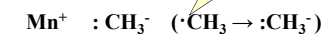
158



Valent electron =  $8 + 1 + 3 + 2 \times 3 = 18$



自由基

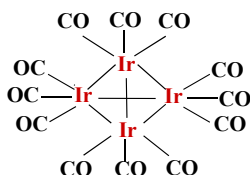


Valent electron =  $6 + 2 + 2 \times 5 = 18$

159

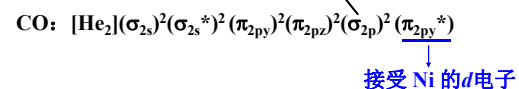
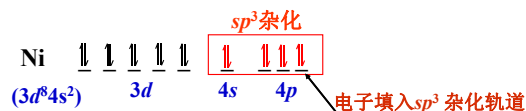
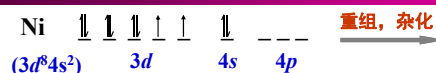
例题：若77号元素Ir可形成化合物  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ，试根据18电子规则画出  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  的结构。

解：总电子数 =  $4 \times 9 + 12 \times 2 = 60$ ，平均每个Ir周围有15个电子， $18 - 15 = 3$ ，还缺3个电子，因而每个Ir必须分别同另外3个金属形成3条M-M键方能达到18电子的要求，通过形成四面体原子簇的结构达到此目的。

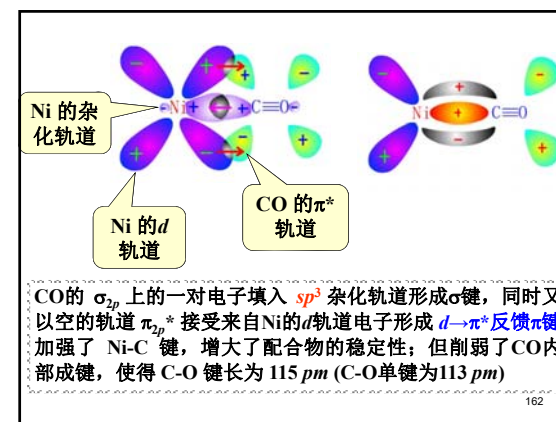


160

### 羰基配合物中存在反馈 $\pi$ 键

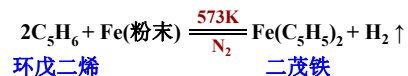


161



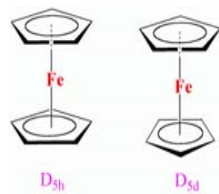
162

## (4) 夹心配合物 (Sandwich coordination compound)



$\text{C}_5\text{H}_5^-$  含有  $\pi_5^6$ , 是 6e 给予体

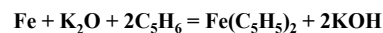
Fe(II) 与环戊二烯基生成夹心式化合物  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 称为环戊二烯基铁 (俗称二茂铁)。二茂铁及其衍生物被广泛用作火箭燃料添加剂、汽油抗震剂及橡胶熟化剂等。



二茂铁的重叠型和交错型构型

163

环戊二烯 ( $\text{C}_5\text{H}_6$ )



$$\text{Valent electron} = 6 + 2 \times 6 = 18$$

二苯铬:  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

$$\text{Valent electron} = 6 + 2 \times 6 = 18$$

二苯铬可作乙烯聚合的催化剂。

164

## (5) 其他配合物



--- 鉴定  $\text{Fe}^{3+}$  的灵敏反应



戊醇、丙酮等有机相稳定  
可鉴定  $\text{Co}^{2+}$

$\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的配合物  $\text{FeF}_6^{3-}$  和  $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$  常用于分析化学中对  $\text{Fe}^{3+}$  的掩蔽。

165

## 第七节 铂系元素

## 一、概述

1. 惰性, 多以单质形式存在。
2. 高熔点金属。  
(Os: 3318K  
Pd: 1825K)
3. 强的催化性能, 合成氨用 Ru 催化剂。

VIII		
Ru (钌) 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	Rh (铑) 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	Pd (钯) 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
Os (锇) 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	Ir (铱) 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	Pt (铂) 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>

正常价电子排布

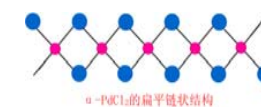
166

4. 强的吸氢能力, 1 体积 Pt 可溶 1000 体积  $\text{H}_2$ , Pd 也是吸氢能手, 1:700。
5. 多变氧化态, Pt: +2, +4, Os: +6, +8。
6. 惰性金属: Pd、Pt 溶于王水, Pd 溶于浓  $\text{HNO}_3$ , Ru、Rh 与王水微弱作用, Os、Ir 王水中也不溶。  
 $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
7. 与碱和氧化剂  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  等共熔时, 铂系金属被氧化。

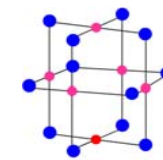
167

## 二、化合物

1、 $\text{PdCl}_2$      $\alpha$ - $\text{PdCl}_2$  链状结构  
              $\beta$ - $\text{PdCl}_2$  结构

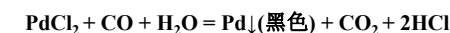


$\alpha$ - $\text{PdCl}_2$  的扁平链状结构



$\beta$ - $\text{PdCl}_2$  的  $\text{Pd}_2\text{Cl}_6$  结构单元 (每个 Pd 保持正方形)

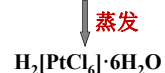
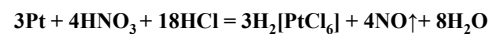
$\text{PdCl}_2$  是常用的催化剂, 且能还原 CO:



---- 检测微量 CO

168

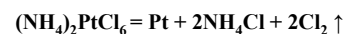
## 2、氯铂酸及其盐



(棕红色, 吸湿性强)

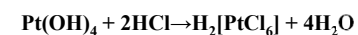
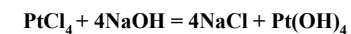
 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  橙红色晶体, 易溶于水和酒精 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  黄色晶体, 难溶于水

169

(1)  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  具有氧化性:(2)  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  受热分解:

---- 分离提纯金属 Pt

170

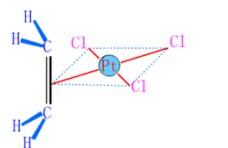
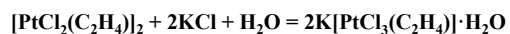
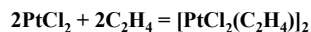
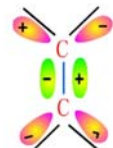
(3)  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  两性, 可溶于  $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 

两性



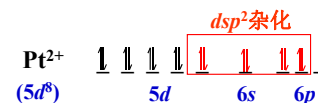
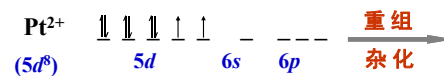
171

## 3、蔡斯盐

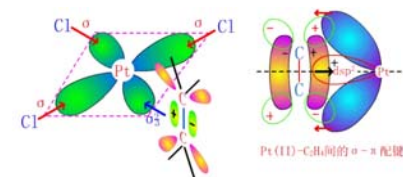
 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  阴离子结构

乙烯的结构

172

 $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  阴离子的杂化

173



$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  阴离子中,  $\text{Pt(II)}$  采取  $dsp^2$  杂化, 接受 3 个  $\text{Cl}$  原子的 3 对电子, 以及  $\text{C}_2\text{H}_4$  中的  $\pi$  电子形成 4 个  $\sigma$  键, 同时  $\text{Pt}$  充满电子的  $d$  轨道和  $\text{C}_2\text{H}_4$  的  $\pi^*$  空轨道重叠形成  $d \rightarrow \pi^*$  反馈  $\pi$  键, 加强了  $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_4$  键。

174

反馈 $\pi$ 键的形成，削弱了 $C_2H_4$ 内部成键，使 $C=C$ 键键长增加，削弱碳原子之间的作用，使乙烯易发生加成反应。

$C_2H_4$  中  $C=C$  为  $133.5\text{ pm}$

$K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$  中  $C=C$  为  $137\text{ pm}$

除Pt(II)外，Pd(II)、Ru(0)等均易形成乙烯配合物。

175

## 总复习

### 电化学

1、原电池：正负极、设计

2、Nernst 方程

3、元素电势图

将沉淀平衡、配位平衡与简单电极相关联？( $\varphi$ 如何变化)

eg:  $Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

已知  $\varphi^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) = 0.7971V$

### 配合物

1、配合物：命名、配位数、配阳离子

2、价键理论：杂化形式、分子构型

3、晶体场理论：第四周期金属离子的价电子排布，会计算 $n$ 、磁矩、 $d$ 电子分裂， $CFSE$

4、异构现象：四种异构现象，会写异构体

5、配位平衡：配位平衡与其他各种平衡相结合

6、配离子稳定性的比较。

从有无螯合效应、内外轨型、所处场的类型、分裂能等角度综合判断。

### 元素部分

1、各种效应 & 规则

(1) 惰性电子对效应

稳定性:  $Tl^+ > Tl^{3+}$   $Pb^{2+} > Pb^{4+}$   $Bi^{3+} > Bi^{5+}$

(2) 对角线规则

Li Be B C  
Na Mg Al Si

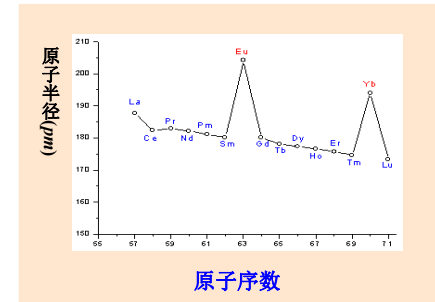
### (3) 镧系收缩效应

内过渡元素：从左至右原子半径大体逐渐减小的，只是幅度更小。这是由于新增加的电子填入外数第三层上，对外层电子的屏蔽效应更大，外层电子所受到的 $Z^*$ 增加的影响更小，半径减小得更慢。

周期数	$\Delta Z$	增加电子位于	$\sigma$	$\Delta Z^*$	$\Delta r/\text{pm}$
二、三	1	$ns$ 或 $np$	0.35	0.65	10
四、五、六	1	$(n-1)d$	0.85	0.15	5
镧系	1	$(n-2)f$	$\rightarrow 1$	很小	镧系收缩

179

镧系收缩：镧系元素从镧(57)到镥(71)的原子(离子)半径，随着原子序数的增大而缩小的现象(约 $15\text{ pm}$ )。



180

**镧系收缩的结果：**

镧系后面元素的原子半径、离子半径分别和同族上面一个元素的原子半径和离子半径较为接近。

	IVB	VB	VIB
第五周期	Zr	Nb	Mo
$r(pm)$	160	143	136
第六周期	Hf	Ta	W
$r(pm)$	159	143	137

上述三对元素半径十分接近，化学性质十分相似，常伴生在一起，难以分离。

181

**相邻元素原子半径减小的平均幅度是：**

非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

~10 pm      ~5 pm      ~1 pm

182

**2、卤化物的水解**

$\text{BCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{NCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{BiCl}_3$

**3、各种性质的比较****(1) 盐的热稳定性**

- a.  $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  稳定
- b.  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  较稳定
- c.  $\text{NO}_3^-$  较不稳定(掌握不同金属离子硝酸银分解产物)

d. 正盐比酸式盐稳定

e. 阳离子极化力越大，稳定性越差

分解温度： $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3 > \text{ZnCO}_3$

$\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{MHCO}_3 < \text{M}_2\text{CO}_3$

$\text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3$

**(2) 酸碱性**

$$\phi = \frac{\text{阳离子电荷}}{\text{阳离子半径}} = \frac{Z}{r}$$

$\phi$  越大，ROH 的酸性就越强；非羟基氧的数目；缩合酸

**(3) 熔沸点**

有无氢键、晶型、极化、晶格能等有关

**(4) 配合物稳定性****(5) 氧化还原性**

第四周期不规则性

氧化性： $\text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{HBrO}_3 > \text{HClO}_3$

$\text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

$\text{HBrO}_4 > \text{HClO}_4$

$\text{HBrO}_4 > \text{H}_5\text{IO}_6$

4、离子势( $\phi = z/r$ )与哪些参数有关。

5、一些重要的化学反应方程式。(可分类复习, 哪些是强氧化剂、强还原剂、既是氧化剂又是还原剂; 重要的副族金属: Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

## 6、俗称及分子式、某些离子及化合物的特征颜色。

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ : 紫色

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ : 紫色

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ : 蓝紫色

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ : 浅绿色

镉黄:  $\text{CdS}$

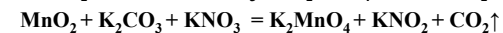
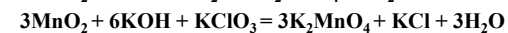
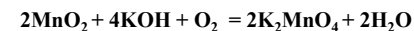
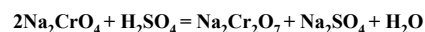
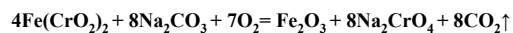
铬绿:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

海波:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

保险粉:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

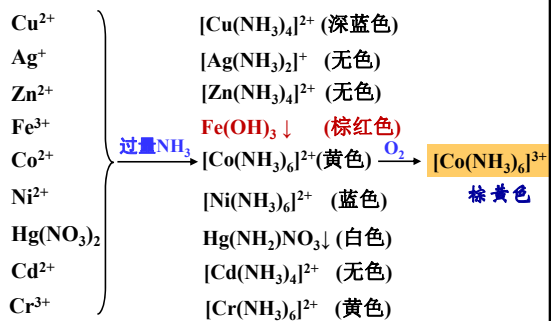
## 7、一些物质的制备

先把不溶性的矿转化成可溶性的。

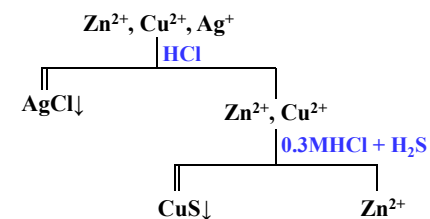
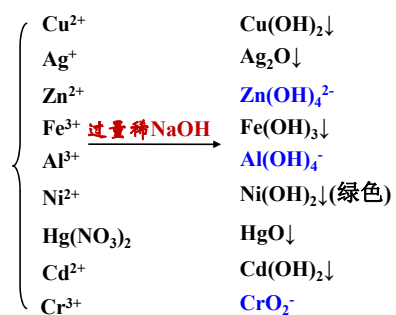


## 8、常见金属离子的分离。

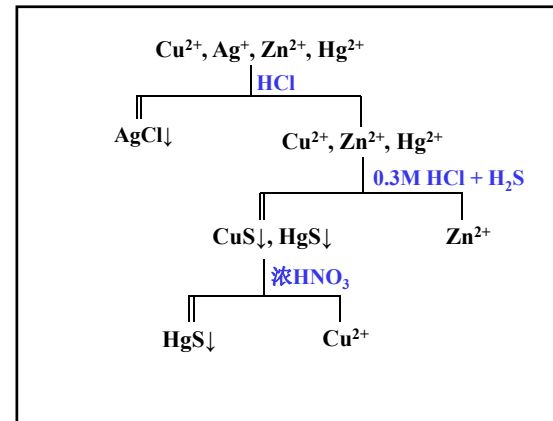
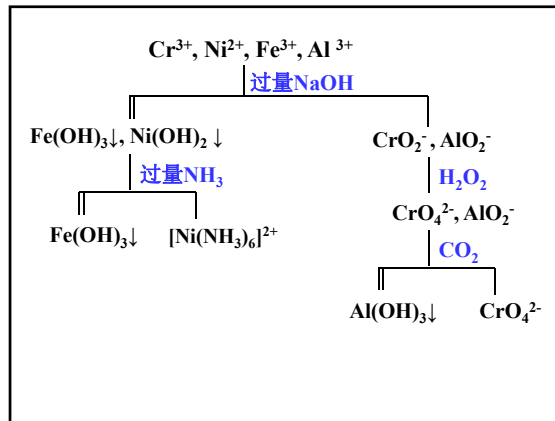
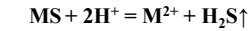
## (1) 与氨反应



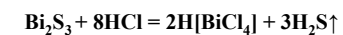
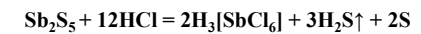
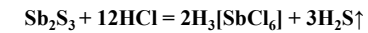
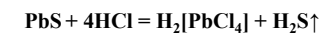
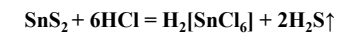
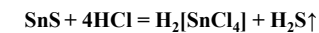
## (2) 与 NaOH 反应



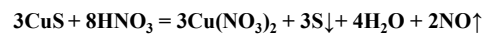
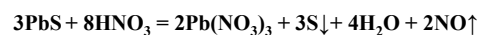
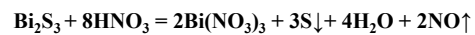


(3) 与  $\text{S}^{2-}$  反应 (金属硫化物溶解性)● 稀酸溶 ( $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{MnS}$ )

## ● 浓 HCl 配位溶解



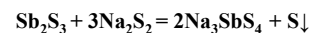
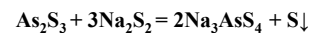
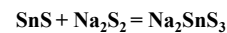
195

● 浓  $\text{HNO}_3$  溶解

196

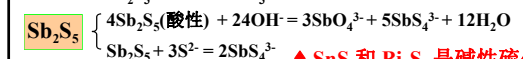
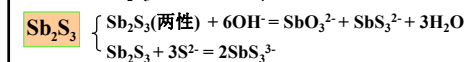
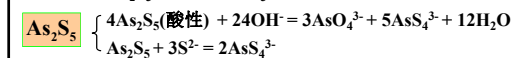
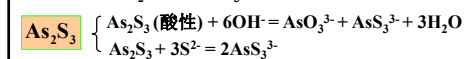
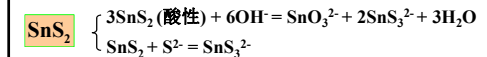
● 氧化碱溶 ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )

$\text{Na}_2\text{S}_2$  具氧化性



硫代砷酸钠

197

● 碱溶 (用  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{S}$ )

◆  $\text{SnS}$  和  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  是碱性硫化物, 不溶于  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{S}$ 。

198