

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

苏州大学

§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	$r/(pm)$	$I_1/(kJ \cdot mol^{-1})$
铜	Cu	$3d^{10}4s^1$	+1, +2	128	750
银	Ag	$4d^{10}5s^1$	+1	144	735
金	Au	$5d^{10}6s^1$	+1, +3	144	895

铜族元素的价电子构型通式: $(n-1)d^{10}ns^1$

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_1 $kJ \cdot mol^{-1}$	碱金属	价电子构型	I_1 $kJ \cdot mol^{-1}$
Cu	$3d^{10}4s^1$	745	K	$4s^1$	419
Ag	$4d^{10}5s^1$	731	Rb	$5s^1$	403
Au	$5d^{10}6s^1$	890	Cs	$6s^1$	376

Cu-Ag-Au: 金属性依次减弱

K-Rb-Cs: 金属性依次增强

K(19): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

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

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

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

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

4

Cu(29): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

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, $E_{4s}(ds\text{区元素}) < E_{4s}(s\text{区元素})$,
所以 s 区元素更活泼!

5

二、铜族金属单质

1、存在

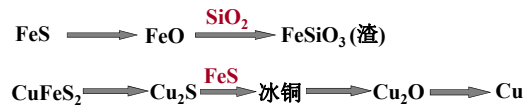
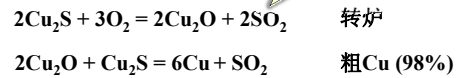
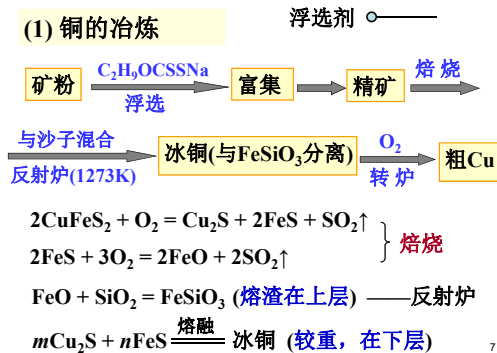
三种形式 { 游离态
氧化物
硫化物

辉铜矿: Cu_2S 黄铜矿: $CuFeS_2$
赤铜矿: Cu_2O 黑铜矿: CuO
孔雀石: $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ 辉银矿: Ag_2S

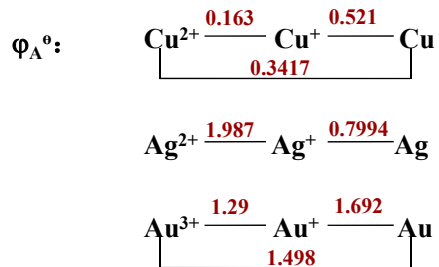
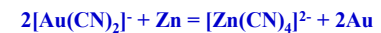
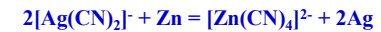
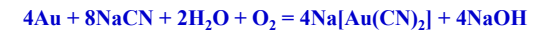
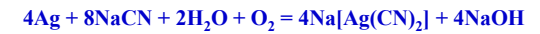
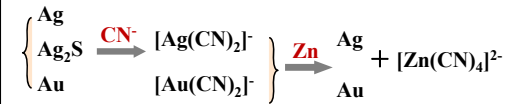
6

2、冶炼

(1) 铜的冶炼



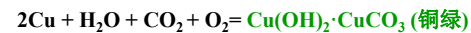
(2) Ag和Au冶炼 —— 湿法冶金, 氰化氧化法



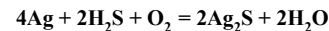
3、化学性质

按 Cu-Ag-Au 活泼性递减

(1) 潮湿空气中:

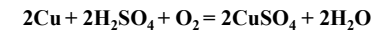
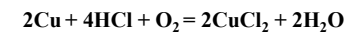


(2) 与 S 或 H₂S 作用:



(3) 与非氧化性酸作用:

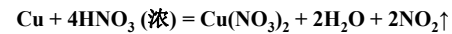
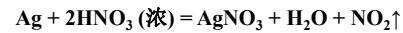
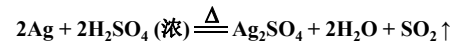
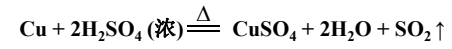
Cu 不能从稀酸中置换出氢气, 但有空气存在时, Cu可缓慢溶解于稀酸中



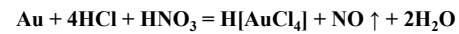
加热时Cu 还可溶于浓 HCl 中:



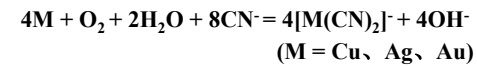
(4) 与氧化性酸



Au 只能溶于王水:



13

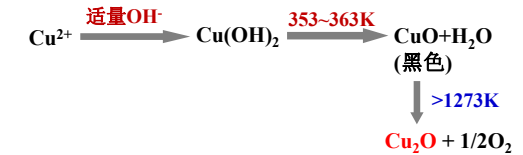
(5) 与 CN^- 在空气作用下

14

三、铜族元素的化合物

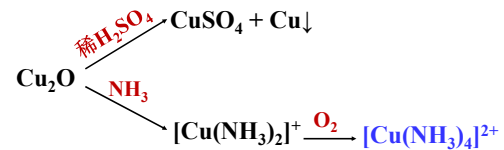
1、氧化物和氢氧化物

(1) CuO: 热稳定性高

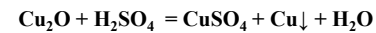


CuO 和 Cu_2O 都不溶于水

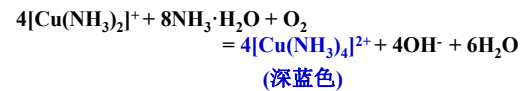
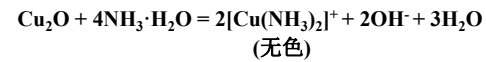
15

(2) Cu_2O : 共价型化合物, 呈弱碱性

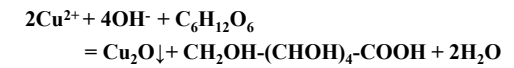
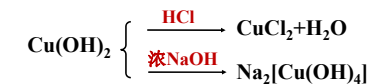
16

◆ 弱碱性, 溶于稀 H_2SO_4 , 发生歧化反应:

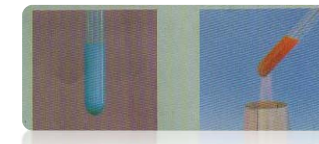
◆ 溶于氨水, 生成配合物:



17

(3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 两性偏碱性

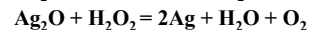
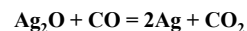
—— 检验糖尿病



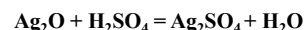
18

(4) Ag_2O :

Ag_2O 具有氧化性:



Ag_2O 为中强碱, 易溶于酸:



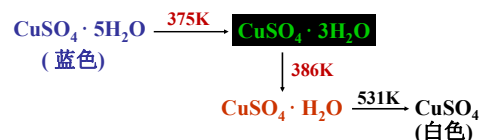
19

2、盐类

(1) 硫酸铜

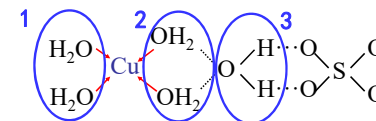
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称胆矾, 可用铜屑或氧化物溶于硫酸中制得。

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



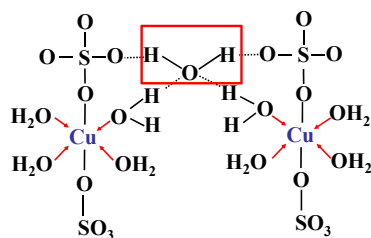
20

高于 600°C 时加热 CuSO_4 可分解为 CuO 、 SO_2 、 SO_3 和 O_2 :



加热失水时, 先失去 Cu^{2+} 左边的两个非氢键水, 再失去 Cu^{2+} 右边的两个水分子, 最后失去以氢键与 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

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。

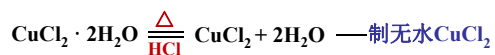
蓝色: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
黄色: $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ } 两者并存显绿色

24

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 受热分解:

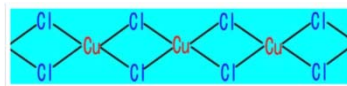


所以制备无水 CuCl_2 时, 要在 HCl 气流中加热脱水, 无水 CuCl_2 进一步受热分解为 CuCl 和 Cl_2 。



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。

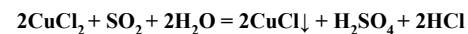
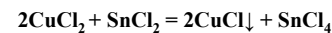
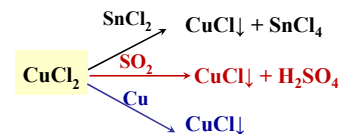
拟卤化铜也是难溶物, 如:

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

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

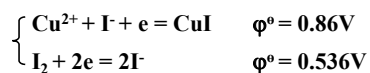
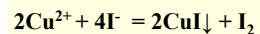
26

用还原剂还原卤化铜可以得到卤化亚铜:



27

CuI 可由 Cu^{2+} 和 I^- 直接反应制得:



---- 碘量法测 Cu^{2+} 的含量

28

分析化学中测定 Hg 的含量:

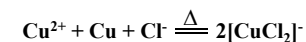
将涂有 CuI 的纸条悬挂在实验室中, 可以根据其颜色的变化测定空气中汞的含量:



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($0.1\text{mg}/\text{m}^3$); 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

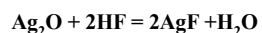
$\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl} \downarrow$, CuCl 易溶于盐酸, 由于形成配离子, 溶解度随盐酸浓度增加而增大。用水稀释氯化亚铜的浓盐酸溶液则又析出 CuCl 沉淀:



通常将 CuCl_2 溶液、浓盐酸和铜屑共煮制得 $\text{CuCl} \downarrow$

30

(3) 卤化银



(蒸发浓缩制得AgF晶体)

31

AgX的某些性质

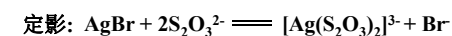
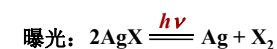
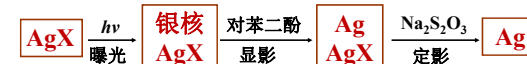
	颜色	溶度积	键型	晶格类型
AgF	白	—	离子	NaCl
AgCl	白	1.77×10^{-10}	过渡	NaCl
AgBr	淡黄	5.35×10^{-13}	过渡	NaCl
AgI	黄	8.52×10^{-17}	共价	ZnS

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

为了让潜影变成肉眼可见的影像，需要进行“显影”操作。简单说，就是用显影剂，把已曝光的卤化银，还原成金属银。这些黑色的金属银颗粒，积聚在一起，就是肉眼可见的影像了。

这个影像，曝光越多的区域，还原出的金属银颗粒就越多、堆积越厚，看起来就越黑。所以，底片上的影像是黑白颠倒的。

这些没有曝光的卤化银颗粒，已经没用了，要将其去除。这就要用到定影液（主要是海波）。定影液把这些没有曝光的卤化银，转换成易溶物，洗除掉。然后，胶片上就只剩下黑色金属银构成的影像。



34

(4) 硝酸银

● AgNO_3 见光分解，痕量有机物促进其分解，因此把 AgNO_3 保存在棕色瓶中。

● AgNO_3 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_2CO_3 (白色)	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (桔黄色)
Ag_3PO_4 (黄色)	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (浅黄色)
Ag_2CrO_4 (砖红色)	

35

(5) 金的化合物

Au(III)是金的常见的氧化态，如：

AuF_3 , AuCl_3 , AuCl_4^- , AuBr_3 , $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等

AuCl_3 无论在气态或固态(红色)，它都是以二聚体 Au_2Cl_6 的形式存在，具有氯桥结构。



36

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^2 、 sp^3 、 dsp^2 等杂化轨道和配体成键；
- 易和 H_2O 、 NH_3 、 X^- (包括拟卤离子) 等形成配合物。

37

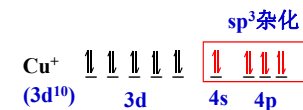
(1) 铜(I)配合物

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)、 NH_3 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 CN^- 等易变形的配体形成配合物，如 $CuCl_3^{2-}$ 、 $Cu(NH_3)_2^+$ 、 $Cu(CN)_4^{3-}$ 等，大多数 $Cu(I)$ 配合物是无色的。

Cu^+ 的卤离子配合物的稳定性顺序为 $I > Br > Cl$ 。

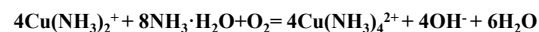
38

例如： $Cu(CN)_4^{3-}$

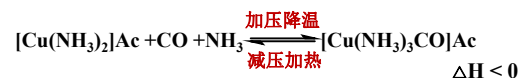


正四面体构型

39



$[Cu(NH_3)_2]Ac$ 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 CO ；加热后放出 CO ，继续循环使用：



40

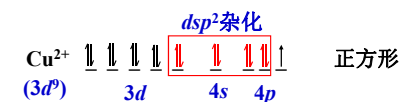
(2) 铜(II)配合物

- Cu^{II} 为 d^9 电子构型，有1个成单电子，可发生 $d-d$ 跃迁， Cu^{II} 化合物大多有颜色。
- $Cu(II)$ 的八面体配合物中，如 $Cu(H_2O)_6^{2+}$ 、 CuF_6^{4-} 、 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 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 *John-Teller* 效应引起的。
- 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 $Cu(H_2O)_4^{2+}$ 、 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (dsp^2 杂化) 等。

41

例如： $Cu(NH_3)_4^{2+}$

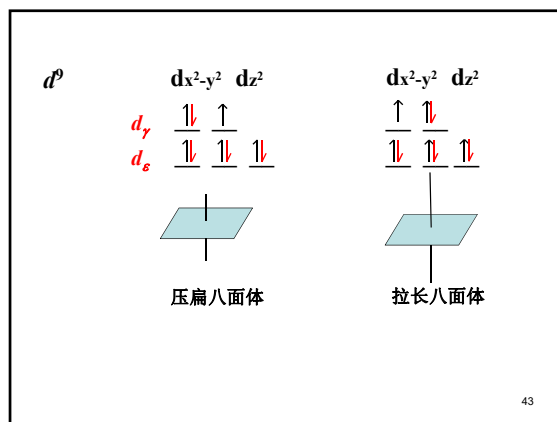
$Cu^{2+} \quad 3d^9 \rightarrow 3d^8 4p^1 \rightarrow$ 杂化



正方形

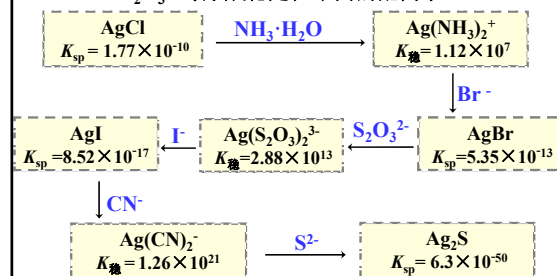
按以上杂化理论， Cu^{2+} 的 $3d$ 能量升高， Cu^{2+} 易被氧化成 Cu^{3+} ，但实际上 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 稳定，不显示还原性，说明杂化轨道理论有缺陷。

42

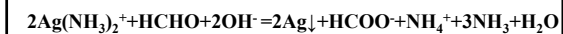


(3) 银的配合物

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。



银镜反应:



注意:

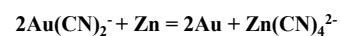
注意镀银后的银氨溶液不能贮存, 因放置时 (天热时不到一天) 会析出有强爆炸性的 Ag_3N 沉淀, 可在银氨溶液中加 HCl 转化为 $AgCl$ 沉淀回收。



45

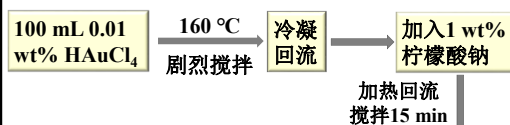
(4) 金的配合物

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

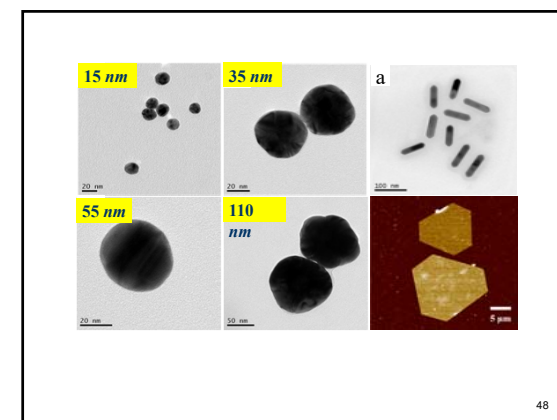
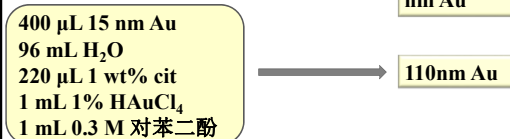


46

Frens法:



种子生长法:

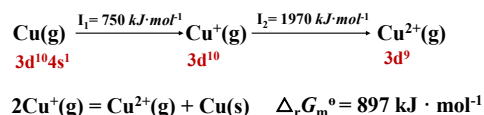


48

四、Cu(I)和Cu(II)的转化

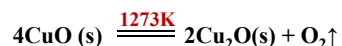
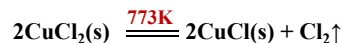
铜的常见氧化态为 +1 和 +2，同一元素不同氧化态之间可以相互转化。这种转化与它们存在的状态、阴离子的特性、反应介质等有关。

1. 气态时：Cu⁺(g)比Cu²⁺(g)稳定，由 rG_m 的大小可以看出这种热力学的倾向。



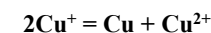
49

2. 固态时：Cu²⁺的极化作用大于Cu⁺，固态的Cu²⁺化合物能分解为Cu⁺化合物，说明Cu⁺的化合物比Cu²⁺稳定。



50

3. 水溶液中：简单的Cu⁺离子不稳定，易发生歧化反应，产生Cu²⁺和Cu。

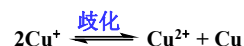


$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.0592} = \frac{1 \times (0.521 - 0.163)}{0.0592} = 6.05$$

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

51

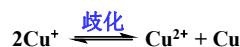
水溶液中Cu(I)的歧化是有条件的、相对的：



- 若[Cu⁺]较大时，平衡向生成Cu²⁺方向移动，发生歧化；
- 若[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)。

52

水溶液中，要使得Cu²⁺→Cu⁺，须具备两个条件：



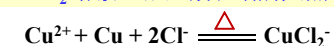
存在能降低[Cu⁺]
的沉淀剂或配位剂

存在与Cu²⁺反
应的还原剂

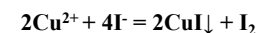
- ★ 有还原剂(如Cu、SO₂、I⁻等)存在，与Cu²⁺反应。
- ★ 有能降低[Cu⁺]的沉淀剂或配合剂(如Cl⁻、I⁻、CN⁻等)。

53

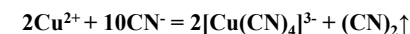
(1) 将CuCl₂溶液、浓盐酸和铜屑共煮：



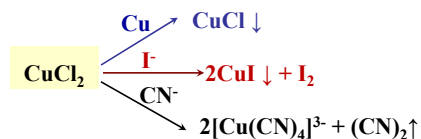
(2) CuSO₄溶液与KI溶液作用可生成CuI↓：



(3) Cu²⁺与CN⁻(拟卤离子)反应：



54



55

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

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 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	电负性	$\Phi_A^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M})$
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)
- 化学活泼性: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$

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: $\text{IB} < \text{IIB}$
- 金属活泼性: $\text{IB} < \text{IIB}$
- 金属键强弱: $\text{IB} > \text{IIB}$
- 熔点高低: $\text{IB} > \text{IIB}$

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，金属活泼性好，晶体易变形，金属键不完全，溶沸点较低	金属活泼性差，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: ZnS
- 菱锌矿: ZnCO_3
- 辰砂(朱砂): 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): 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 HgS , 亦可倒入饱和 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。

64

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

Ca(20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

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

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

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

$$= \frac{-13.6 \times (20 - 17.15)^2}{4^2} eV = -6.90 eV$$

66

Zn(30): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

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

$$\sigma(4s) = 18 \times 0.85 + 10 \times 1.00 + 1 \times 0.35 = 25.65$$

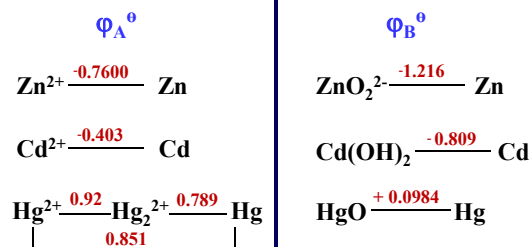
$$E_{4s} = \frac{-13.6(Z - \sigma)^2}{n^2} eV$$

$$= \frac{-13.6 \times (30 - 25.65)^2}{4^2} eV = -16.08 eV$$

说明: 同一周期, $E_{4s}(ds\text{区元素}) < E_{4s}(s\text{区元素})$,
所以 s 区元素更活泼!

67

锌族元素的标准电势图



68

(1) 加热条件下与 O_2 反应:



(2) 潮湿空气中:



作用: 防腐蚀 (白铁皮-镀锌铁皮)

69

(3) 与 S 反应:



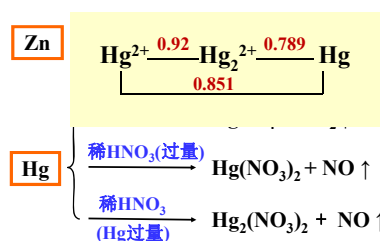
Hg 比 Zn、Cd 更易与硫粉反应, 原因如下:

- Hg 常温下为液态, 与硫粉接触面积大;
- Hg 与硫粉两者的亲和力较强。

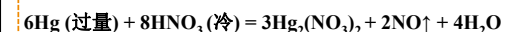
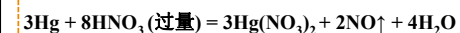
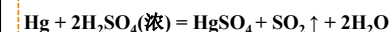
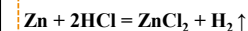
70

(4) 与酸反应:

Zn, Cd 与稀酸反应生成 H_2 ; Hg 不与稀盐酸和稀硫酸反应, 但可溶于氧化性酸:



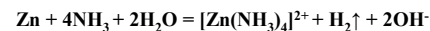
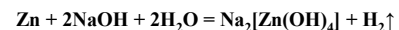
71



72

(5) 与碱反应:

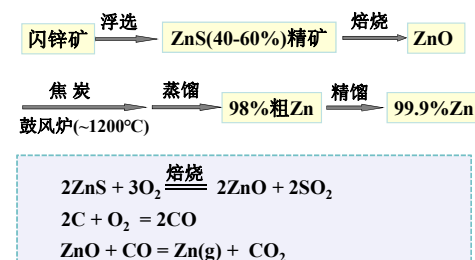
Zn 是两性金属, 除与酸反应, 亦可溶于强碱和氨水:



73

3、锌族元素的提取

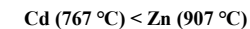
(1) Zn 的冶炼



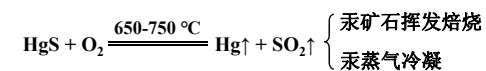
74

(2) Cd 的提取

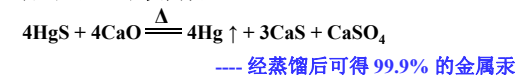
炼锌时的副产品, 利用和锌的沸点差别获得。



(3) Hg 的提取



亦可通过生石灰固硫:



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: Hg_2^{2+} 。

多数盐类含有结晶水, 形成配合物倾向也大。

76

问题

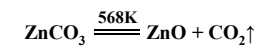
为什么锌族元素的化合物大多无色?
而镉与汞的硫化物与碘化物却有颜色?

由于锌族 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 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 顺序增强, 导致 Cd^{2+} 特别是 Hg^{2+} 与易变形的阴离子如 S^{2-} 、 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

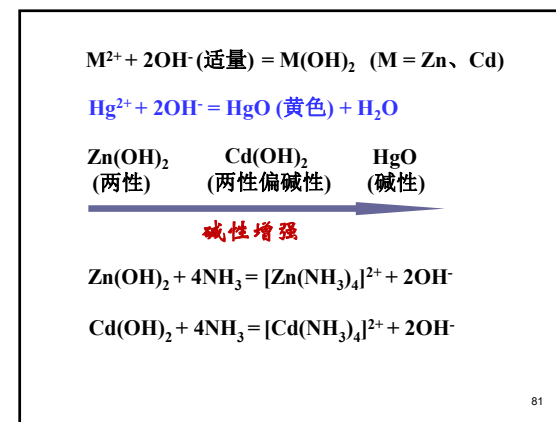
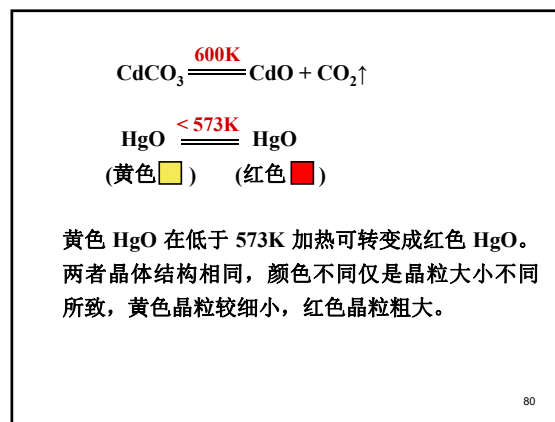
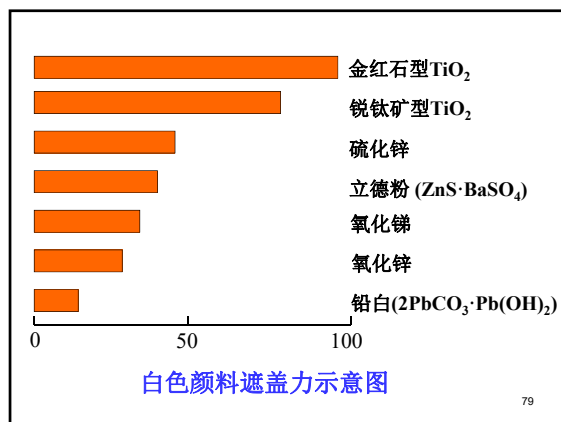
1、氧化物和氢氧化物

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: ZnO + 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。

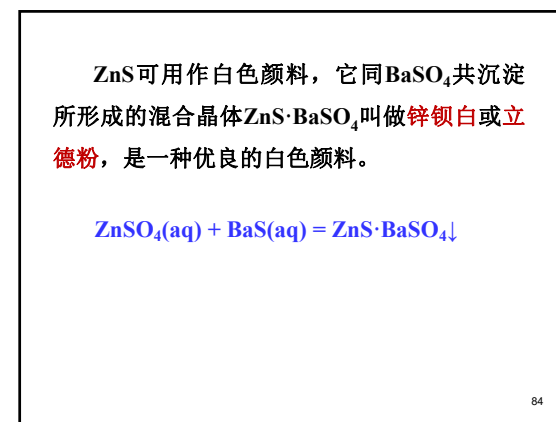
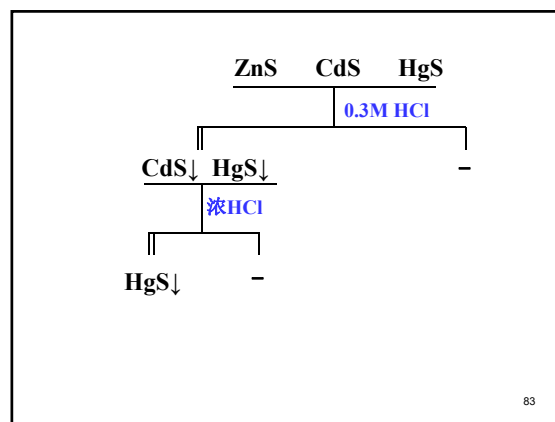
78



2、硫化物

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

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



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



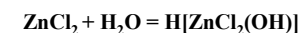
黑色 HgS 加热到 659K 转变为较稳定的红色变体

86

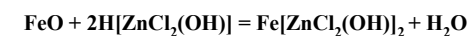
3、卤化物

(1) ZnCl_2

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_2 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_2 要在 HCl 气流中加热脱水或热处理金属 Zn 。

89

(2) HgCl_2 (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_2 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:

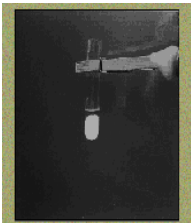
$\text{HgCl}_2 \xrightarrow{0.53} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{0.281} \text{Hg}$
 $\text{Sn}^{4+} \xrightarrow{0.151} \text{Sn}^{2+}$

$\text{HgCl}_2 \xrightarrow{\text{SnCl}_2(\text{适量})} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow + \text{SnCl}_4$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{SnCl}_2(\text{过量})} \text{Hg} \downarrow + \text{SnCl}_4$


$2\text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow (\text{白色}) + \text{SnCl}_4$
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} \downarrow (\text{黑色}) + \text{SnCl}_4$
 —— 定性检验 Hg^{2+} 或 Sn^{2+}

91

HgCl_2 的氧化性



加入适量 SnCl_2
(生成白色 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$)



加入过量 SnCl_2
(生成黑色 $\text{Hg} \downarrow$)

92

(3) Hg_2Cl_2 (甘汞)

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

Hg_2Cl_2 常用来制做甘汞电极, 电极反应为:

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-$$

93

$+ \text{Hg}:\text{Hg}^+ \quad \text{—— 抗磁性}$

$\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$
—— 线型结构

94

4、配合物

由于锌族 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, Zn^{2+} 的配位数为 4 或 6。

(1) 氨配合物

Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 离子与氨水反应, 生成稳定氨配合物:

$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad K_{\text{稳}} = 2.9 \times 10^9$
 $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad K_{\text{稳}} = 1.3 \times 10^8$

95

(2) 氰配合物

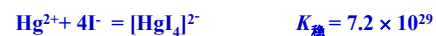
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \quad K_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{16}$
 $\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \quad K_{\text{稳}} = 1.3 \times 10^{18}$
 $\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- = [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \quad K_{\text{稳}} = 3.3 \times 10^{41}$

Hg_2^{2+} 离子形成配离子的倾向较小。

96

(3) 其他配合物

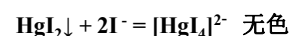
Hg^{2+} 离子可以与卤素离子和 SCN^- 离子形成一系列配离子:



Hg^{2+} 与卤离子形成配合物稳定性依 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 顺序增强。

97

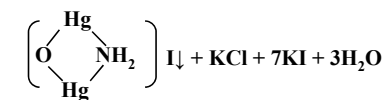
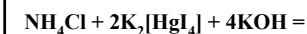
Hg^{2+} 与过量 KI 反应, 首先产生红色碘化汞沉淀, 然后沉淀溶于过量的 KI 中, 生成无色的配离子:



视频: Hg^{2+} 与 I^- 的反应

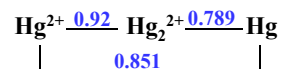
98

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 和 KOH 的混合溶液, 称为奈斯勒试剂, 如溶液中有微量 NH_4^+ 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:

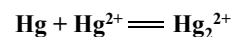


——这个反应常用来鉴定 NH_4^+ 或 NH_3 。

99

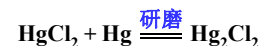
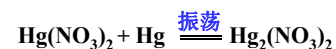
四、 Hg(I) 和 Hg(II) 的相互转化

$\varphi_{\text{右}}^0 < \varphi_{\text{左}}^0$, 所以:



100

Hg_2^{2+} 在水溶液中可以稳定存在, 歧化趋势很小。因此, 常利用 Hg^{2+} 与 Hg 的反歧化反应制备亚汞盐, 如:

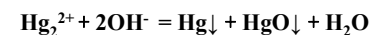
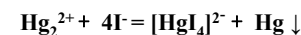
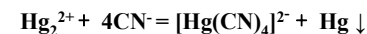
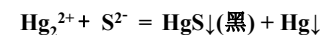


101

如何发生歧化反应呢?

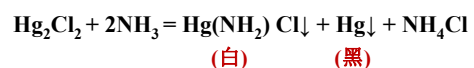


当改变条件, 使 Hg^{2+} 生成沉淀或配合物大大降低 Hg^{2+} 浓度, 歧化反应便可以发生, 如:



102

用氨水与 Hg_2Cl_2 反应，由于 Hg^{2+} 同 NH_3 生成了比 Hg_2Cl_2 溶解度更小的氨基化合物 HgNH_2Cl ，使 Hg_2Cl_2 发生歧化反应：



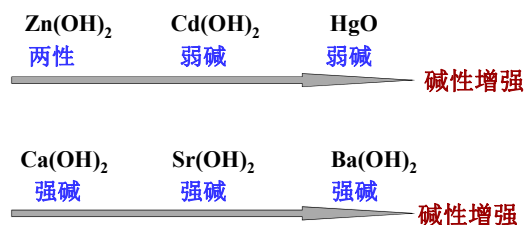
103

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、化学活泼性：**IIB族元素化学活泼性比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：

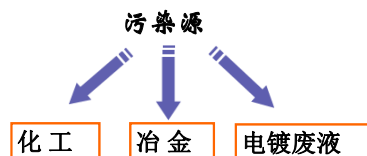


105

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、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 的污染和废液处理



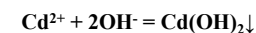
Cd^{2+} : 积累性中毒，抑制 Ca^{2+} 的吸收，“骨痛病”。

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

107

1、含 Cd^{2+} 废液处理：

(1) 化学沉淀法



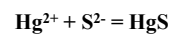
(2) 离子交换法

利用 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。

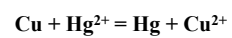
108

2、含 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。

爱护环境从小事做起!
从你我做起!

110