

## 第19章 ds区元素

### §1 铜族元素

IB: Cu Ag Au

### §2 锌族元素

IIB: Zn Cd Hg



## §1 铜族元素

### 一、铜族元素通性

性质	元素符号	价电子构型	常见氧化态	r/(pm)	I <sub>1</sub> /(kJ·mol <sup>-1</sup> )
铜	Cu	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	+1, +2	128	750
银	Ag	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	+1	144	735
金	Au	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	+1, +3	144	895

铜族元素的价电子构型通式: (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>1</sup>

cf { IB族: 次外层18e, 最外层1e  
IA族: 次外层8e, 最外层1e

从屏蔽常数的角度考虑。

铜族元素	价电子构型	I <sub>1</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>	碱金属	价电子构型	I <sub>1</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>
Cu	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	745	K	4s <sup>1</sup>	419
Ag	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	731	Rb	5s <sup>1</sup>	403
Au	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	890	Cs	6s <sup>1</sup>	376

Cu-Ag-Au: 金属性依次减弱

K - Rb - Cs: 金属性依次增强

K(19): 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>1</sup>

根据分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 16.80$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z-\sigma)^2}{n^2} eV$$

$$= \frac{-13.6 \times (19 - 16.8)^2}{4^2} eV = -4.11 eV$$

Cu(29): 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>

根据分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 18 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 25.30$$

$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z-\sigma)^2}{n^2} eV$$

$$= \frac{-13.6 \times (29 - 25.3)^2}{4^2} eV = -11.64 eV$$

说明: 同一周期, E<sub>4s</sub>(ds区元素) < E<sub>4s</sub>(s区元素), 所以s区元素更活泼!

## 二、铜族金属单质

### 1、存在

三种形式 { 游离态  
氧化物  
硫化物

辉铜矿: Cu<sub>2</sub>S

黄铜矿: CuFeS<sub>2</sub>

赤铜矿: Cu<sub>2</sub>O

黑铜矿: CuO

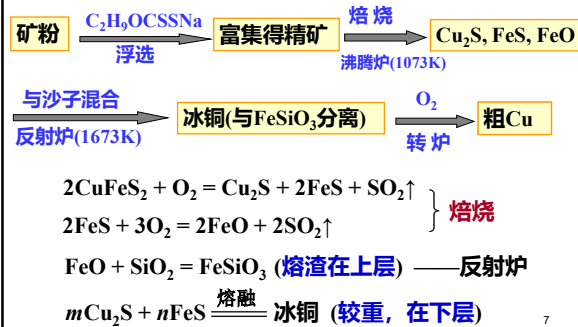
孔雀石: Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub>

辉银矿: Ag<sub>2</sub>S

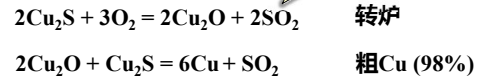
## 2、冶炼

### (1) 铜的冶炼(火法)

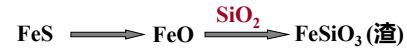
浮选剂 ○——



7

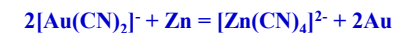
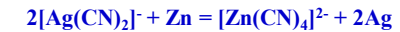
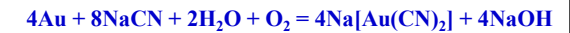
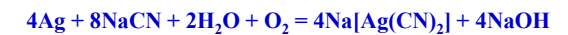
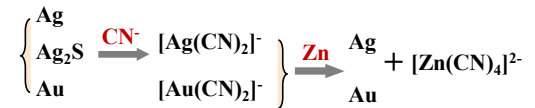


可用于制  
备硫酸



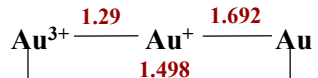
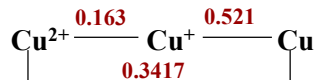
8

### (2) Ag和Au冶炼 —— 湿法冶金, 氰化氧化法



9

$\varphi_A^\circ$ :

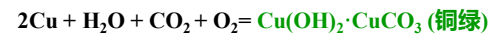


10

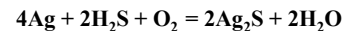
## 3、化学性质

按 Cu-Ag-Au 活泼性递减

### (1) 潮湿空气中:



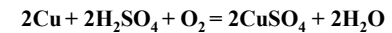
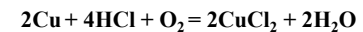
### (2) 与 S 或 H<sub>2</sub>S 作用:



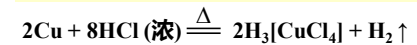
11

### (3) 与非氧化性酸作用:

Cu 不能从稀酸中置换出氢气, 但有空气存在时, Cu可缓慢溶解于稀酸中

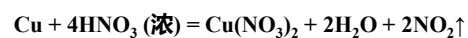
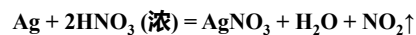
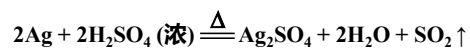
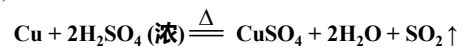


加热时Cu 还可溶于浓 HCl 中:



12

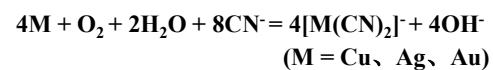
## (4) 与氧化性酸



**Au 只能溶于王水:**



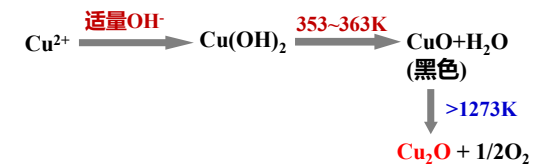
13

(5) 与  $\text{CN}^-$  在空气作用下

14

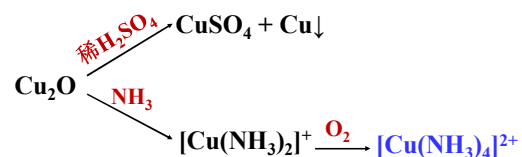
## 三、铜族元素的化合物

## 1、氧化物和氢氧化物

(1)  $\text{CuO}$ : 热稳定性高

**CuO 和  $\text{Cu}_2\text{O}$  都不溶于水**

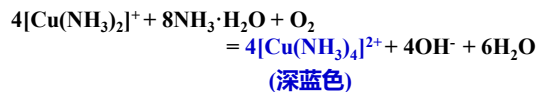
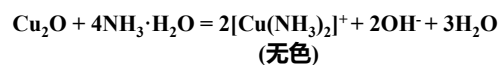
15

(2)  $\text{Cu}_2\text{O}$ : 共价型化合物, 呈弱碱性

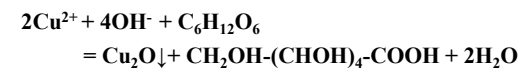
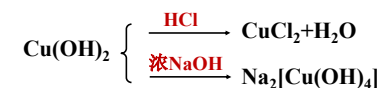
16

◆ 弱碱性, 溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 发生歧化反应:

## ◆ 溶于氨水, 生成配合物:



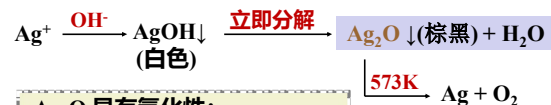
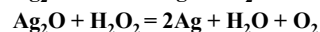
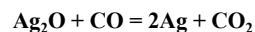
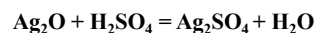
17

(3)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : 两性偏碱性

—— 检验糖尿病



18

(4)  $\text{Ag}_2\text{O}$ : $\text{Ag}_2\text{O}$  具有氧化性: $\text{Ag}_2\text{O}$  为中强碱, 易溶于酸:

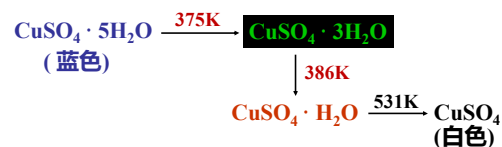
19

## 2、盐类

## (1) 硫酸铜

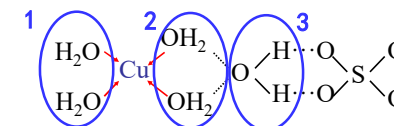
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称胆矾, 可用铜屑或氧化物溶于硫酸中制得。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  在不同温度下可逐步失水:



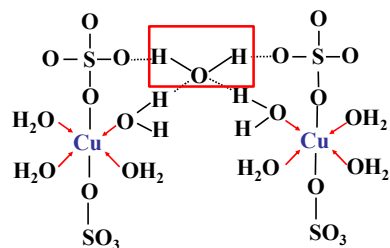
20

高于  $600^\circ\text{C}$  时加热  $\text{CuSO}_4$  可分解为  $\text{CuO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_2$ :



加热失水时, 先失去  $\text{Cu}^{2+}$  左边的两个非氢键水, 再失去  $\text{Cu}^{2+}$  右边的两个水分子, 最后失去以氢键与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的水分子。

21

 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的结构示意图

22

波尔多液:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1:1:100$



无水硫酸铜为白色粉末, 不溶于乙醇和乙醚, 吸水性很强, 吸水后呈蓝色, 利用这一性质可检验乙醇和乙醚等有机溶剂中的微量水, 并可作干燥剂。

23

## (2) 氯化铜和氯化亚铜

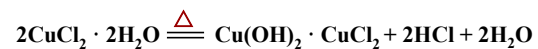
$\text{CuCl}_2$  不但溶于水, 而且溶于乙醇和丙酮, 说明其具有较强共价性。

在很浓的溶液中呈黄色, 在浓溶液中显绿色, 在稀溶液中显蓝色。

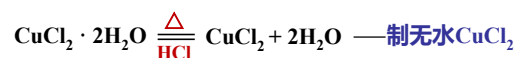
蓝色:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$   
黄色:  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  } 两者并存显绿色

24

**CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 受热分解:**

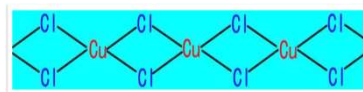


所以制备无水 CuCl<sub>2</sub> 时, 要在 HCl 气流中加热脱水, 无水 CuCl<sub>2</sub> 进一步受热分解为 CuCl 和 Cl<sub>2</sub>。



25

**卤化亚铜是共价化合物**



卤化亚铜都是白色的难溶化物, 其溶解度依 Cl、Br、I 顺序减小。

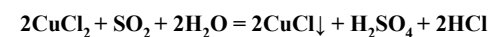
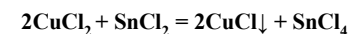
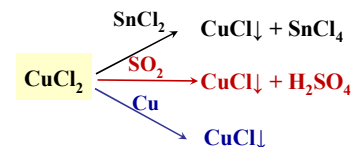
**拟卤化铜也是难溶物, 如:**

$$\text{CuCN 的 } K_{\text{sp}} = 3.2 \times 10^{-20}$$

$$\text{CuSCN 的 } K_{\text{sp}} = 4.8 \times 10^{-15}$$

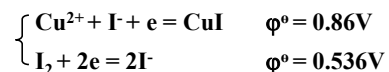
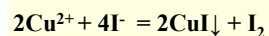
26

**用还原剂还原卤化铜可以得到卤化亚铜:**



27

**CuI 可由 Cu<sup>2+</sup> 和 I<sup>-</sup> 直接反应制得:**



---- 碘量法测 Cu<sup>2+</sup> 的含量

28

**分析化学中测定 Hg 的含量:**

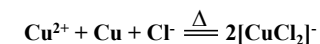
将涂有 CuI 的纸条悬挂在实验室中, 可以根据其颜色的变化测定空气中汞的含量:



假如在 288K 经过 3h 白色 CuI 不变色, 说明空气中的汞低于允许含量(0.1mg/m<sup>3</sup>); 若在 3h 内变为亮黄至暗红色, 说明空气中的汞已超过允许含量。

29

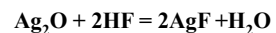
**CuCl<sub>2</sub> + Cu = 2CuCl↓, CuCl 易溶于盐酸, 由于形成配离子, 溶解度随盐酸浓度增加而增大。用水稀释氯化亚铜的浓盐酸溶液则又析出 CuCl 沉淀:**



通常将 CuCl<sub>2</sub> 溶液、浓盐酸和铜屑共煮制得 CuCl ↓

30

### (3) 卤化银



(蒸发浓缩制得AgF晶体)

31

### AgX的某些性质

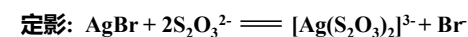
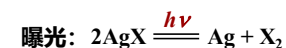
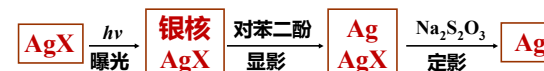
	颜色	溶度积	键型	晶格类型
AgF	白	—	离子	NaCl
AgCl	白	$1.77 \times 10^{-10}$	过渡	NaCl
AgBr	淡黄	$5.35 \times 10^{-13}$	过渡	NaCl
AgI	黄	$8.52 \times 10^{-17}$	共价	ZnS

AgCl、AgBr、AgI都有感光分解的性质，可作感光材料。

32



### 关于照相原理



33

### (4) 硝酸银

- AgNO<sub>3</sub> 见光分解，痕量有机物促进其分解，因此把 AgNO<sub>3</sub> 保存在棕色瓶中。
- AgNO<sub>3</sub> 是一种氧化剂，即使室温下，许多有机物都能将它还原成黑色的银粉。

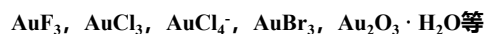
#### 一些难溶的 Ag 的化合物

Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (白色)	Ag <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> (桔黄色)
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (黄色)	Ag <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> (浅黄色)
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (砖红色)	

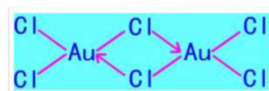
34

### (5) 金的化合物

Au(III)是金的常见的氧化态，如：



AuCl<sub>3</sub> 无论在气态或固态(红色)，它都是以二聚体 Au<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 的形式存在，具有氯桥结构。



35

### 3、铜族元素的配合物

- 铜族元素的离子具有18e结构，既呈较大的极化力，又有明显的变形性，因而化学键带有部分共价性；
- 可形成多种配离子，大多数阳离子以 sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup>、dsp<sup>2</sup> 等杂化轨道和配体成键；
- 易和 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、X<sup>-</sup> (包括拟卤离子) 等形成配合物。

36

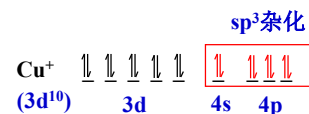
## (1) 铜(I)配合物

$\text{Cu}^+$ 为 $d^{10}$ 电子构型，具有空的外层  $s$  和  $p$  轨道，它能以 $sp$ 、 $sp^2$  或  $sp^3$  等杂化轨道和  $X^-$  (除 $F^-$ 外)、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$  等易变形的配体形成配合物，如 $\text{CuCl}_3^{2-}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 等，大多数 $\text{Cu(I)}$ 配合物是无色的。

$\text{Cu}^+$  的卤离子配合物的稳定性顺序为  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。

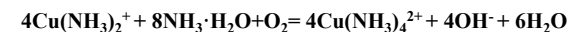
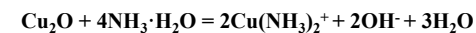
37

例如： $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$



正四面体构型

38



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Ac}$  用于合成氨工业中的铜洗工序，吸收合成氨中对催化剂有毒害的 $\text{CO}$ ；加热后放出 $\text{CO}$ ，继续循环使用：



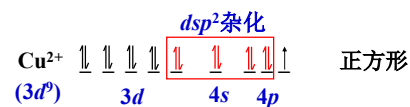
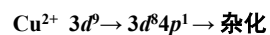
39

## (2) 铜(II)配合物

- $\text{Cu}^{II}$ 为 $d^9$ 电子构型，有1个成单电子，可发生 $d-d$ 跃迁， $\text{Cu}^{II}$ 化合物大多有颜色。
- $\text{Cu(II)}$ 的八面体配合物中，如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{CuF}_6^{4-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 等，大多为四短两长的拉长八面体，只有少数为压扁的八面体，这是由于 $\text{John-Teller}$ 效应引起的。
- $\text{Cu}^{2+}$ 与单齿配体一般形成配位数为4的正方形配位单元，如 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ( $dsp^2$ 杂化)等。

40

例如： $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

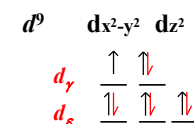


正方形

若按照杂化轨道理论， $\text{Cu}^{2+}$  的 $3d$ 电子激发至高能轨道， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $\text{Cu}^{2+}$ 易表现出极其活泼的还原性，但实际上 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 稳定，说明该电子并未被激发到更高能量的轨道去，同时说明杂化轨道理论有缺陷。

41

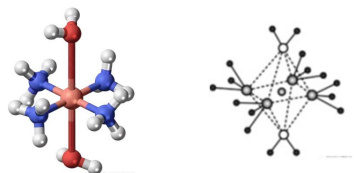
接下来用晶体场理论简单理解 $\text{Cu}^{2+}$ 是如何杂化和形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的。首先， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 其实不是四配位体，而是六配位，化学式是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。



配离子构型畸变主要指在八面体场中中心的两个 $d_{\gamma}$ 轨道填充的电子数不同，引起 $\text{John-Teller}$ 效应。

42

$dz^2$ 轨道有2个电子,  $dx^2-y^2$ 轨道有1个电子, 整个 $dz^2$ 轨道因为屏蔽作用较大, 导致配位体 $H_2O$ 分子(O原子)受到的吸引力较小, 远离 $Cu^{2+}$ , 于是八面体的纵向被拉长。



43

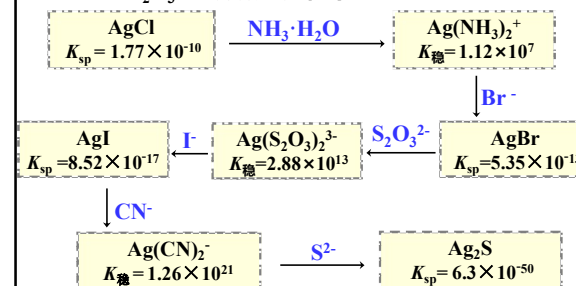
纵向的两个点离得太远后, 就只观察到中间那个平面四边形的结构, 于是误以为铜氨离子是 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的平面四边形。但其实 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 是一个拉长的八面体, 对于 $d^9$ 结构, 这种八面体畸变会很明显, 称之为姜-泰勒(Jahn-Teller)效应。

因此铜氨离子是八面体, 那么 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 中 $Cu^{2+}$ 是 $sp^3d^2$ 杂化, 离子空间构型是畸变八面体, 忽略 $H_2O$ 后,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 是平面四边形。

44

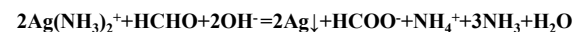
### (3) 银的配合物

$Ag^+$ 通常以 $sp$ 杂化轨道与配体如 $Cl^-$ 、 $NH_3$ 、 $CN^-$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 等形成稳定性不同的配离子。



45

### 银镜反应:



### 注意:

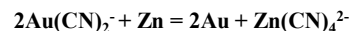
注意镀银后的银氨溶液不能贮存, 因放置时(天热时不到一天)会析出有强爆炸性的 $Ag_3N$ 沉淀, 可在银氨溶液中加 $HCl$ 转化为 $AgCl$ 沉淀回收。



46

### (4) 金的配合物

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$  (或  $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ ) 和  $KAu(CN)_2$  是金的典型配合物。

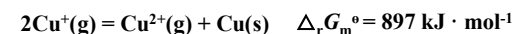
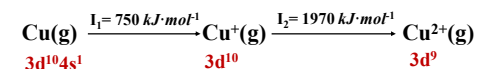


47

### 四、Cu(I)和Cu(II)的转化

铜的常见氧化态为 +1 和 +2, 同一元素不同氧化态之间可以相互转化。这种转化与它们存在的状态、阴离子的特性、反应介质等有关。

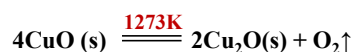
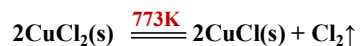
1. 气态时:  $Cu^+(g)$ 比 $Cu^{2+}(g)$ 稳定, 由 $\Delta_r G_m$ 的大小可以看出这种热力学的倾向。



48



2. 固态时:  $\text{Cu}^{2+}$  的极化作用大于  $\text{Cu}^+$ , 固态的  $\text{Cu}^{2+}$  化合物能分解为  $\text{Cu}^+$  化合物, 说明  $\text{Cu}^+$  的化合物比  $\text{Cu}^{2+}$  稳定。



49

3. 水溶液中: 简单的  $\text{Cu}^+$  离子不稳定, 易发生歧化反应, 产生  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}$ 。



$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592} = \frac{1 \times (0.521 - 0.163)}{0.0592} = 6.05$$

$$K^\ominus = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 1.12 \times 10^6$$

50

水溶液中  $\text{Cu(I)}$  的歧化是有条件的、相对的:



- 若  $[\text{Cu}^+]$  较大时, 平衡向生成  $\text{Cu}^{2+}$  方向移动, 发生歧化;
- 若  $[\text{Cu}^+]$  降低到非常低时 (如生成难溶盐, 稳定配离子等), 反应将发生逆转 (用反歧化表示)。

51

水溶液中, 要使得  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ , 须具备两个条件:



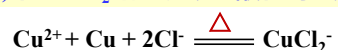
存在能降低  $[\text{Cu}^+]$  的沉淀剂或配位剂

存在与  $\text{Cu}^{2+}$  反应的还原剂

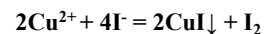
- ★ 有还原剂 (如  $\text{Cu}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{I}^-$  等) 存在, 与  $\text{Cu}^{2+}$  反应。
- ★ 有能降低  $[\text{Cu}^+]$  的沉淀剂或配合剂 (如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等)。

52

(1) 将  $\text{CuCl}_2$  溶液、浓盐酸和铜屑共煮:



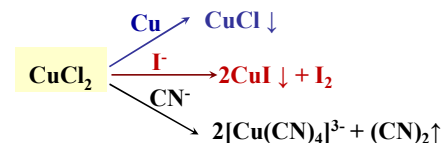
(2)  $\text{CuSO}_4$  溶液与  $\text{KI}$  溶液作用可生成  $\text{CuI}\downarrow$ :



(3)  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{CN}^-$  (拟卤离子) 反应:



53



54

### 五、IB族元素性质与IA族元素性质的对比

物理化学性质	IA	IB
价电子构型	$ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^1$
密度、熔、沸点、半径及金属键	较IB低，半径大，金属键较弱	较IA高，半径小，金属键较强
导电导热及延展性	不如IB	很好
第一电离能、升华热、水合能	低	高
第二、三电离能	高	低

55

世界上最早发现并使用锌的是中国，在10~11世纪中国是首先大规模生产锌的国家。明朝末年宋应星所著的《天工开物》一书中有世界上最早的关于炼锌技术的记载。1750~1850年人们已开始用氧化锌和硫化锌来治病。

56

### §2 锌族元素

- 一、锌族元素通性
- 二、锌族元素单质
- 三、锌族元素化合物
- 四、Hg(I)和Hg(II)的相互转化
- 五、IIB族与IIA族元素性质的对比
- 六、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 的污染和废液处理

- 氧化物
- 硫化物
- 卤化物
- 配合物

57

### 一、锌族元素通性

	价电子	$I_1$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	电负性	$\phi_A^\circ(M^{2+}/M)$
Zn(锌)	$3d^{10}4s^2$	906	1.6	-0.760 V
Cd(镉)	$4d^{10}5s^2$	868	1.7	-0.403 V
Hg(汞)	$5d^{10}6s^2$	1007	1.9	+0.851 V

- 锌族元素的价电子构型通式:  $(n-1)d^{10}ns^2$
- 特征氧化态: +2 (Hg还有+1,  $Hg_2^{2+}$ 双聚)
- 化学活性:  $Zn > Cd > Hg$

58

### 1. 同周期IIB族元素与IB族元素的对比

铜族元素 (IB)	r/pm	熔点/K	锌族元素 (IIB)	r/pm	熔点/K
Cu	128	1356	Zn	133	693
Ag	144	1235	Cd	149	594
Au	144	1337	Hg	160	234

- 原子半径大小:  $IB < IIB$
- 金属活性:  $IB < IIB$
- 金属键强弱:  $IB > IIB$
- 熔点高低:  $IB > IIB$

59

结构与性质	IIB	IB
价电子构型	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^{10}ns^1$
金属性	原子半径大，金属活性好，晶体易变形，金属键不完全，溶沸点较低	金属活性性差，原子半径小，结构紧密，金属键完全，溶沸点较高
氧化态	Zn、Cd(+2) Hg(+2, +1, $Hg_2^{2+}$ 双聚)	Cu(+1, +2) Ag(+1) Au(+1, +3)

60

## 2. 存在形式 (以硫化物为主)

- 闪锌矿:  $\text{ZnS}$
- 菱锌矿:  $\text{ZnCO}_3$
- 辰砂(朱砂):  $\text{HgS}$  (含辰砂的叶腊石俗称“鸡血石”)
- 硫镉矿(很少单独存在, 微量共存于闪锌矿):  $\text{CdS}$

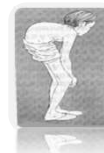


闪锌矿      菱锌矿      辰砂      鸡血石

61

## 3. 锌族元素的生物作用及毒性

- 锌是最重要的生命必需的微量元素之一, 是人体多种蛋白质的核心组成部分;
- 金属镉本身无毒, 但其化合物大多具有毒性, 镉污染会引起骨痛病, 含镉废水需处理后才能排放;
- 汞及其化合物大多有毒, 吸入汞蒸气会造成慢性中毒, 而汞的有机化合物会对水域造成严重污染而致“水俣病”, 汞需密封储藏。



骨痛病  
(1955年)



水俣病  
(1954年)

62

Q1. 若汞不密封, 应如何保存?



汞面上覆盖一层10%的NaCl溶液(或乙二醇、甘油等)。

Q2. 若汞洒落, 应如何处置?

尽量收集, 撒硫粉形成难溶 $\text{HgS}$ , 亦可倒入饱和 $\text{Fe}^{3+}$ 盐溶液使汞氧化除去。

63

## 二、锌族元素单质

### 1. 物理性质

- 锌族金属均为银白色
- 溶沸点较低(弱的金属键)
- 汞是常温下唯一的液体金属, 密度大, 蒸气压低(作气压计), 在-20~300 °C 膨胀系数均匀, 不润湿玻璃(作温度计)
- 锌族元素之间及与其他金属之间易形成合金, 例: 黄铜为铜和锌的合金; 汞齐是汞溶解多种金属形成的合金
- 钠汞齐: 常用作有机合成中的还原剂
- 钛汞齐: 在 213 K 才凝固, 用作低温温度计

注: 齐是我国古代对合金的称谓。<sup>64</sup>

### 2. 化学性质

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{IIB族: 次外层 } 18e, \text{ 最外层 } 2e \\ \text{IIA族: 次外层 } 8e, \text{ 最外层 } 2e \end{array} \right.$

从屏蔽常数的  
角度考虑。

同周期化学活性:  $\text{IIA} > \text{IIB}$

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{IIB族: 次外层 } 18e, \text{ 最外层 } 2e \\ \text{IB族: 次外层 } 18e, \text{ 最外层 } 1e \end{array} \right.$

从标准电极电  
势的角度考虑。

同周期化学活性:  $\text{IIB} > \text{IB}$

65

以第四周期 Ca 和 Zn 为例分别计算其4s电子的能量

$$\text{Ca}(20): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$$

根据分组: (1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p)...

$$\sigma(4s) = 8 \times 0.85 + 10 \times 1.00 + 1 \times 0.35 = 17.15$$

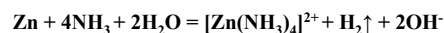
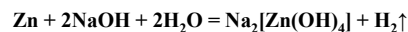
$$\begin{aligned} E_{4s} &= \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV \\ &= \frac{-13.6 \times (20 - 17.15)^2}{4^2} eV = -6.90 eV \end{aligned}$$

66



## (5) 与碱反应:

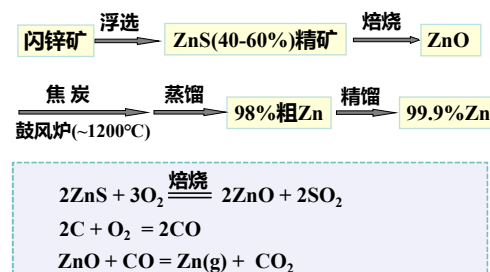
Zn 是两性金属, 除与酸反应, 亦可溶于强碱和氨水:



73

## 3、锌族元素的提取

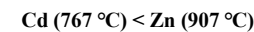
## (1) Zn 的冶炼



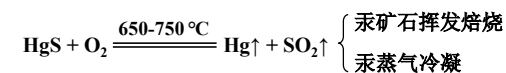
74

## (2) Cd 的提取

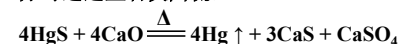
炼锌时的副产品, 利用和锌的沸点差别获得。



## (3) Hg 的提取



亦可通过生石灰固硫:



---- 经蒸馏后可得 99.9% 的金属汞

75

## 三、锌族元素化合物

- 氧化物
- 硫化物
- 卤化物
- 配合物

锌和镉在常见的化合物中氧化数为 +2。

汞有 +1 和 +2 两种氧化数, 但一价 Hg 以二聚形式存在:  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。

多数盐类含有结晶水, 形成配合物倾向也大。

76

## 问题

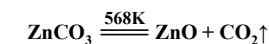
为什么锌族元素的化合物大多无色?  
而镉与汞的硫化物与碘化物却有颜色?

由于锌族  $\text{M}^{2+}$  离子为  $18e$  构型, 均为无色, 因而一般化合物也无色。但是因为阳离子的极化作用和变形性依  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  顺序增强, 导致  $\text{Cd}^{2+}$  特别是  $\text{Hg}^{2+}$  与易变形的阴离子如  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{I}^-$  离子等形成的化合物具有明显的共价性, 呈现较深的颜色和较低的溶解度。

77

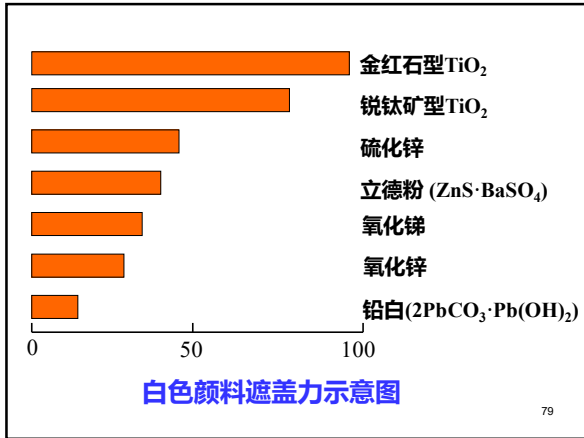
## 1、氧化物和氢氧化物

金属单质分别在氧气中燃烧可得到相应的氧化物, 或由相应碳酸盐热分解得到氧化物:

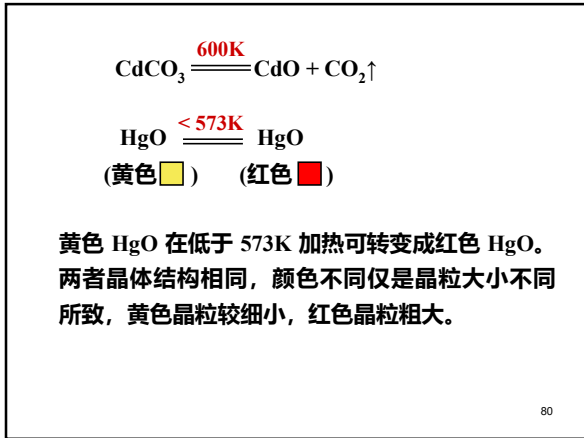


ZnO 俗名锌白, 受热时是黄色的, 但冷时为白色, 常用作白色颜料; 粘合剂:  $\text{ZnO} + \text{丁香油}$ , 可很快凝固并坚硬, 可做补牙填料; 无毒, 可用作软膏, 治疗皮肤病。

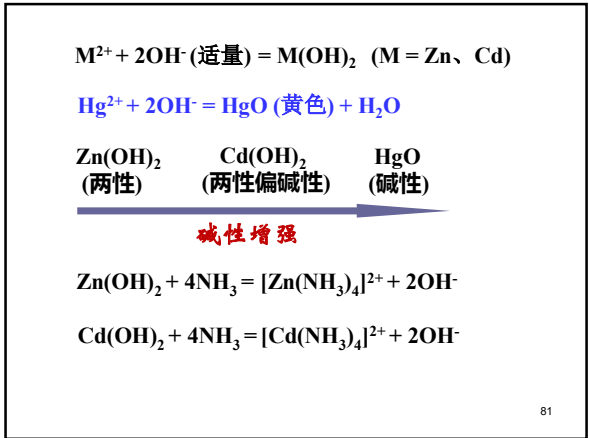
78



79



80



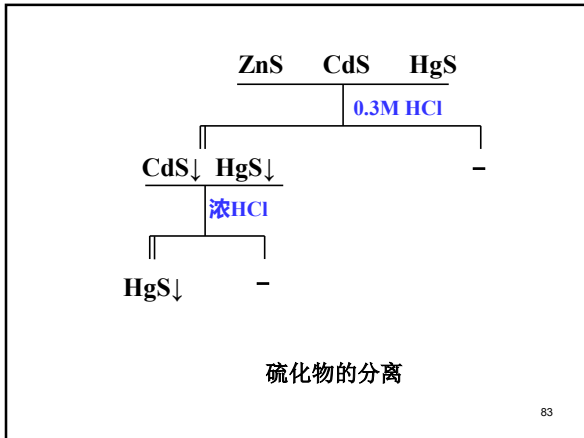
81

### 2、硫化物

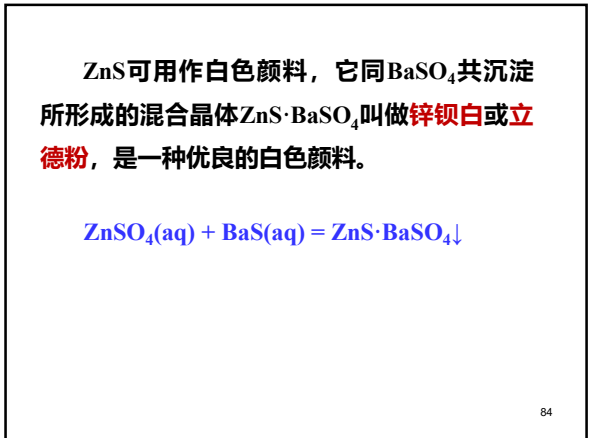
	$K_{\text{sp}}$	颜色	溶解情况
ZnS	$1.2 \times 10^{-23}$	白	溶于0.3 mol/L HCl
CdS	$8.0 \times 10^{-27}$	黄	溶于浓 HCl
HgS	$1.6 \times 10^{-52}$	黑	溶于王水与Na <sub>2</sub> S

$3\text{HgS} + 2\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{HgCl}_4] + 3\text{S}\downarrow + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2[\text{HgS}_2]$  (二硫汞酸钠)

82



83



84

在晶体ZnS中加入微量的金属作活化剂，经光照后能发出不同颜色的荧光，这种材料叫荧光粉，可制作荧光屏、夜光表等，如：

加银为蓝色

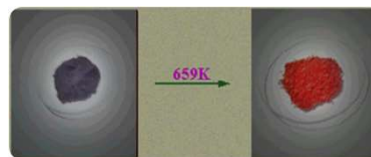
加铜为黄绿色

加锰为橙色

CdS 用做黄色颜料，称为**镉黄**。可耐光、耐热、耐碱，用于绘画颜料和油漆。

85

• 朱砂(HgS)是红色颜料，也是中药



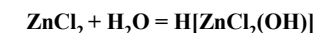
黑色 HgS 加热到 659K 转变为较稳定的红色变体

86

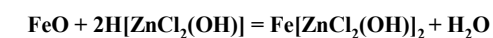
### 3、卤化物

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

氯化锌的浓溶液形成如下的配合酸：



该配合物具有显著酸性，能溶解金属氧化物：



87

### 焊药水



ZnCl<sub>2</sub>的浓溶液通常称为焊药水，在焊接金属时用它溶解清除金属表面上的氧化物而不损坏金属表面，水分蒸发后，熔化的盐覆盖在金属的表面，使之不再氧化，能保证焊接金属的直接接触。

88

### 氯化锌溶液蒸干：



所以制备无水 ZnCl<sub>2</sub> 要在 HCl 气流中加热脱水或热处理金属 Zn。

89

#### (2) HgCl<sub>2</sub> (升汞)

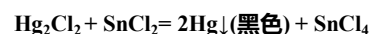
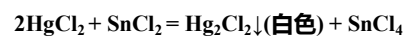
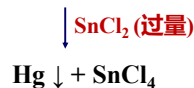
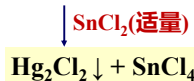
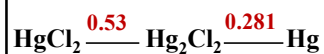
剧毒，内服0.2 ~ 0.4g可致死，微溶于水，在水中很少电离，主要以 HgCl<sub>2</sub> 分子形式存在。



水解性：  $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl-Hg-OH}\downarrow + \text{HCl}$

氨解彻底：  $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{Cl-Hg-NH}_2\downarrow(\text{白色}) + \text{HCl}$

90

**氧化性:**

—— 定性检验  $\text{Hg}^{2+}$  或  $\text{Sn}^{2+}$

91

 **$\text{HgCl}_2$  的氧化性**

加入适量  $\text{SnCl}_2$   
(生成白色  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ )



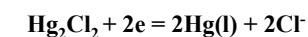
加入过量  $\text{SnCl}_2$   
(生成黑色  $\text{Hg} \downarrow$ )

92

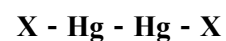
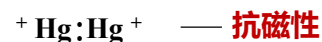
**(3)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (甘汞)**

- 味甜, 通常称为甘汞, 无毒
- 不溶于水的白色固体
- $\text{Hg}(\text{I})$  无成单电子, 有抗磁性
- 对光不稳定  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  常用来制做甘汞电极, 电极反应为:



93



—— 线型结构

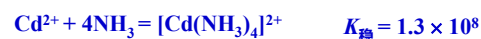
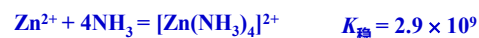
94

**4、配合物**

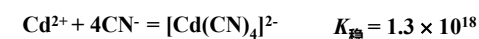
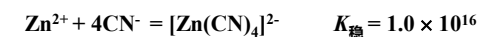
由于锌族  $\text{M}^{2+}$  为 18 电子层结构, 具有很强的极化力与明显的变形性, 因此比相应主族元素有较强的形成配合物的倾向。在配合物中, 常见的配位数为 4,  $\text{Zn}^{2+}$  的配位数为 4 或 6。

**(1) 氨配合物**

$\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子与氨水反应, 生成稳定氨配合物:



95

**(2) 氰配合物**

$\text{Hg}_2^{2+}$  离子形成配离子的倾向较小。

96



### (3) 其他配合物

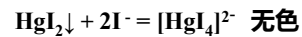
Hg<sup>2+</sup>离子可以与卤素离子和 SCN<sup>-</sup> 离子形成一系列配离子:



Hg<sup>2+</sup>与卤离子形成配合物稳定性依 Cl<sup>-</sup>-Br<sup>-</sup>-I<sup>-</sup> 顺序增强。

97

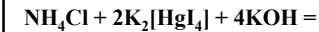
Hg<sup>2+</sup>与过量 KI 反应, 首先产生红色碘化汞沉淀, 然后沉淀溶于过量的KI中, 生成无色的配离子:



视频: Hg<sup>2+</sup>与 I<sup>-</sup> 的反应

98

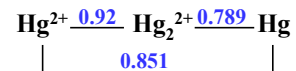
K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]和KOH的混合溶液, 称为奈斯勒试剂, 如溶液中有微量NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子存在时, 滴入试剂立刻生成特殊的红棕色的碘化氨基·氧合二汞(II)沉淀:



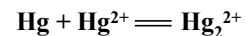
-----这个反应常用来鉴定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 NH<sub>3</sub>。

99

### 四、Hg(I)和Hg(II)的相互转化

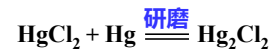
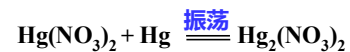


φ<sub>右</sub> < φ<sub>左</sub>, 所以:



100

Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 在水溶液中可以稳定存在, 歧化趋势很小。因此, 常利用Hg<sup>2+</sup>与Hg的反歧化反应制备亚汞盐, 如:

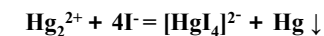
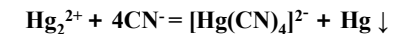
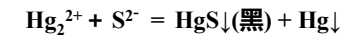


101

### 如何发生歧化反应呢?

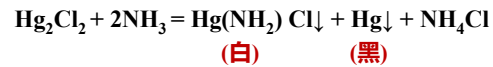


当改变条件, 使 Hg<sup>2+</sup>生成沉淀或配合物大大降低 Hg<sup>2+</sup> 浓度, 歧化反应便可以发生, 如:



102

用氨水与 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 反应，由于 $\text{Hg}^{2+}$ 同 $\text{NH}_3$ 生成了比 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 溶解度更小的氨基化合物 $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ，使 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 发生歧化反应：



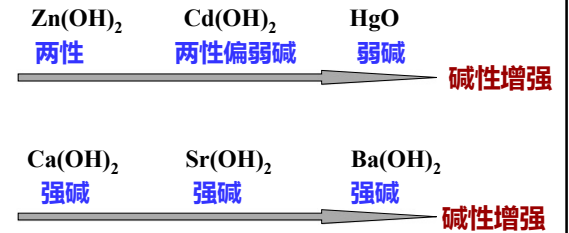
103

#### 五、IIB族元素性质与IIA族元素性质的对比

- 1、熔沸点：**IIB族金属的熔、沸点比IIA族金属低，汞常温下是液体。
- 2、化学活性：**IIB族元素化学活性比IIA族元素低，它们的金属性比碱土金属弱，并按 Zn-Cd-Hg 顺序减弱，与碱土金属递变的方向相反。
- 3、键型和配位能力：**IIB族元素形成共价化合物和配离子的倾向比碱土金属强得多。

104

#### 4、氢氧化物的酸碱性及变化规律：

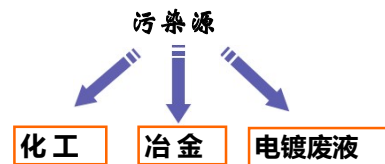


105

**5、盐的性质：**两族元素的硝酸盐都易溶于水，IIB族元素的硫酸盐是易溶的，而钙、锶、钡的硫酸盐则是微溶的。两族元素的碳酸盐又都难溶于水。IIB族元素的盐在溶液中都有一定程度的水解，而钙、锶、钡盐则不水解。

106

#### 六、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 的污染和废液处理



$\text{Cd}^{2+}$ : 积累性中毒，抑制  $\text{Ca}^{2+}$  的吸收，“骨痛病”。

$\text{Hg}^{2+}$ : 以脑损害为特征，“水俣病”为  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  中毒。

107

#### 1、含 $\text{Cd}^{2+}$ 废液处理：

##### (1) 化学沉淀法



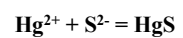
##### (2) 离子交换法

利用  $\text{Cd}^{2+}$  离子比水中其它离子与阳离子交换树脂有较强的结合力，优先交换。

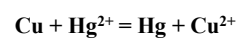
108

## 2、含 $\text{Hg}^{2+}$ 废液处理:

### (1) 化学沉淀法



### (2) 金属还原法 (可直接回收金属 Hg)



109

- 一粒纽扣电池可使 600 吨水受到污染,相当于一个人一生的饮水量。
- 一节1号电池烂在地里,能使 1 平方米的土地失去利用价值。

保护环境从小事做起!  
从你我做起!

110