

**第19章 ds区元素**

<b>§1 铜族元素</b>	IB: Cu Ag Au
<b>§2 锌族元素</b>	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<sup>-</sup>, 最外层1e<sup>-</sup>  
IA族: 次外层8e<sup>-</sup>, 最外层1e<sup>-</sup> 从屏蔽常数的角度考虑。

铜族元素	价电子构型	$I_1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	碱金属	价电子构型	$I_1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
				$kJ\cdot\text{mol}^{-1}$	
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

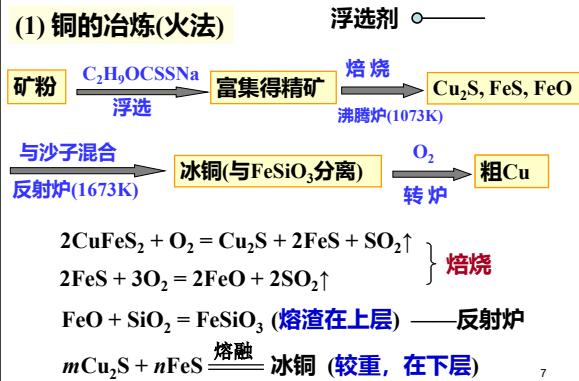
#### 1、存在

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

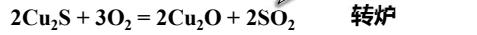
## 2、冶炼

### (1) 铜的冶炼(火法)



7

可用于制  
备硫酸



转炉

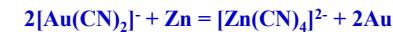
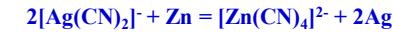
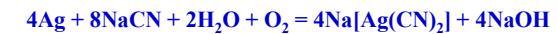
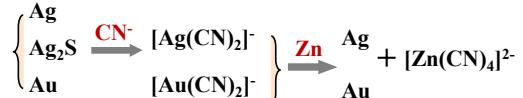


粗Cu (98%)

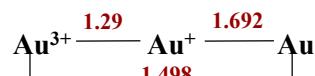
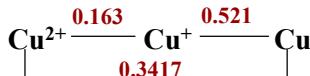


8

### (2) Ag和Au冶炼 —— 湿法冶金, 氧化法



9

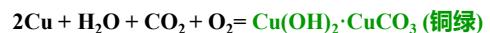
 $\Phi_A^o:$ 

10

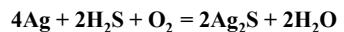
## 3、化学性质

按 Cu-Ag-Au 活泼性递减

### (1) 潮湿空气中:



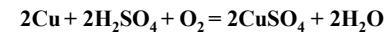
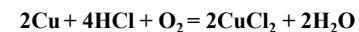
### (2) 与 S 或 H<sub>2</sub>S 作用:



11

### (3) 与非氧化性酸作用:

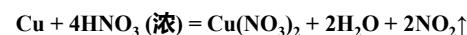
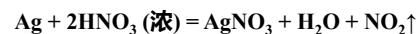
Cu 不能从稀酸中置换出氢气, 但有空气存在时,  
Cu 可缓慢溶解于稀酸中



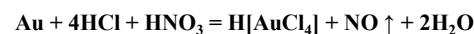
加热时 Cu 还可溶于浓 HCl 中:



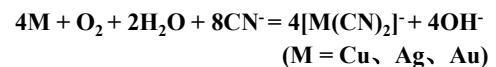
12

**(4) 与氧化性酸**

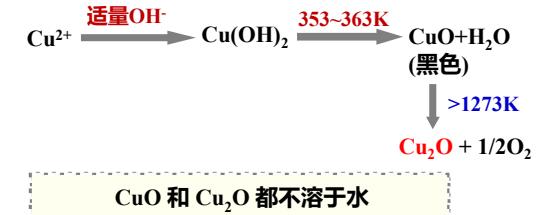
**Au 只能溶于王水:**



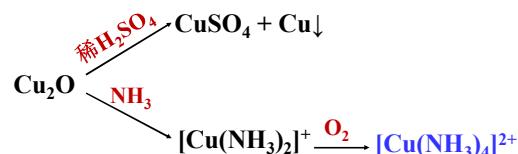
13

**(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**

15

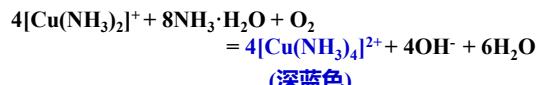
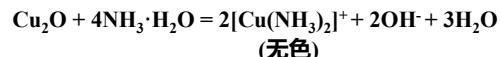
**(2)  $\text{Cu}_2\text{O}$ : 共价型化合物, 呈弱碱性**

16

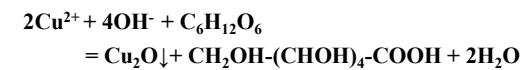
◆ 弱碱性, 溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 发生歧化反应:



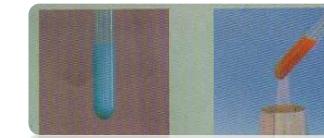
◆ 溶于氨水, 生成配合物:



17

**(3)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ : 两性偏碱性**

—— 检验糖尿病



18

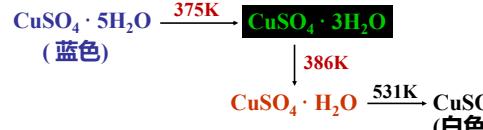
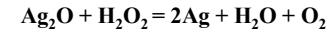
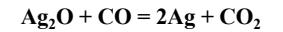
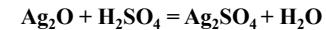
(4)  $\text{Ag}_2\text{O}$ : $\xrightarrow{573\text{K}}$ 

## 2、盐类

## (1) 硫酸铜

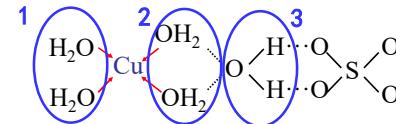
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称胆矾，可用铜屑或氧化物溶于硫酸中制得。

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

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

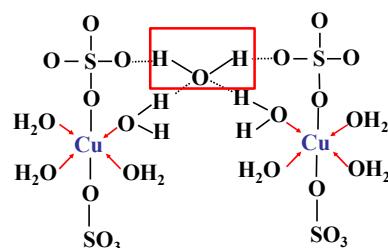
19

高于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  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。

## (2) 卤化铜和卤化亚铜

不但溶于水，而且溶于乙醇和丙酮，说明其具有较强共价性。

CuCl<sub>2</sub> →  
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

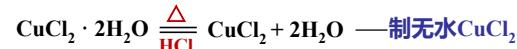
23

24

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

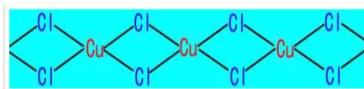


所以制备无水  $\text{CuCl}_2$  时, 要在  $\text{HCl}$  气流中加热脱水, 无水  $\text{CuCl}_2$  进一步受热分解为  $\text{CuCl}$  和  $\text{Cl}_2$ .



25

卤化亚铜是  
共价化合物



卤化亚铜都是白色的难溶物, 其溶解度依  $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$  顺序减小。

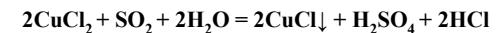
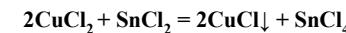
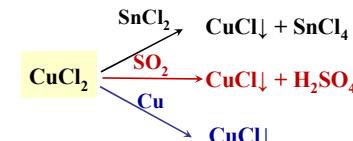
拟卤化铜也是难溶物, 如:

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

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

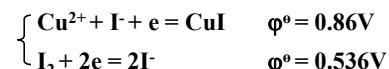
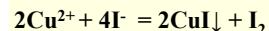
26

用还原剂还原卤化铜可以得到卤化亚铜:



27

$\text{CuI}$  可由  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  直接反应制得:



---- 碘量法测  $\text{Cu}^{2+}$  的含量

28

分析化学中测定  $\text{Hg}$  的含量:

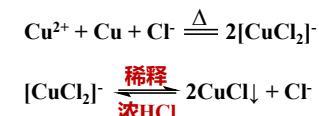
将涂有  $\text{CuI}$  的纸条悬挂在实验室中, 可以根据其颜色的变化测定空气中汞的含量:



假如在 288K 经过 3h 白色  $\text{CuI}$  不变色, 说明空气中的汞低于允许含量( $0.1\text{mg/m}^3$ ); 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

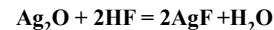
$\text{CuCl}_2 + \text{Cu} = 2\text{CuCl} \downarrow$ ,  $\text{CuCl}$  易溶于盐酸, 由于形成配离子, 溶解度随盐酸浓度增加而增大。用水稀释氯化亚铜的浓盐酸溶液则又析出  $\text{CuCl}$  沉淀:



通常将  $\text{CuCl}_2$  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

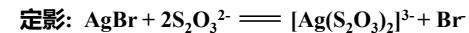
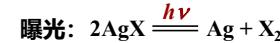
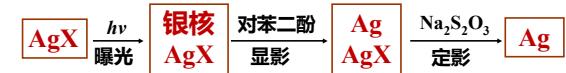
### AgX的某些性质

	颜色	溶度积	键型	晶格类型
AgF	白	-	离子	NaCl
AgCl	白	$1.77 \times 10^{-10}$	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

- $\text{AgNO}_3$ 见光分解，痕量有机物促进其分解，因此把 $\text{AgNO}_3$ 保存在棕色瓶中。
- $\text{AgNO}_3$ 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

$\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (白色)	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (桔黄色)
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (黄色)	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (浅黄色)
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (砖红色)	

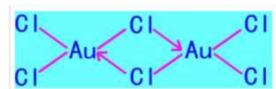
34

### (5) 金的化合物

Au(III)是金的常见的氧化态，如：



$\text{AuCl}_3$ 无论在气态或固态(红色)，它都是以二聚体 $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ 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 $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$ 、 $\text{dsp}^2$ 等杂化轨道和配体成键；

- 易和 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{X}^-$ (包括拟卤离子)等形成配合物。

36

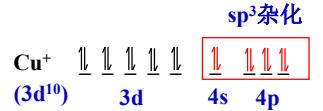
## (1) 铜(I)配合物

$\text{Cu}^+$ 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 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物是无色的。

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

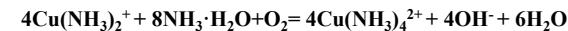
37

### 例如： $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$

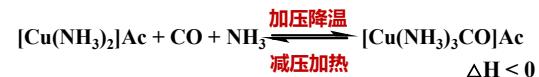


正四面体构型

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：



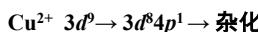
39

## (2) 铜(II)配合物

- $\text{Cu}^{\text{II}}$ 为 $d^9$ 电子构型，有1个成单电子，可发生 $d-d$ 跃迁， $\text{Cu}^{\text{II}}$ 化合物大多有颜色。
- $\text{Cu}(\text{II})$ 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 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 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ( $d\text{sp}^2$ 杂化)等。

40

### 例如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

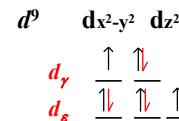


正方形

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

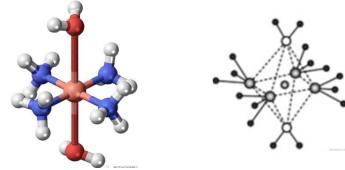
接下来用晶体场理论简单理解 $\text{Cu}^{2+}$ 是如何杂化和形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的。首先， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 其实不是四配位体，而是六配位，化学式是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。



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

42

$d_{z^2}$ 轨道有2个电子， $d_{x^2-y^2}$ 轨道有1个电子，整个 $d_{z^2}$ 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

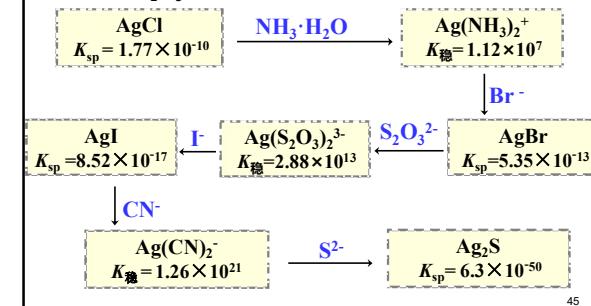
纵向的两个点离开得太远后，就只观察到中间那个平面四边形的结构，于是误以为铜氨离子是 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的平面四边形。但其实 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 是一个拉长的八面体，对于 $d^9$ 结构，这种八面体畸变会很明显，称之为姜-泰勒(John-Teller)效应。

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

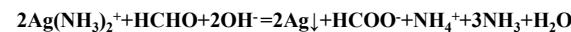
### (3) 银的配合物

$Ag^+$ 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：

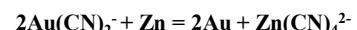
注意镀银后的银氨溶液不能贮存，因放置时（天热时不到一天）会析出有强爆炸性的 $Ag_3N$ 沉淀，可在银氨溶液中加 $HCl$ 转化为 $AgCl$ 沉淀回收。



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。

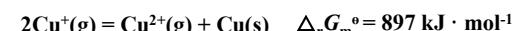
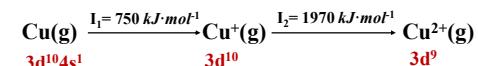


47

### 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。

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



48

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



49

3. 水溶液中: 简单的Cu<sup>+</sup>离子不稳定, 易发生歧化反应, 产生Cu<sup>2+</sup>和Cu。



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

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

50

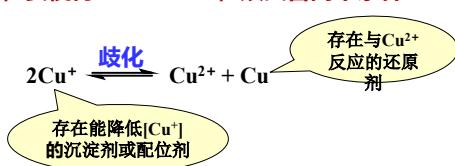
水溶液中Cu(I)的歧化是有条件的、相对的:



- 若[Cu<sup>+</sup>]较大时, 平衡向生成Cu<sup>2+</sup>方向移动, 发生歧化;
- 若[Cu<sup>+</sup>]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Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>+</sup>, 须具备两个条件:



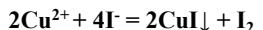
- ★ 有还原剂(如Cu、SO<sub>2</sub>、I<sup>-</sup>等)存在, 与Cu<sup>2+</sup>反应。
- ★ 有能降低[Cu<sup>+</sup>]的沉淀剂或配合剂(如Cl<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>等)。

52

(1) 将CuCl<sub>2</sub>溶液、浓盐酸和铜屑共煮:



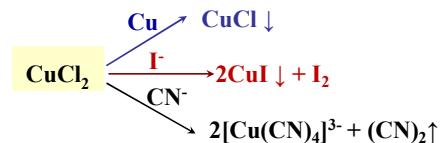
(2) CuSO<sub>4</sub>溶液与KI溶液作用可生成CuI↓:



(3) Cu<sup>2+</sup>与CN<sup>-</sup>(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<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>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·mol <sup>-1</sup> )	电负性	$\Phi_A^0(M^{2+}/M)$
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<sub>2</sub><sup>2+</sup>双聚)
- 化学活泼性：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
- 金属活泼性：IB < IIB
- 金属键强弱：IB > IIB
- 熔点高低：IB > IIB

59

结构与性质	IB	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 <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 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<sub>3</sub>
- 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。



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<sup>3+</sup>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
- 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; 梅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

{ IIB族: 次外层18e, 最外层2e  
IIA族: 次外层8e, 最外层2e

从屏蔽常数的角度考虑。

同周期化学活泼性: II A > II B

{ IIB族: 次外层18e, 最外层2e  
IB族: 次外层18e, 最外层1e

从标准电极电势的角度考虑。

同周期化学活泼性: II B > I B

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<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup>

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

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区元素) <  $E_{4s}$ (s区元素), 所以 s 区元素更活泼!

67

(3) 与 S 反应:

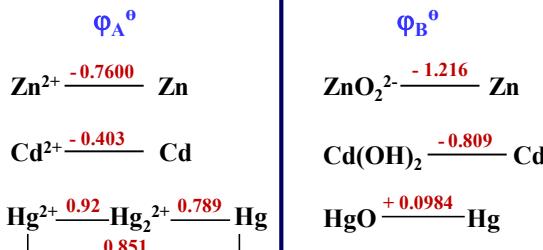


Hg 比 Zn、Cd 更易与硫粉反应, 原因如下:

- 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

### 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:

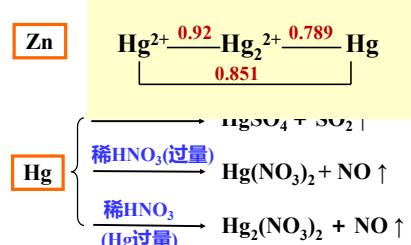


作用: 防腐蚀 (白铁皮-镀锌铁皮)

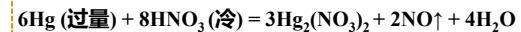
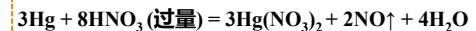
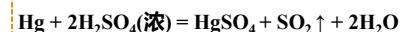
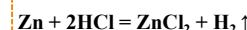
69

(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:



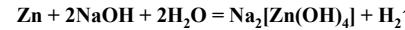
71



72

### (5) 与碱反应:

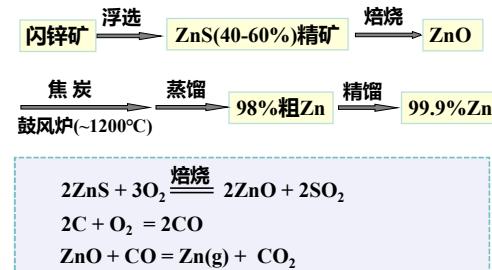
Zn 是两性金属, 除与酸反应, 亦可溶于强碱和氨水:



73

### 3、锌族元素的提取

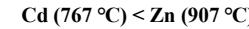
#### (1) Zn 的冶炼



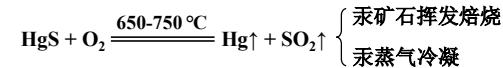
74

#### (2) Cd 的提取

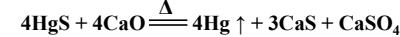
炼锌时的副产品, 利用和锌的沸点差别获得。



#### (3) Hg 的提取



亦可通过生石灰固硫:



— 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  $M^{2+}$  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

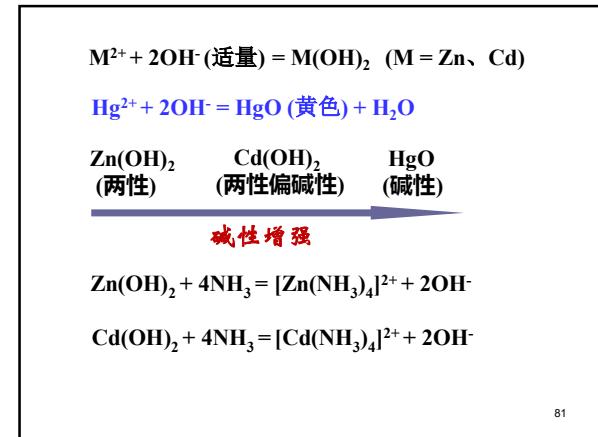
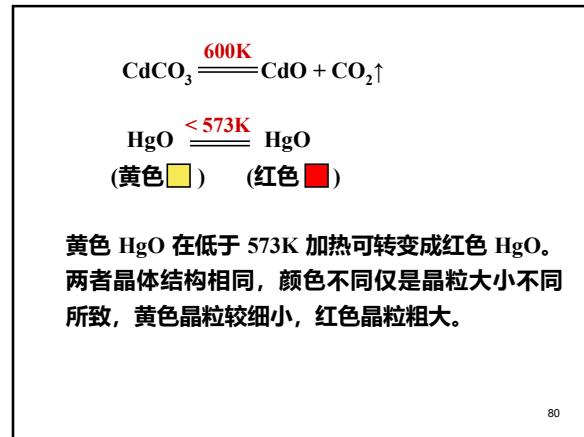
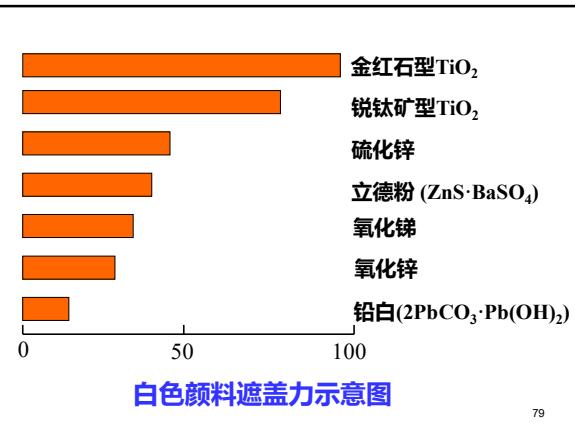
金属单质分别在氧气中燃烧可得到相应的氧化物, 或由相应碳酸盐热分解得到氧化物:

$\text{ZnO}$  (白色)     $\text{CdO}$  (棕或绿)     $\text{HgO}$  (红或黄)  
两性              碱性              碱性



$\text{ZnO}$  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



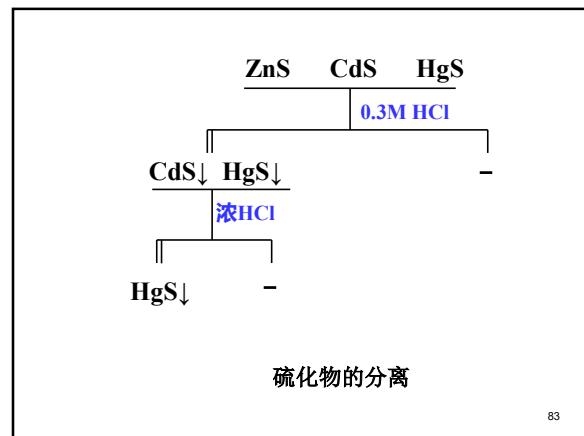
### 2、硫化物

	$K_{\text{sp}}$	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

$3\text{HgS} + 2\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{HgCl}_4] + 3\text{S} \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{HgS} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2[\text{HgS}_2]$  (二硫合汞酸钠)

82



ZnS可用作白色颜料，它同BaSO<sub>4</sub>共沉淀所形成的混合晶体ZnS·BaSO<sub>4</sub>叫做锌钡白或立德粉，是一种优良的白色颜料。

$$\text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{BaS}(\text{aq}) = \text{ZnS}\cdot\text{BaSO}_4 \downarrow$$

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



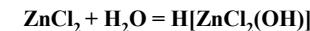
黑色 HgS 加热到 659K 转变为较稳定的红色变体

86

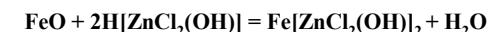
### 3、卤化物

#### (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)

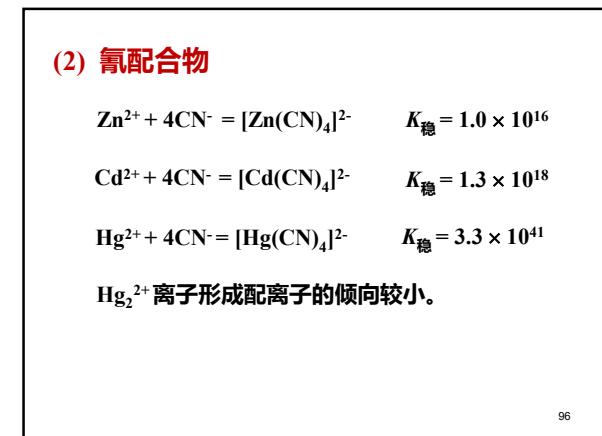
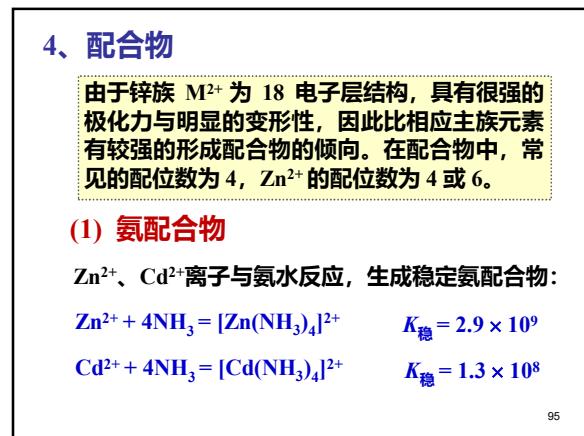
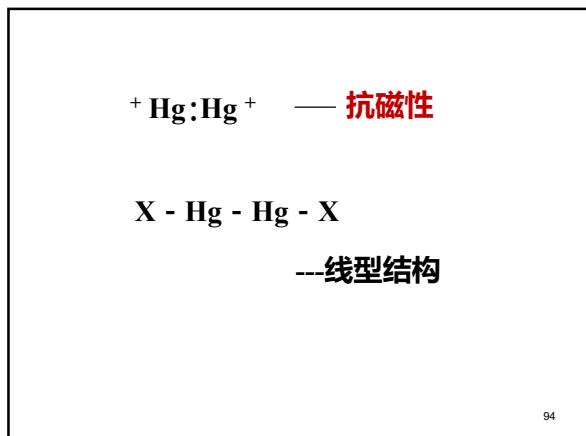
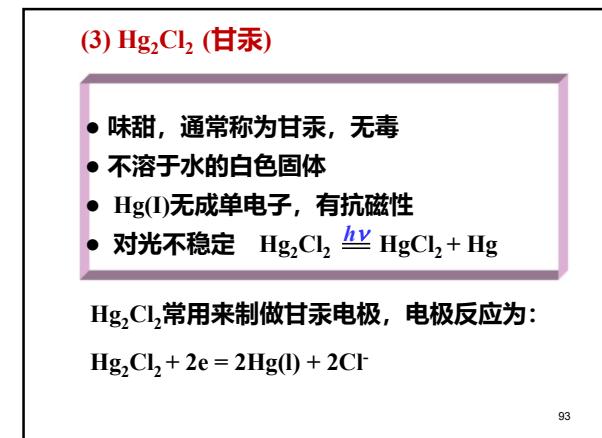
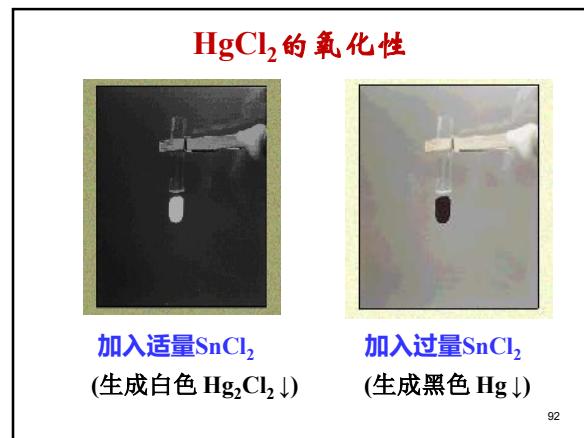
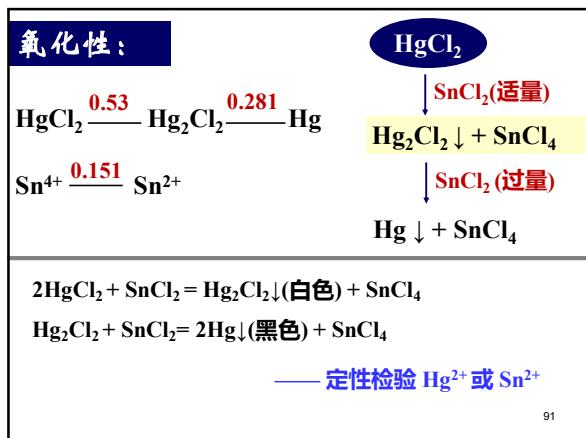
**剧毒**，内服0.2~0.4g可致死，微溶于水，在水中很少电离，主要以 HgCl<sub>2</sub> 分子形式存在。



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

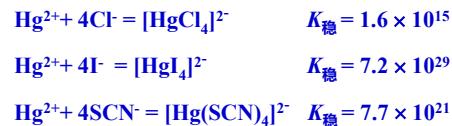
**氨解彻底：**  $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{Cl}-\text{Hg}-\text{NH}_2 \downarrow (\text{白色}) + \text{HCl}$

90



### (3) 其他配合物

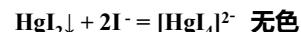
$\text{Hg}^{2+}$ 离子可以与卤素离子和  $\text{SCN}^-$  离子形成一系列配离子：



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

97

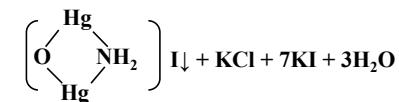
$\text{Hg}^{2+}$  与过量  $\text{KI}$  反应，首先产生红色碘化汞沉淀，然后沉淀溶于过量的  $\text{KI}$  中，生成无色的配离子：



视频： $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{I}^-$  的反应

98

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

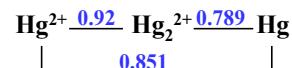


-----这个反应常用来鉴定  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NH}_3$ 。

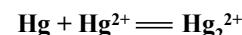


99

### 四、 $\text{Hg(I)}$ 和 $\text{Hg(II)}$ 的相互转化



$\varphi^\theta_{\text{右}} < \varphi^\theta_{\text{左}}$ ，所以：



100

$\text{Hg}_2^{2+}$  在水溶液中可以稳定存在，歧化趋势很小。因此，常利用  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{Hg}$  的反歧化反应制备亚汞盐，如：

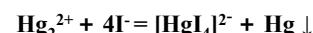


101

### 如何发生歧化反应呢？



当改变条件，使  $\text{Hg}^{2+}$  生成沉淀或配合物大大降低  $\text{Hg}^{2+}$  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

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。

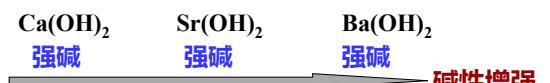
106

### 五、IIB族元素性质与IIA族元素性质的对比

- 熔沸点：**IIB族金属的熔、沸点比IIA族金属低，汞常温下是液体。
- 化学活泼性：**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 $\text{Zn-Cd-Hg}$ 顺序减弱，与碱土金属递变的方向相反。
- 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。

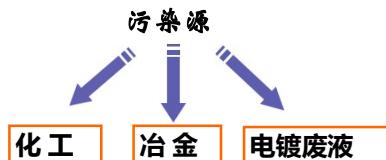
104

### 4、氢氧化物的酸碱性及变化规律：



105

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



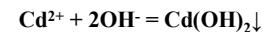
$\text{Cd}^{2+}$ : 累积性中毒，抑制 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸收，“骨痛病”。

$\text{Hg}^{2+}$ : 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



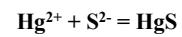
#### (2) 离子交换法

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。

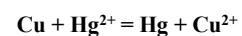
108

## 2、含 Hg<sup>2+</sup> 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