

第20章 d区元素—过渡金属

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

第一节 过渡元素的通性

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

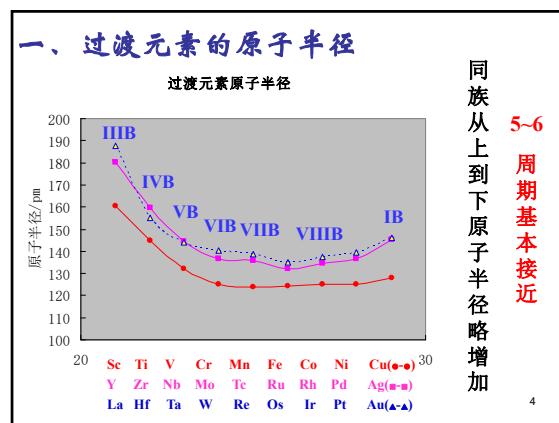
过渡元素: IIIB-VIII 除镧系和锕系以外元素, 共23种(红色).
价电子通式: $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ (有例外: Pd 4d¹⁰5s⁰)

内过渡元素 { 镧系元素 ⁵⁷La~⁷¹Lu (15种元素)
 钢系元素 ⁸⁹Ac~¹⁰³Lr (15种元素)

物理性质

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

3



影响原子半径因素 { Z^* ↑, 半径 ↓
 主量子数 ↑, 半径 ↑

● 同一周期
 原子序数增加, 有效核电荷增加, $r \downarrow$, 但是:

族 数	VIII	IB	IIIB
电子构型	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
原子半径(pm)	125	128	133

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

5

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

相邻元素原子半径减小的平均幅度是:
非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素
 ~10 pm ~5 pm ~1 pm

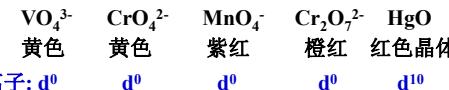
6

二、过渡元素的氧化态								
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
氧化态	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4
	+5							
	+6		+6		+6			
	+7							
(划横线表示常见氧化态)								
Fe	+2、+3	左	氧化态先升高后降低			右		
Ru	+4		上					
Os	+4、+6、+8		同族					
			高氧化态					
			趋向稳定					

三、离子的颜色

cf { *d-d* 跃迁

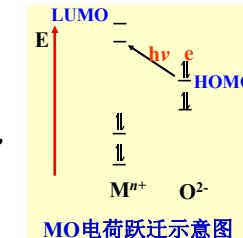
电荷迁移跃迁 (中心离子为 d^0 或 d^{10} 的化合物)



8

电荷迁移跃迁

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



9

化学性质

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

10

第二节 钛分族

一、存在与发现



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

11

本族特征氧化态 +4

四川攀枝花钛铁矿(FeTiO_3)探明储量约15亿吨。钛是未来的钢铁：质轻($\text{Ti}: 4.54\text{g/cm}^3$, steel: 7.9 g/cm^3)，抗腐蚀(钝化金属)，硬度大，是宇航、航海、化工设备等的理想材料。

钛能与骨骼肌肉生长在一起，称为“生物金属”。

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

IVB

钛 Ti

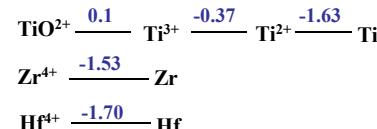
锆 Zr

铪 Hf

$(n-1)\text{d}^2\text{ns}^2$

12

二、主要性质

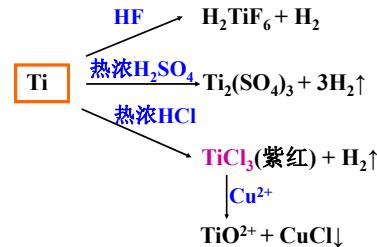


- +4 为主要氧化态, Ti 还可以生成 +3、+2, 而 Zr、Hf 的 +4 最稳定。
- Zr、Ti、 Ti^{2+} 为较强的还原剂
- $\text{Ti} \rightarrow \text{Hf}$, 最高价趋于稳定。

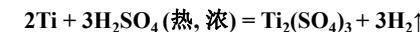
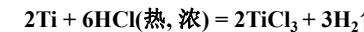
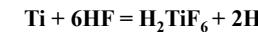
13

1、单质

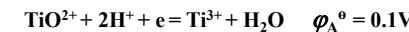
室温下, Ti 不与无机酸反应(钝化金属), 但能溶于浓、热的 HCl 和 H_2SO_4 ; 也易溶于 HF。



14



Ti(III) 具有较强还原性:



15

2、化合物

(1) TiO_2

TiO_2 是钛的重要化合物, 俗称钛白或钛白粉, 由于它在耐化学腐蚀性、热稳定性、抗紫外线粉化及折射率高等方面所表现的良好性能, 因而得到广泛应用。

自然界中 TiO_2 有三种晶型, 金红石型、锐钛矿型和板钛矿型, 其中最重要的是金红石型。

16



二氧化钛 (TiO_2)

俗称钛白, 是最好的白色颜料。以前人们开采钛矿, 主要目的便是为了获得 TiO_2 。钛白粘附力强, 不易起化学变化, 永远是雪白的, 特别可贵的是钛白无毒。它的熔点很高, 被用来制造耐火玻璃, 精料, 球珠、陶土、耐高温的实验器皿等。

TiO_2 是世界上最白的东西, 1 克 TiO_2 可以把 450 cm^2 的面积涂得雪白。它比常用的白颜料—锌钡白还要白 5 倍, 因此是调制白油漆的最好颜料。世界上用作颜料的 TiO_2 , 一年有几十万吨。 TiO_2 可以加在纸里, 使纸变白并且不透明, 效果比其他物质好 10 倍, 因此, 钞票纸和美术品用纸就要加 TiO_2 。此外, 为了使塑料的颜色变浅, 人造丝光泽柔和, 有时也要添加 TiO_2 。在橡胶工业上, TiO_2 还被用作为白色橡胶的填料。

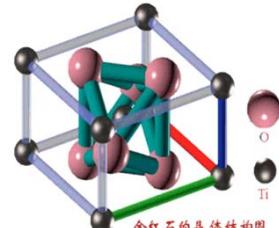
17



白色颜料遮盖力示意图

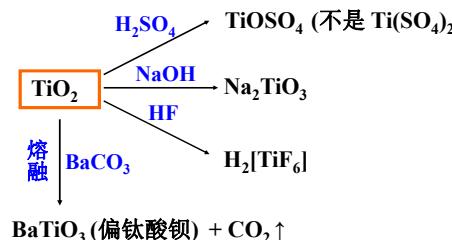
18

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



19

TiO_2 不溶于水，也不溶于稀酸，但能溶于 HF 和热的浓 H_2SO_4 ，是两性氧化物。



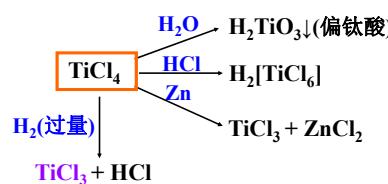
20

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

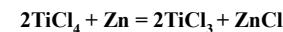
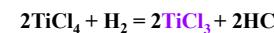
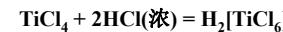
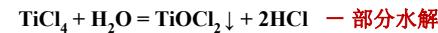
高介电常数，
作电容器

21

TiCl_4 : 无色液体，有刺鼻的气味，在潮湿的空气中冒白烟，由于 Ti^{4+} 电荷高，半径小，极化作用强，极易水解，在水中以 TiO^{2+} 形式存在。



22



浓缩

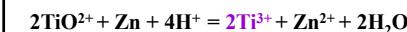


(紫色)

(绿色)

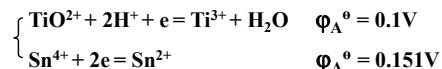
23

由于 Ti(IV) 的强水解性，在水溶液中一般以 TiO^{2+} 形式存在。在中等强度的钛(IV)盐溶液中，加入 H_2O_2 可生成较稳定的桔黄色 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 。



24

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

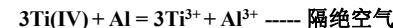


Ti³⁺ 比 Sn²⁺ 还原性稍强!

Ti³⁺ 的还原性可用于钛含量的测定:

25

含钛试样溶解于强酸溶液中, 加入铝片, 将 TiO^{2+} 还原为 Ti^{3+} , 再以 NH_4SCN 作为指示剂, 用 FeCl_3 标准溶液滴定:



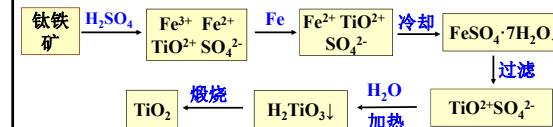
$\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti(IV)}$ 测 Ti^{3+} 得 Ti 的含量

Ti³⁺ 用
Fe³⁺滴定

指示剂: SCN^-
生成 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ (红色)

26

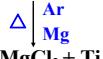
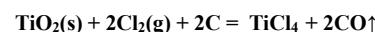
三、钛铁矿制备 TiO_2



缺点? 副产物的利用及环境保护问题。

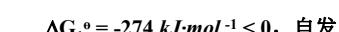
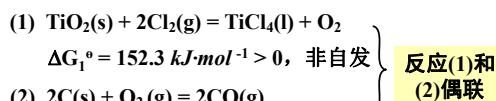
27

四、金红石制取金属钛



讨论:

1、制备 TiCl_4 , 若不加碳可行否?



28

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

热力学是可行的, 但温度高会发生:



3、为什么在 Mg 还原时要在 Ar 气氛中?

在空气中, 高温 Ti、Mg 均与空气中 O_2 、 N_2 作用

4、Ti 与 Mg 如何分离?

真空蒸馏利用沸点差别或加入稀盐酸使 Mg 溶解

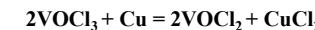
29

5、工业上从钛铁矿制备 TiCl_4 中, 含有 FeCl_3 、 SiCl_4 、 AlCl_3 、 VOCl_3 、 VOCl_2 副产物, 如何分离?

TiCl_4	FeCl_3	SiCl_4	AlCl_3	VOCl_3	VOCl_2
b.p/K 409	583	329	453	400	423

用分馏的方法分离

但 TiCl_4 与 VOCl_3 沸点接近, 分馏困难, 为便于分离可先将 VOCl_3 还原为四价 VOCl_2 :



30

第三节 钇分族

VB

V	钒	$3d^34s^2$
Nb	铌	$4d^45s^1$
Ta	钽	$5d^36s^2$



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

31

三、钒的重要化合物

V的各种氧化态如下：

V(V)：酸性介质： VO_2^+ or VO^{3+} —— 钇氧基
碱性介质： VO_3^- or VO_4^{3-} —— 含氧酸根

VO_2^+ ：二氧化基钒阳离子

VO_4^{3-} ：钒酸根

VO_3^- ：偏钒酸根

V(IV)： VO^{2+}

V^{3+} 和 V^{2+} ：具有还原性

34

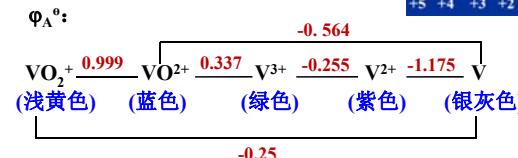
一、钒在自然界中的存在

分散元素，提纯和分离都很困难，绿硫钒矿 VS_2 或 V_2S_5 ，铅钒矿 $Pb_5(VO_4)_3Cl$ 等。Nb和Ta在自然界中常是共生的：如铌铁矿 $Fe(Nb, Ta)O_3$ 。

32

二、钒的性质

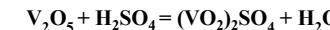
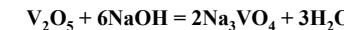
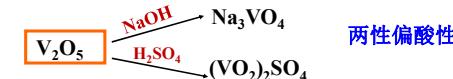
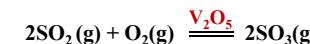
银灰色金属，硬度比钢大，金属钒易钝化，因此常温下对各种化学试剂都很稳定，纯钒具有延展性，不纯时硬而脆。



33

(2) V_2O_5 的性质：微溶于水，是两性偏酸性的氧化物，易溶于碱，能溶于强酸中形成 VO_2^+ (pH=1)。

V_2O_5 是重要的催化剂：

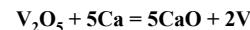
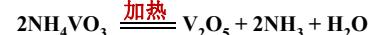


36

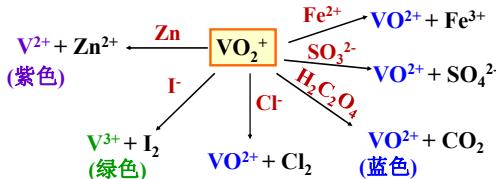
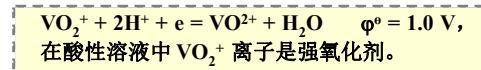
五氧化二钒(V_2O_5)：

橙黄色或深红色，无嗅无味，有毒，两性偏酸性，溶液呈黄色，微溶于水，溶解度(0.07g/100g H₂O)。

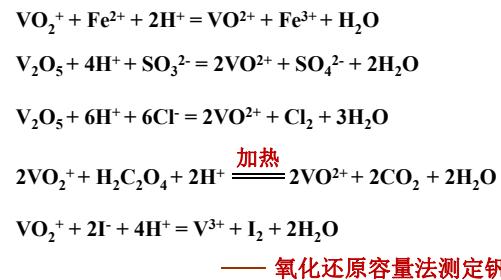
(1) V_2O_5 的制备：加热分解偏钒酸铵 NH_4VO_3 ：



35

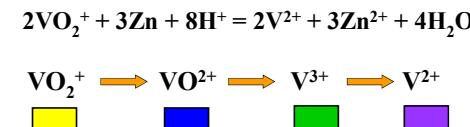


37



38

在钒酸盐的酸性溶液中，加入 Zn 粉后分级还原的过程：

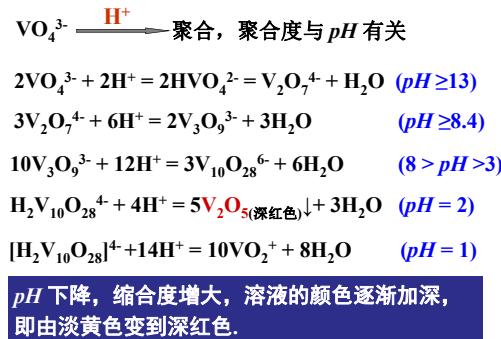


39

四、钒酸盐和多钒酸盐

- M_3VO_4 正钒酸盐
- M_2VO_3 偏钒酸盐
- $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 焦钒酸盐
- $\text{M}_3\text{V}_3\text{O}_9$ 多钒酸盐

40



41

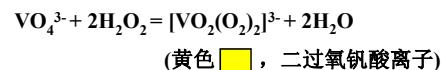
离子色彩丰富： V^{2+} 、 V^{3+} 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ 、 VO_3^-

酸根极易聚合： $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$
 pH 下降，聚合度增加，颜色变化从
无色 \rightarrow 黄色 \rightarrow 深红，酸度足够大时为 VO_2^+

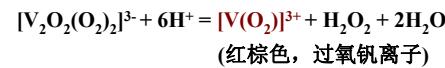
42

在钒酸盐(VO_4^{3-})溶液中加 H_2O_2 , 溶液酸碱性不同, 所得物种颜色不同:

● 弱碱性, 中性或弱酸性:



● 强酸性:



--- 分析上用于鉴定钒

43

第四节 铬分族



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

VIB

铬	Cr	$3d^54s^1$
钼	Mo	$4d^55s^1$
钨	W	$5d^46s^2$

含铬12%的钢称为“不锈钢”, 有极强的耐腐蚀性能。

44

一、存在:

铬在自然界存在

$\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$
或 FeCr_2O_4 铬铁矿

辉钼矿 MoS_2

(Fe、Mn) WO_4 黑钨矿

CaWO_4 白钨矿



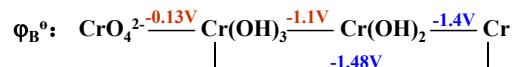
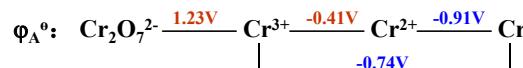
45

二、单质:

Cr 是金属中最硬的; W 是所有金属中熔点最高的。

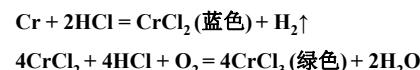
	Cr	Mo	W
<i>m.p./ K</i>	2130	2890	3683

【金属Cr具有较强的还原性, 易溶于 HCl 、 H_2SO_4 等。】

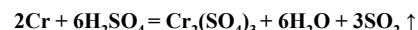


46

(1) 与稀 HCl 反应



(2) 与浓 H_2SO_4 反应



(3) 在硝酸、王水(aqua regia) 中钝化。

47

三、铬的氧化态与形态变化

Cr(II): Cr^{2+}

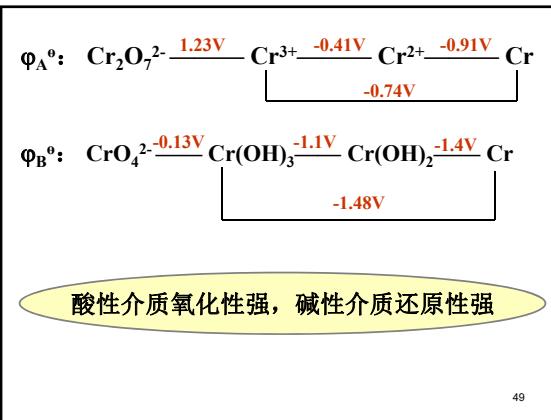
Cr(III): Cr^{3+} (酸性介质)

CrO_2^- 、 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ (碱性介质)

Cr(VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (酸性介质)

CrO_4^{2-} (碱性介质)

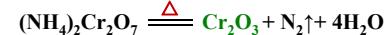
48



1、Cr(III)的化合物

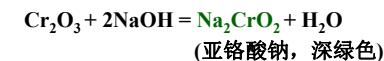
(1) Cr_2O_3 (铬绿)

制备:

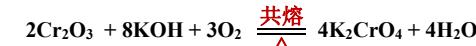


50

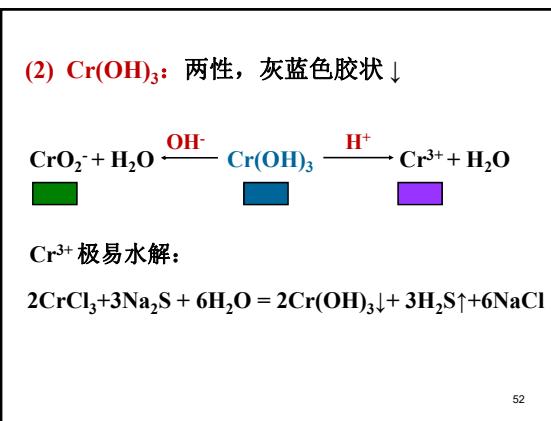
Cr_2O_3 是两性氧化物:



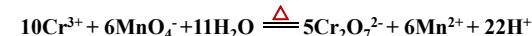
经过灼烧的 Cr_2O_3 不溶于酸和碱, 可用熔融法溶解:



51

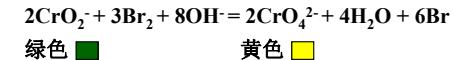
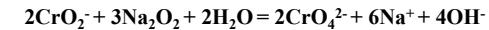


酸性溶液中, Cr³⁺的还原性很弱, 须用强氧化剂才能将 Cr³⁺ → Cr₂O₇²⁻。

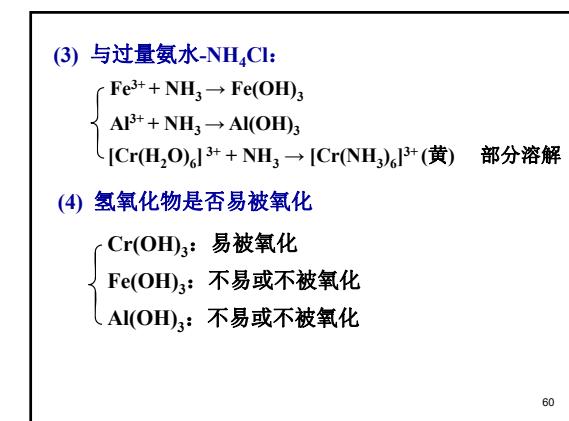
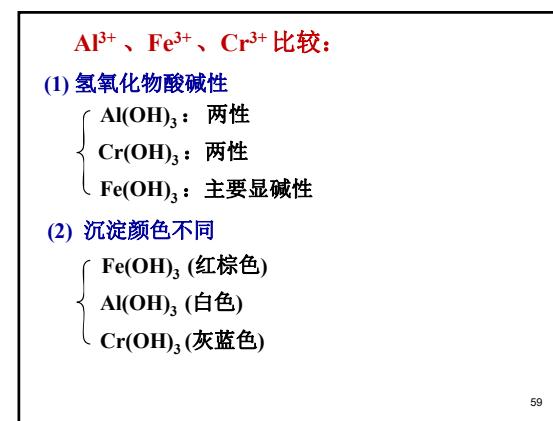
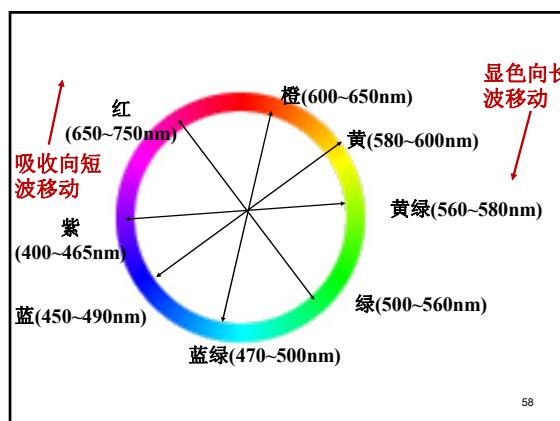
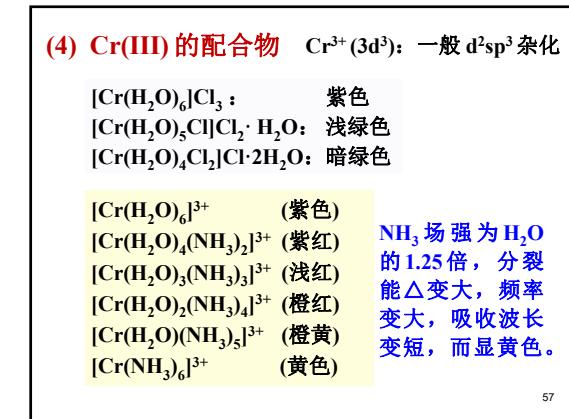
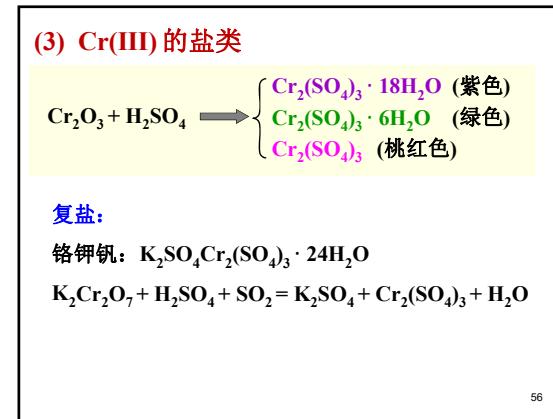
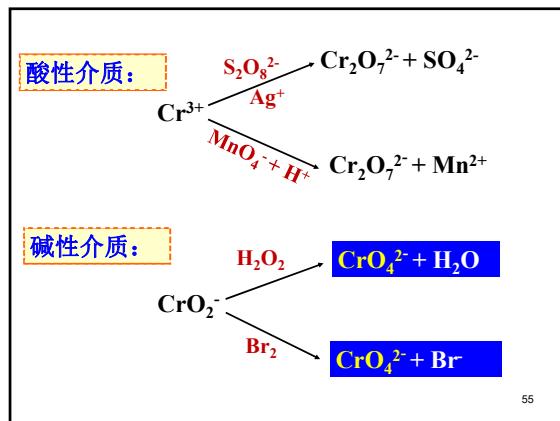


53

碱性溶液中, CrO₂⁻的还原性较强, 易被氧化, 中等强度的氧化剂可将 CrO₂⁻ → CrO₄²⁻。



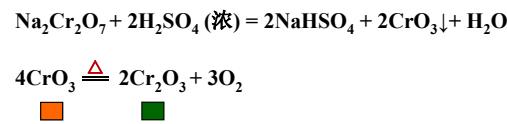
54



2、Cr(VI)的化合物

(1) CrO₃ (铬酐)

橙红色晶体，结构单元 CrO₄ 四面体，共用顶角氧原子构成长链，熔点低，强氧化能力，与有机物着火，溶于水成 H₂CrO₄。



61

(2) 铬酸盐及重铬酸盐

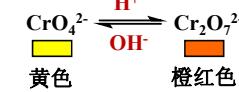
Cr(VI) 化合物有较大毒性！！



重铬酸钾: K₂Cr₂O₇ (红矾钾)

重铬酸钠: Na₂Cr₂O₇ (红矾钠)

铬酸钠: Na₂CrO₄



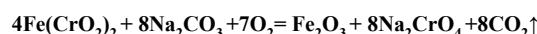
62

Na₂Cr₂O₇ 的制备:



63

原料: Fe(CrO₂)₂ 或 FeO·Cr₂O₃ (铬铁矿)



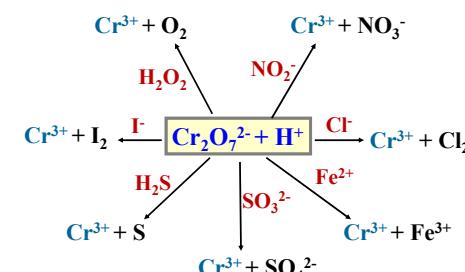
64

K₂Cr₂O₇ 的制备:

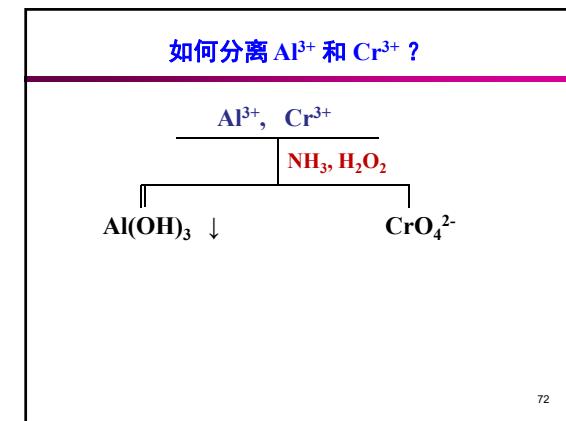
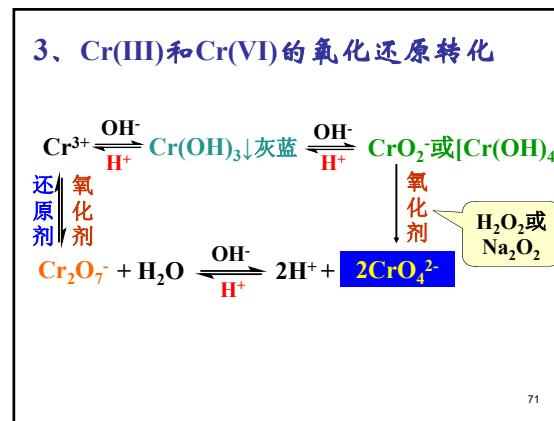
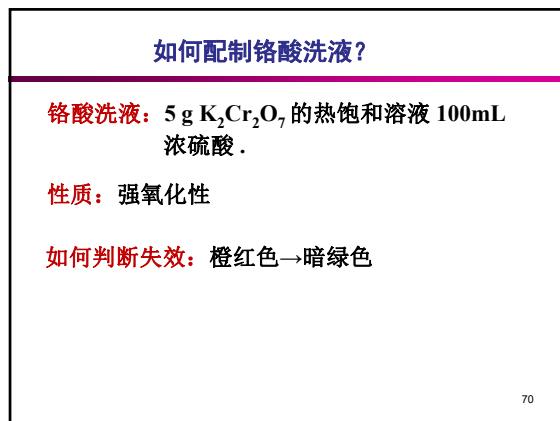
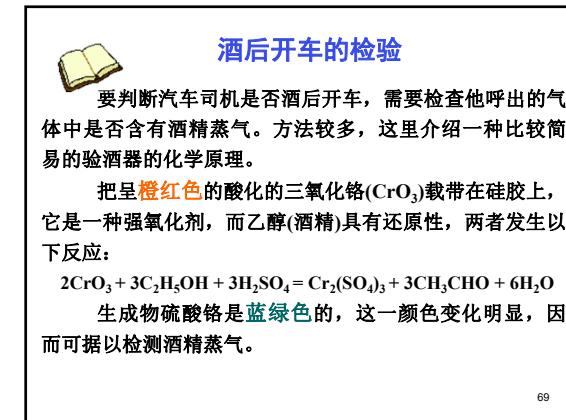
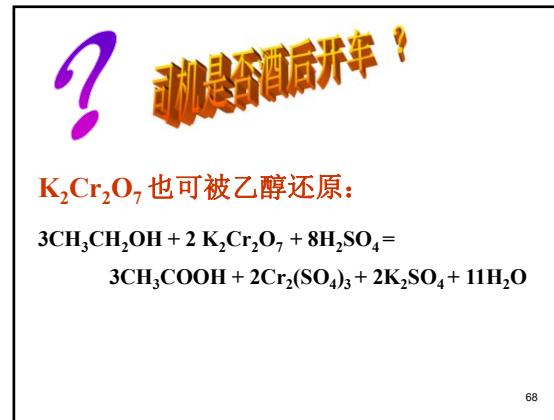
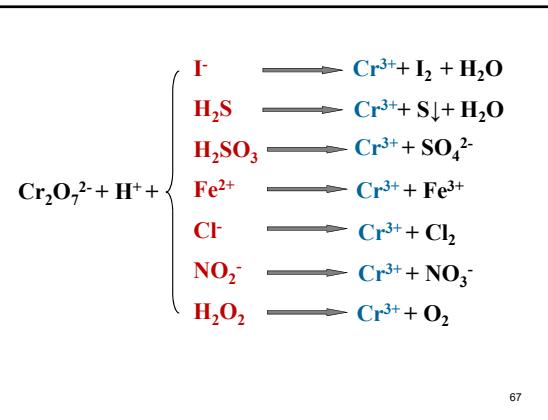


65

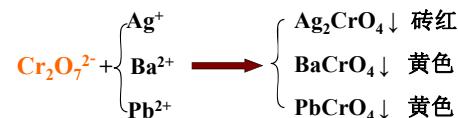
酸性溶液中, Cr₂O₇²⁻ 的氧化性强:



66



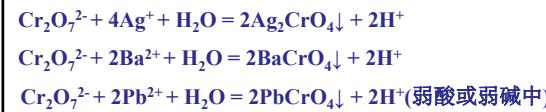
四、铬的难溶盐



在 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液中加入上述金属离子，均生成铬酸盐沉淀！！

原因： MCrO_4 的 K_{sp} 小。

73

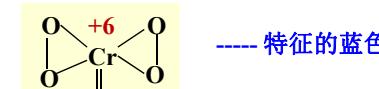
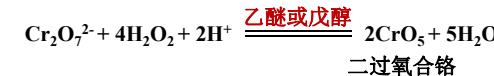


若要用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 检出 Pb^{2+} ，只能在弱酸或弱碱中进行，因为 PbCrO_4 既能溶于酸又能溶于碱：



74

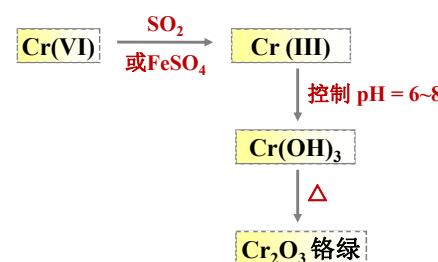
五、Cr(VI)的检验



二过氧合铬

75

六、Cr(VI)的综合治理



76

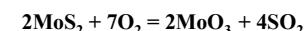
七、钼和钨的化合物

1、 MoO_3 与 WO_3

MoO_3 ：白色固体，加热后变黄色。

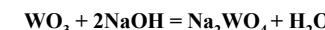
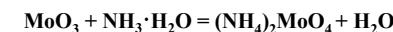
WO_3 ：淡黄色

制法：



77

酸性氧化物：



酸性增加，氧化性增加

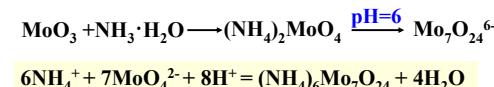
WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} 的钠、锂、钾、铵、镁、铊等盐易溶，其它金属的盐均难溶。

78

2、同多酸、杂多酸

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

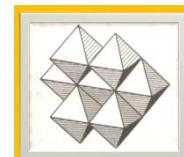
七钼酸六铵: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



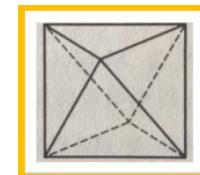
79

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

七钼酸根 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 基本结构单元是 MoO_6 , 由 7 个 MoO_6 八面体 (Mo 位于八面体中心) 通过共用棱边构成。



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



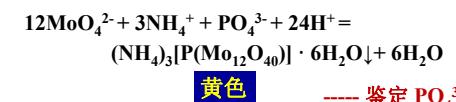
基本结构单元 MoO_6

80



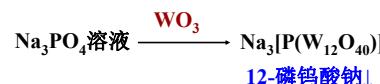
十二钨酸十铵

(2) 杂多酸: 由两种不同含氧酸分子缩水而成的酸。



黄色 鉴定 PO_4^{3-}

81



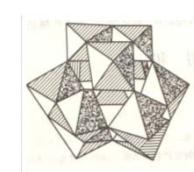
P: W(Mo) = 1: 12

$\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 、 $\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$

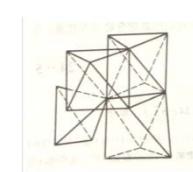
P为四面体中心, W为 WO_6 八面体

82

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



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



(b) $\text{P}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 中公用角与 PO_4 四面体共用一个角顶 O 原子

83

第五节 锰分族

一、概述

锰最重要的矿是软锰矿; 近年来在深海发现大量的锰矿——锰结核。

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

VIIB

锰 Mn

锝 Tc

铼 Re

$(n-1)\text{d}^5\text{ns}^2$

84

所有钢都含有一定比例的 Mn

去硫剂: $Mn + S = MnS$ —防止生成FeS钢变脆

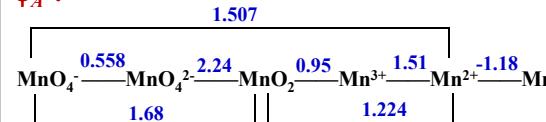
去氧剂: $Mn + O_2 = MnO$ —防止冷却钢形成气泡或砂孔

合 金: 增加钢的硬度: 锰钢(12%~15%)

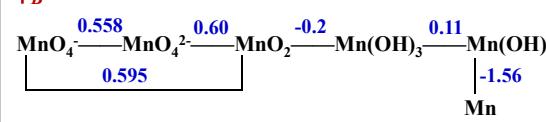
85

二、锰的元素电势图

φ_A° :



φ_B° :



86

1、酸性介质中:

Mn^{2+} : 稳定

MnO_4^{2-} (墨绿), Mn^{3+} (樱桃红): 可发生歧化

反歧化反应: $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+$

2、 φ_A° 与 φ_B° 相差大:

酸性介质: 氧化剂

碱性介质:

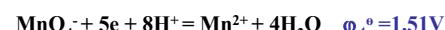
$Mn(OH)_2$, MnO_2 在碱中比酸中易被氧化;

MnO_4^{2-} , MnO_4^- , MnO_2 在碱中可共存, MnO_2 最稳定。

87

三、Mn(II)的反应

1、酸性介质中



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

88

① Mn^{2+} : 用 $MnCl_2$ 是否好?

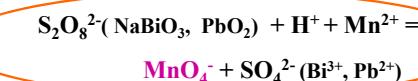
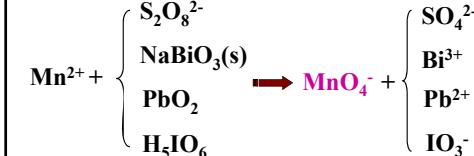
不行, Cl^- 可被氧化, 一般用 $MnSO_4$

② 介质用什么酸?

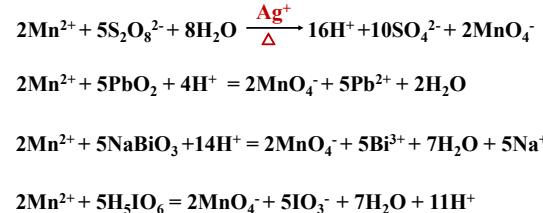
H_2SO_4 、 HNO_3

③ 常用强氧化剂: $S_2O_8^{2-}$ 、 $NaBiO_3$ 、 PbO_2 、 H_5IO_6

89



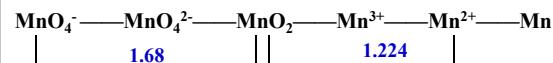
90



91

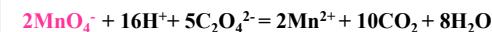
注意：

上述反应中 Mn^{2+} 浓度和用量均不能过大，因为未反应的 Mn^{2+} 和生成的 MnO_4^- 会继续反应生成 MnO_2 。



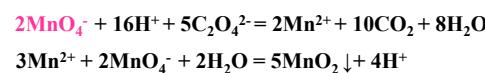
92

将少量 KMnO_4 加入 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 酸性溶液中，产物是什么？

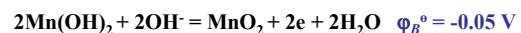


93

将少量 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 加入 KMnO_4 酸性溶液中，产物是什么？



94

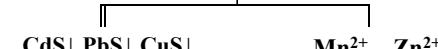
2、碱性介质中

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 不稳定，易被氧化为 MnO_2 ：



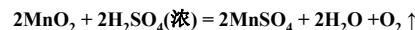
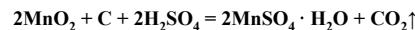
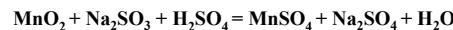
3、 Mn^{2+} 的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 易溶，含水盐 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 为粉红色， CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 不溶。

95



MnS 和 ZnS 能够溶解在 HAc 中。

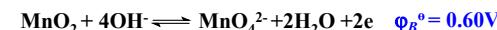
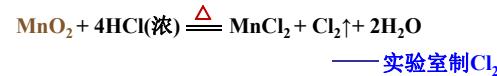
96

MnSO₄ 的制备:**无机实验中 MnSO₄ 的制备方法:**

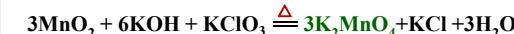
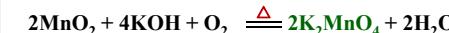
97

四、 MnO₂ 性质及应用

MnO₂ 既有氧化性，又有还原性。在酸性介质中，以氧化性为主，在碱性介质中以还原性为主。

**酸性介质中作强氧化剂:**

98

碱性介质中作还原剂: MnO₂ → Mn (VI)**用途:**

玻璃中作为脱色剂；在锰-锌干电池中用作去极化剂。

99

五、 Mn(VI)和 Mn(VII)的性质

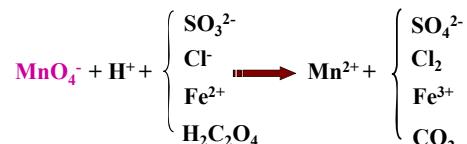
1、MnO₄²⁻在酸性(近中性)介质中不稳定，易歧化：



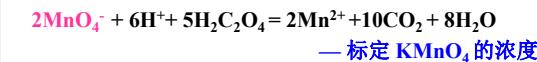
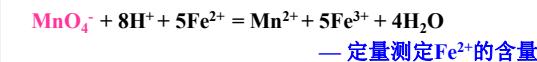
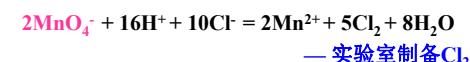
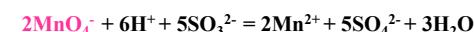
100

2、 MnO₄⁻ 作氧化剂，还原产物与介质酸碱性有关:

(1) 酸性介质中，MnO₄⁻ 是强氧化剂：

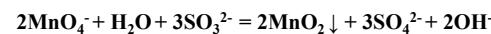


101

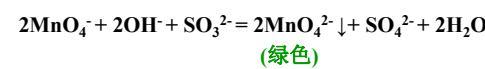
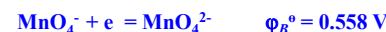


102

(2) 近中性、弱碱性介质中, 还原产物是 MnO_2 :

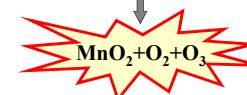
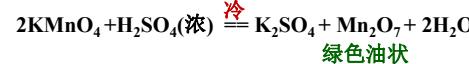


(3) 强碱性介质中, 还原产物是 K_2MnO_4 :



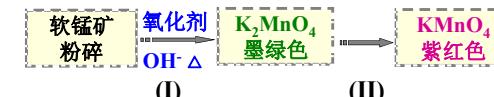
103

3、不稳定性: KMnO_4 受热或溶液放置过久, 会缓慢分解。

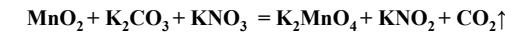
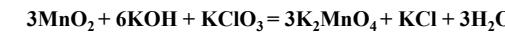
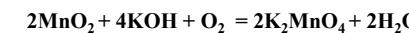


104

六、由软锰矿制备 KMnO_4

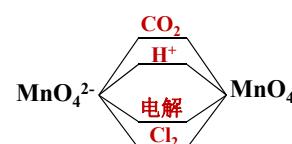


(I) 常用的氧化剂有 O_2 、 KNO_3 和 KClO_3 , 反应介质为 KOH 或 K_2CO_3 :



105

(II) 有几种方法使 K_2MnO_4 转化为 KMnO_4 :



106

在酸性介质中:



$$\begin{aligned} \lg K^\theta &= \frac{n(\varphi_+^\theta - \varphi_-^\theta)}{0.0592} \\ &= \frac{2 \times (2.24 - 0.56)}{0.0592} = 56.76 \end{aligned}$$

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

107

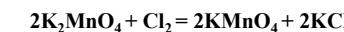
加很弱的酸也可以引发歧化反应发生, 如通入 CO_2 :

• 法1: 加 CO_2 或 HAc 酸化促进歧化反应



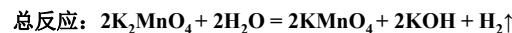
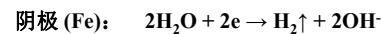
缺点: 该方法仅 $2/3$ 的 K_2MnO_4 转化为 KMnO_4

• 法2: 加 Cl_2 或 NaClO 氧化



108

• 法3：电解法



电解法优点: 产物纯度高, 产率高。

109

第六节 铁系元素

VIII

Fe	Co	Ni
$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$

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

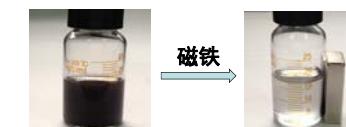
铁、钴、镍在+2、+3 氧化态时, 半径较小, 又有未充满的 d 轨道, 使它们有形成配合物的强烈倾向, 尤其是Co(III) 形成配合物数量特别多。

许多铁、钴、镍合金是很好的磁性材料。

110



SEM image of Ni nanoparticles



111

一、存在

赤铁矿 Fe_2O_3 磁铁矿 Fe_3O_4

菱铁矿 FeCO_3 黄铁矿 FeS_2

褐铁矿 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

辉钴矿 CoAsS 镍黄铁矿 NiS FeS ;

112

二、单质

1. 物理性质

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

Al – Ni – Co

Co – Fe – Cr

Sm – Co

Nd – Fe – B (第三代永磁材料)

113

2、化学性质

φ_A^0 : Fe^{2+}/Fe -0.47 V

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

Co^{2+}/Co -0.28 V

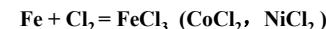
Ni^{2+}/Ni -0.26 V

Fe、Co、Ni 为中等活泼的金属。

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

114

(1) 常温和无水条件下 Fe、Co、Ni 较稳定，但在高温时，Fe 能与非金属(O₂, S, N₂, Cl₂)反应。

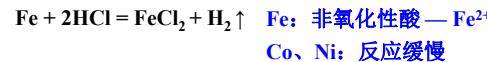


Co、Ni 表层有致密的氧化物保护膜，常温下对空气和水均稳定。

115

(2) 与酸反应

能与 HCl、稀 HNO₃、稀 H₂SO₄ 反应，但在浓 HNO₃ 和浓 H₂SO₄ 中易钝化(可用铁罐贮存)。

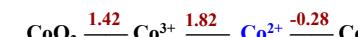


(3) Fe 被浓碱侵蚀，但 Co 和 Ni 在碱性溶液中稳定性高。

“熔碱试验”用镍坩埚，不用铁坩埚、陶瓷(SiO₃²⁻) 坩埚、石英(SiO₂) 坩埚。(Co硬而脆)

116

三、化合物



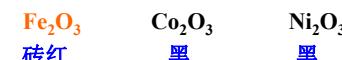
117

酸性溶液中：Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 稳定，但 Fe(VI)、Co(III)、Ni(III) 是强氧化剂。

碱性溶液中：Fe(III)、Co(III)、Ni(III) 是稳定的。

118

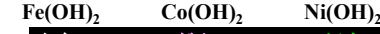
1、氯化物



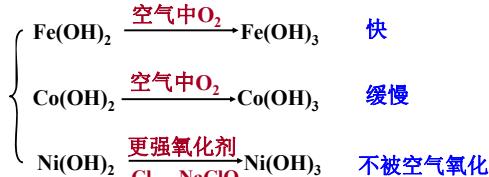
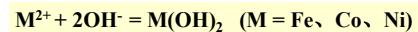
119

2、氢氧化物

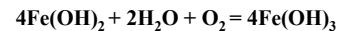
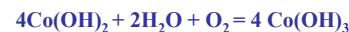
(1) M^{II}(OH)₂ 的还原性



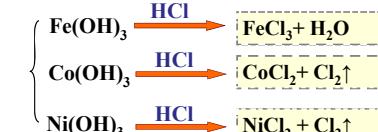
120



121

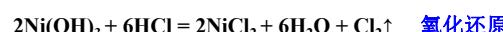
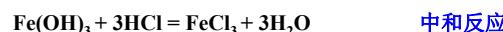
白 \longrightarrow 灰绿 \longrightarrow 棕红还原性: $Ni(OH)_2 < Co(OH)_2 < Fe(OH)_2$

122

 $M = Co, Ni$ (2) $M^{III}(OH)_3$ 的氧化性

123

三种沉淀均加入HCl:

氧化性: $Fe(III) < Co(III) < Ni(III)$

124

还原性增强

$Fe(OH)_2$ 白色	$Co(OH)_2$ 粉红	$Ni(OH)_2$ 绿色
------------------	------------------	------------------

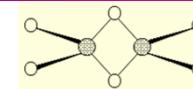
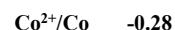
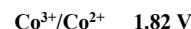
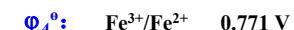
$Fe(OH)_3$ 棕红	$Co(OH)_3$ 棕色	$Ni(OH)_3$ 黑色
------------------	------------------	------------------

氧化性增强

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

125

3、盐类

FeCl₃二聚体

存在:

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

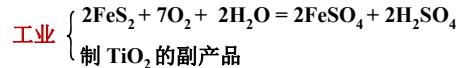
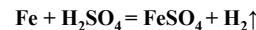
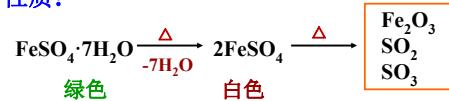
126

(1) +2 的盐

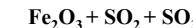
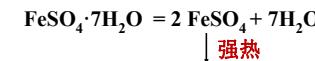
溶于水的盐: NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- ;
不溶于水的盐: CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} 。

水合离子:	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	绿色	粉红	亮绿
无水离子:	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
	近无色	蓝色	黄色

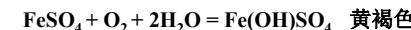
127

a. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 绿矾**• 制备:****• 性质:**

128



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



如何保存 Fe^{2+} 盐溶液？

加酸、加铁: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$

129

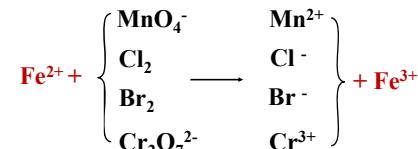
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 摩尔盐比 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 稳定，分析化学中常用前者作还原试剂。

 Fe^{2+} 的还原性:

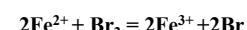
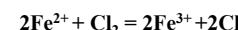
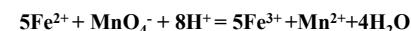
在碱性溶液中 Fe^{2+} 是较强的还原剂，能被空气氧化；但在酸性溶液中较稳定，只有强氧化剂如 Cl_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 、 Br_2 等能使它氧化：



130



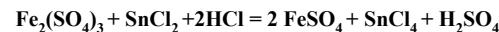
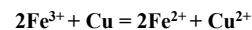
131



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

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

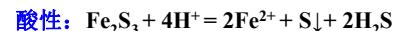
132



139

c. FeCl_3 与 S^{2-} 的反应

产物与溶液的酸碱性有关:



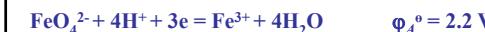
不生成 FeS 沉淀!! !

140

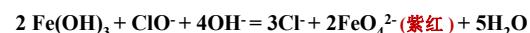
(3) 高铁酸 (ferric acid)



在酸性溶液中, FeO_4^{2-} 的氧化性极强而不稳定, 也很难有氧化剂把 Fe^{3+} 氧化成 FeO_4^{2-} , 但在强碱性下, Fe(III) 能被 NaClO 氧化成 FeO_4^{2-} :



141



加酸分解(极强氧化性, 酸性介质中不稳定):

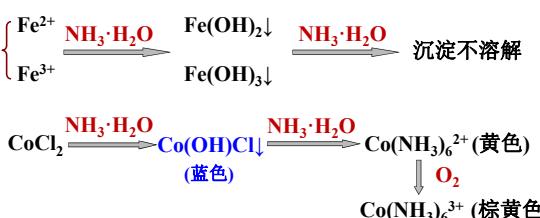


FeO_4^{2-} 氧化性比 MnO_4^- 更强, 是新型净水剂, 可氧化、杀菌, 生成的 Fe(OH)_3 对各种阴阳离子有吸附作用, 对水体中的 CN^- 去除能力也非常强。

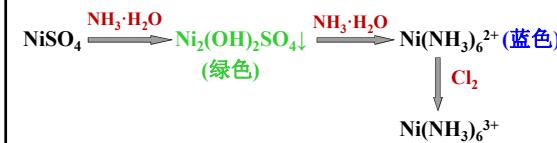
142

4. 配合物

(1) NH_3 配合物

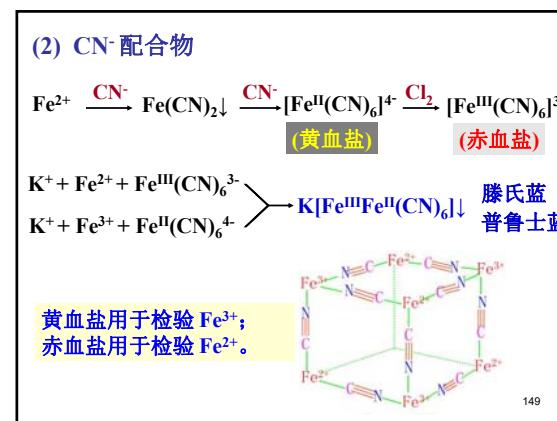
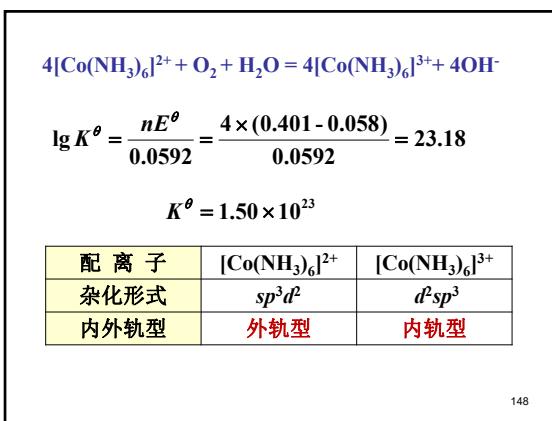
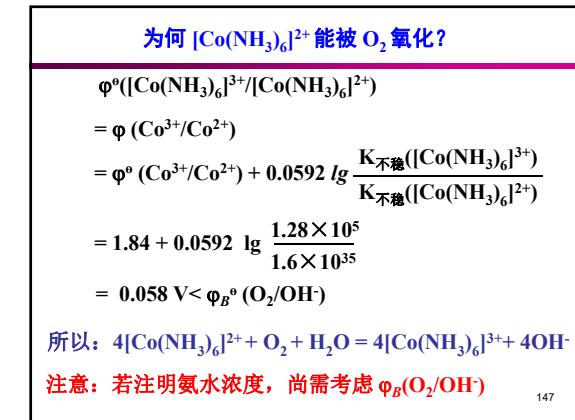
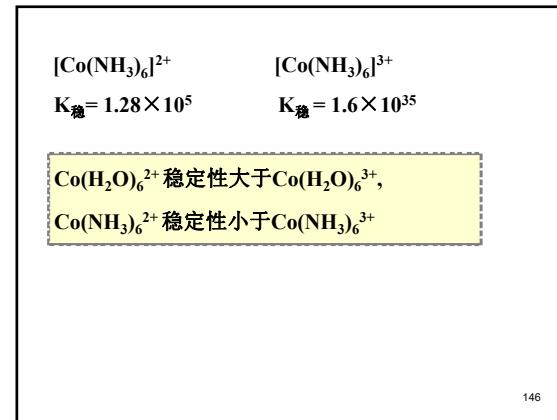
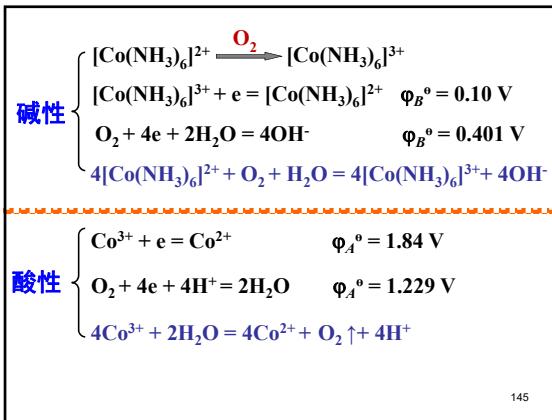


143



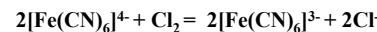
用氨水可将 Fe^{2+} (或 Fe^{3+}) 与 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 进行分离。

144





黄血盐易被 Cl_2 氧化:



赤血盐在碱性介质中有氧化作用，在中性溶液中有微弱的水解:



151



平面正方形
 dsp^2 杂化，稳定

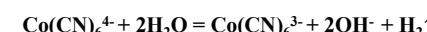
152

特别提示:



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

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



153

(3) 羰基配合物

通常金属价态较低如: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,
 $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$

很多过渡金属均可形成羰基化合物，除单核外，还可形成双核、多核。

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

154

多数羰基化合物可直接合成:



其他方法:



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

155

18电子规则 (18 electrons rule)

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

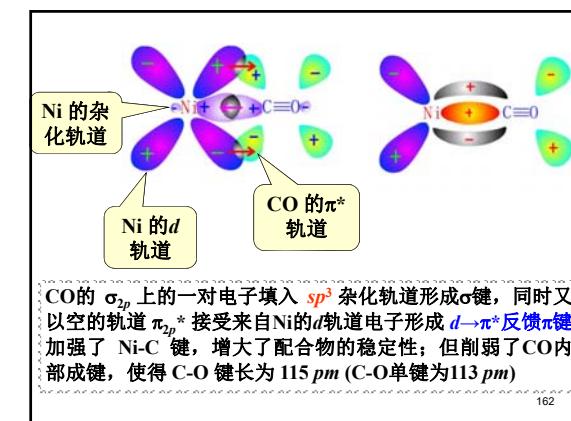
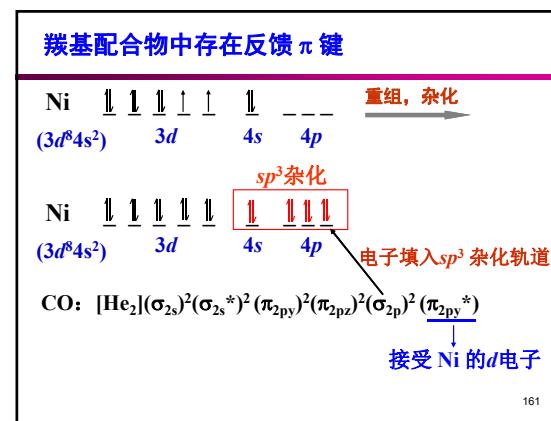
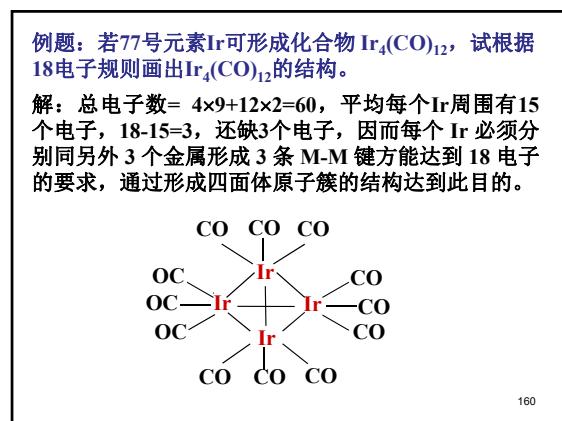
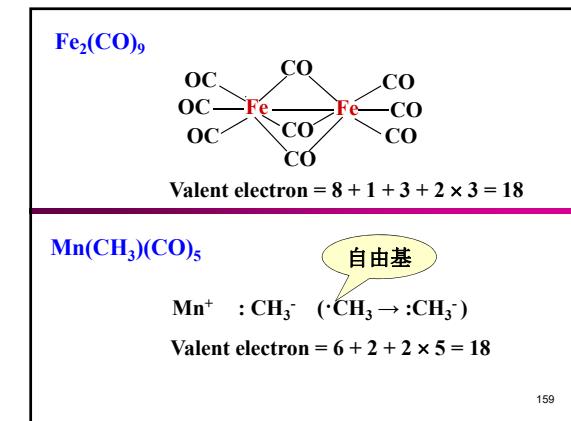
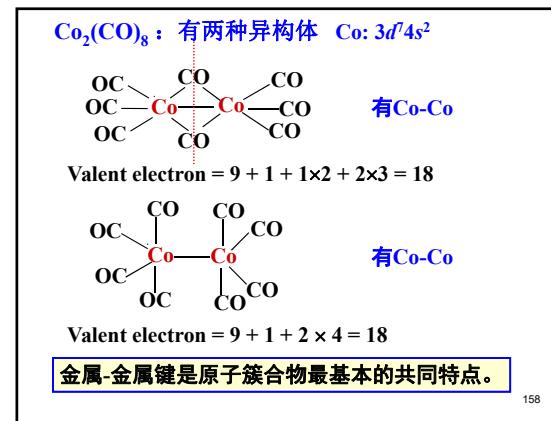
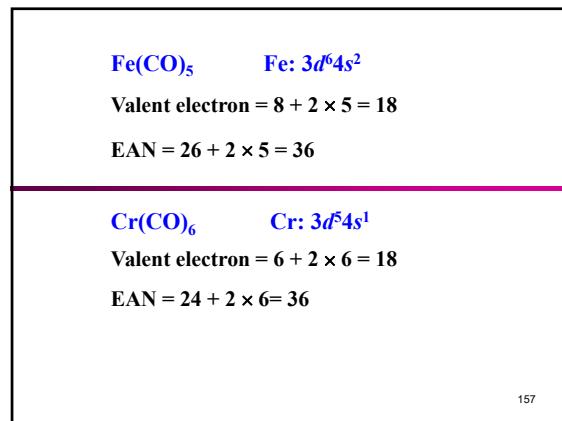
- (1) 中心原子的电子数加上配体提供的电子数之和应等于同周期稀有气体元素的原子序数；
- (2) 或者中心原子的价电子数加上配体提供的电子数之和等于 18。



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

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

156



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

$$2\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Fe}(\text{粉末}) \xrightarrow[\text{N}_2]{573\text{K}} \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{H}_2 \uparrow$$

环戊二烯 二茂铁

C_5H_5^- 含有 π_5^6 , 是 6e⁻ 给予体

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

二茂铁的重叠型和交错型构型

163

环戊二烯(C_5H_6)

$\text{Fe} + \text{K}_2\text{O} + 2\text{C}_5\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 2\text{KOH}$

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: Fe^{2+} , C_5H_5^-

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

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

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

二苯铬可作乙烯聚合的催化剂。

164

(5) 其他配合物

$\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{SCN}^-} [\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ $n=3\sim 6$
血红色 --- 鉴定 Fe^{3+} 的灵敏反应

$\text{Co}^{2+} \xrightarrow{\text{SCN}^-} [\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ 戊醇、丙酮等有机相稳定
蓝色 可鉴定 Co^{2+}

Fe^{3+} 与 F^- 和 PO_4^{3-} 的配合物 FeF_6^{3-} 和 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 常用于分析化学中对 Fe^{3+} 的掩蔽。

165

第七节 铂系元素

一、概述

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

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

正常价电子排布

166

- 强的吸氢能力，1体积 Pt 可溶 1000 体积 H_2 ，Pd 也是吸氢能手，1:700。
- 多变氧化态，Pt: +2, +4, Os: +6, +8。
- 惰性金属：Pd、Pt 溶于王水，Pd 溶于浓 HNO_3 ，Ru、Rh 与王水微弱作用，Os、Ir 王水中也不溶。
 $3\text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4\text{NO} \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- 与碱和氧化剂 KNO_3 , KClO_3 , Na_2O_2 等共熔时，铂系金属被氧化。

167

二、化合物

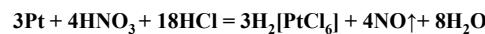
1、 PdCl_2 α - PdCl_2 链状结构
 β - PdCl_2 结构

α - PdCl_2 的扁平链状结构
 β - PdCl_2 的 $\text{Pd}_4\text{Cl}_{12}$ 结构单元 (每个Pd保持正方形)

PdCl_2 是常用的催化剂，且能还原CO:
 $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd}\downarrow(\text{黑色}) + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$
--- 检测微量CO

168

2、氯铂酸及其盐



↓ 蒸发



(棕红色, 吸湿性强)

Na_2PtCl_6 橙红色晶体, 易溶于水和酒精

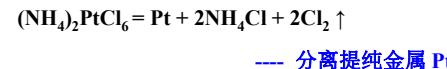
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 K_2PtCl_6 黄色晶体, 难溶于水

169

(1) K_2PtCl_6 具有氧化性:

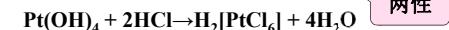
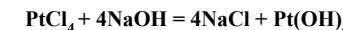


(2) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 受热分解:



170

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



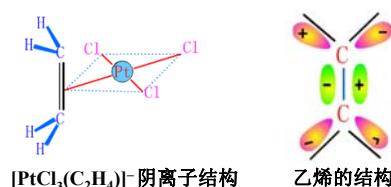
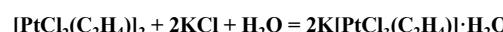
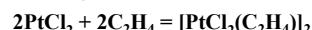
两性



171

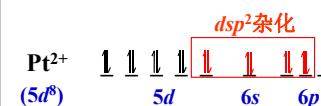
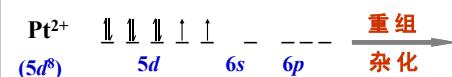
3、蔡斯盐

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zeise's salt, 蔡斯盐)

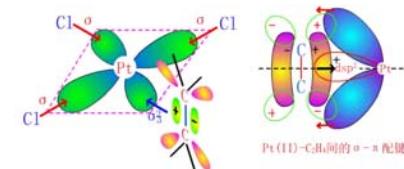


172

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



173



$[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 阴离子中, Pt(II)采取 dsp^2 杂化, 接受3个 Cl 原子的3对电子, 以及 C_2H_4 中的 π 电子形成4个 σ 键, 同时 Pt 充满电子的 d 轨道和 C_2H_4 的 π^* 空轨道重叠形成 $d \rightarrow \pi^*$ 反馈 π 键, 加强了 Pt- C_2H_4 键。

174

反馈 π 键的形成，削弱了C₂H₄内部成键，使C=C键键长增加，削弱碳原子之间的作用，使乙烯易发生加成反应。

C₂H₄中 C = C 为133.5 pm

K[PtCl₃(C₂H₄)].H₂O中C = C为137 pm

除Pt(II)外，Pd(II)、Ru(0)等均易形成乙烯配合物。

175

总复习

电化学

1、原电池：正负极、设计

2、Nernst 方程

3、元素电势图

将沉淀平衡、配位平衡与简单电极相关联？(ϕ 如何变化)

eg: Hg₂Cl₂(s) + 2e \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl⁻(aq)

已知 ϕ° (Hg₂²⁺/Hg) = 0.7971V

配合物

1、配合物：命名、配位数、配阳离子

2、价键理论：杂化形式、分子构型

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

4、异构现象：四种异构现象，会写异构体

5、配位平衡：配位平衡与其他各种平衡相结合

6、配离子稳定性的比较。

从有无螯合效应、内外轨型、所处场的类型、分裂能等角度综合判断。

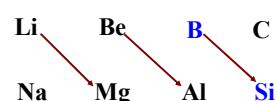
元素部分

1、各种效应 & 规则

(1) 惰性电子对效应

稳定性: Tl⁺ > Tl³⁺ Pb²⁺ > Pb⁴⁺ Bi³⁺ > Bi⁵⁺

(2) 对角线规则



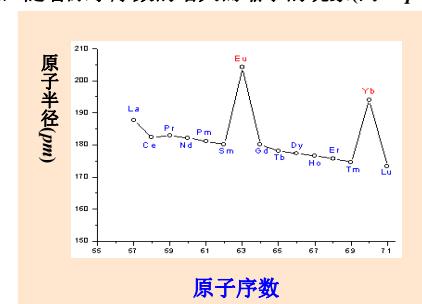
(3) 镧系收缩效应

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

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

179

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



180

镧系收缩的结果：

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

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

上述三对元素半径十分接近，化学性质十分相似，常伴生在一起，难以分离。

181

相邻元素原子半径减小的平均幅度是：

非过渡元素 > 过渡元素 > 内过渡元素

~10 pm ~5 pm ~1 pm

182

2、卤化物的水解

BCl₃、SiCl₄、PCl₃、NCl₃、PCl₅、SnCl₂、BiCl₃

3、各种性质的比较

(1) 盐的热稳定性

a. SiO₃²⁻、PO₄³⁻ 稳定

b. SO₄²⁻、CO₃²⁻ 较稳定

c. NO₃⁻ 较不稳定(掌握不同金属离子硝酸银分解产物)

d. 正盐比酸式盐稳定

e. 阳离子极化力越大，稳定性越差

分解温度：Na₂CO₃ > CaCO₃ > MgCO₃ > ZnCO₃

H₂CO₃ < MHCO₃ < M₂CO₃

MgCO₃ < CaCO₃ < SrCO₃ < BaCO₃

(2) 酸碱性

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

φ 越大，ROH 的酸性就越强；非羟基氧的数目；缩合酸

(3) 熔沸点

有无氢键、晶型、极化、晶格能等有关

(4) 配合物稳定性

(5) 氧化还原性

第四周期不规则性

氧化性：H₃AsO₄ > H₃PO₄

H₂SeO₄ > H₂SO₄

HBrO₃ > HClO₃

HBrO₃ > HIO₃

HBrO₄ > HClO₄

HBrO₄ > H₅IO₆

4、离子势($\Phi = z/r$)与哪些参数有关。

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

6、俗称及分子式、某些离子及化合物的特征颜色。

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

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

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

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

镉黄: CdS

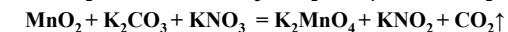
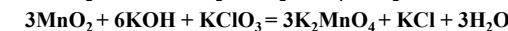
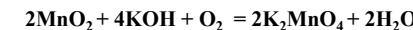
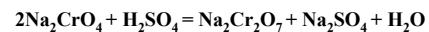
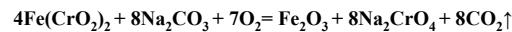
铬绿: Cr_2O_3

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

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

7、一些物质的制备

先把不溶性的矿转化成可溶性的。



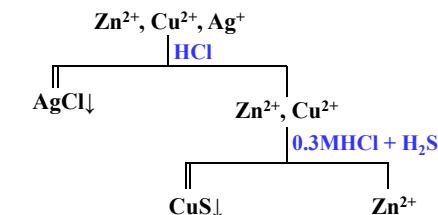
8、常见金属离子的分离。

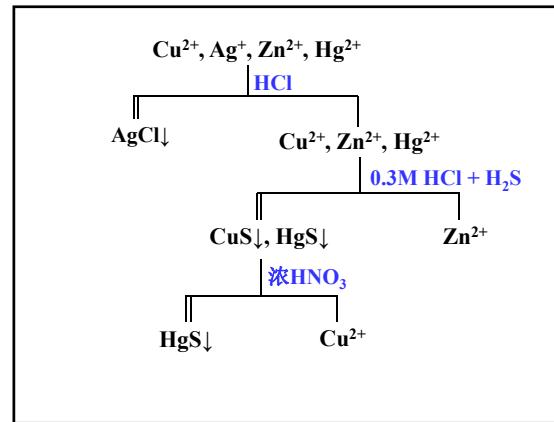
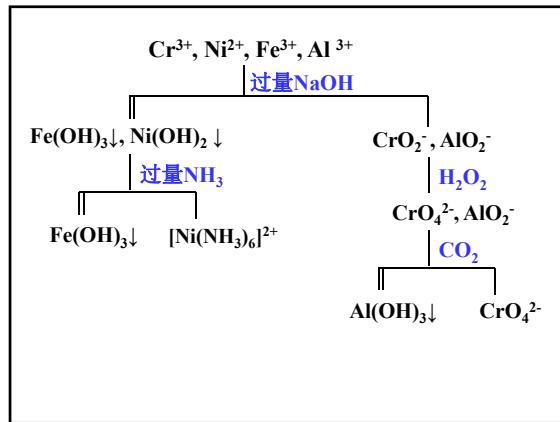
(1) 与氨反应

Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (深蓝色)
Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (无色)
Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (无色)
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ (棕红色)
Co^{2+}	$\xrightarrow{\text{过量NH}_3} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (黄色) $\xrightarrow{\text{O}_2}$ 棕黄色
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (蓝色)
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)\text{NO}_3 \downarrow$ (白色)
Cd^{2+}	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (无色)
Cr^{3+}	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (黄色)

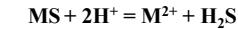
(2) 与 NaOH 反应

Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$
Ag^+	$\text{Ag}_2\text{O} \downarrow$
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
Fe^{3+}	$\xrightarrow{\text{过量种NaOH}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow$ (绿色)
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{HgO} \downarrow$
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$
Cr^{3+}	CrO_4^{2-}

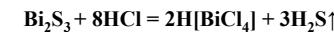
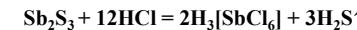
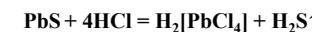
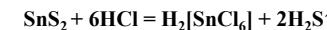
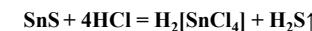


(3) 与 S²⁻ 反应 (金属硫化物溶解性)

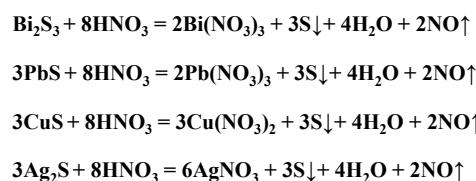
● 稀 HCl 溶解 (ZnS、FeS、MnS)



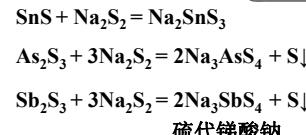
● 浓 HCl 配位溶解



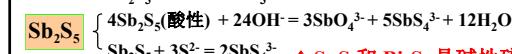
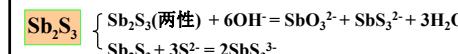
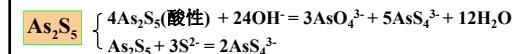
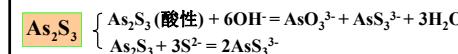
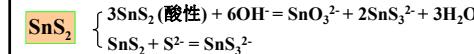
195

● 浓 HNO₃ 溶解

196

● 氧化碱溶 (Na₂S₂) Na₂S₂ 具氧化性

197

● 碱溶 (用 NaOH 或 Na₂S)

HgS + S²⁻ = [HgS₂]²⁻ ◆ SnS 和 Bi₂S₃ 是碱性硫化物, 不溶于 NaOH 或 Na₂S。

198