

第 8 章 金属元素通论及配位化合物

8.1 金属元素通论

8.2 配位化合物

8.1 金属元素通论

8.1.1 金属的提取

8.1.2 主族金属元素

8.1.3 过渡金属元素

8.1 金属元素通论

金属 { 黑色金属 (Fe、Cr、Mn)
有色金属

	IA																		VIIA
1	H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	过渡金属元素						Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
			La	Ce	Pr	Nd													
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

8.1.1 金属的提取

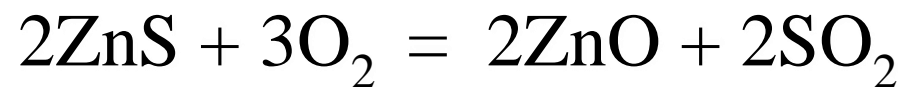
1. 矿石的预处理

目的— 去除杂质

浮选法

中国古代曾利用矿物表面的天然疏水性来净化朱砂、滑石等矿质药物, 使矿物细粉飘浮于水面, 而无用的废石颗粒沉下去。

目的二 把有效化合物转化成易用化学法处理的形式

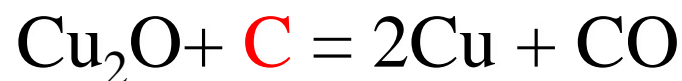
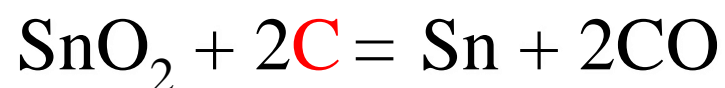


2. 金属的提取

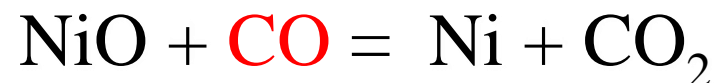
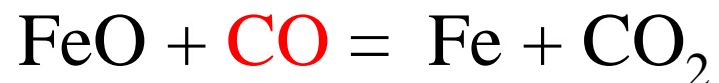


1) 热还原法

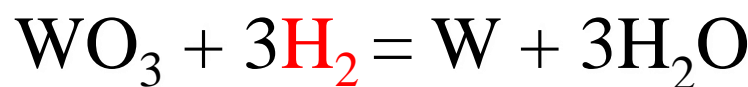
对中等活泼性的金属可用还原剂 (如 H_2 , C , CO , Na , Mg 等) 还原相应氧化物



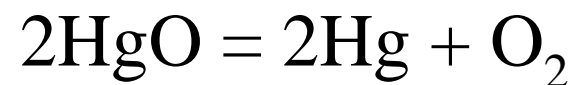
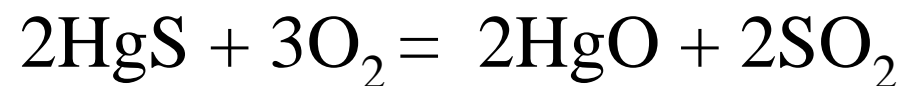
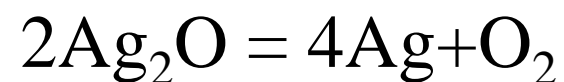
由于固体碳在反应时接触面小，也可用 CO 、 H_2 做还原剂



用 H_2 做还原剂可得到高纯金属

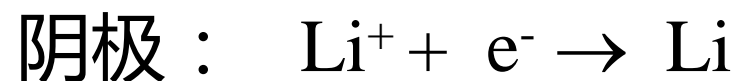


2) 热分解法 易还原的金属化合物 (如 Ag_2O , HgO 等)



3) 电解法：活泼金属

如电解熔融 LiCl 制备 Li 时，可用 KCl 作助熔剂来降低电解温度



8.1 金属元素通论

8.1.1 重金属的提取

8.1.2 主族金属元素

8.1.3 过渡金属元素

8.1.2 主族金属元素

门捷列夫																			
化学元素周期系																			
	IA													VIIA					
1	H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
La	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Ac	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

s 区金属元素



戴 维

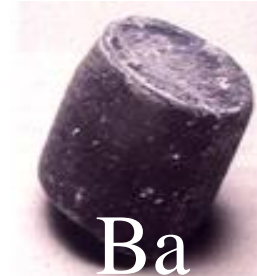
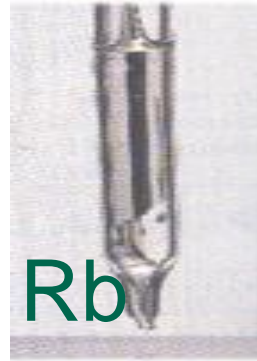
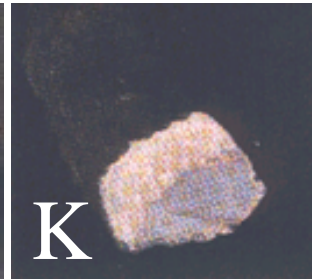
戴维的首次成名是发现氧化亚氮(N_2O)的麻醉作用。

真正使戴维成为一代名家的是他在1807~1808 年间用电解法成功制备了 s 区元素钠、钾、镁、钙、锶和钡，他是历史上发现化学元素最多的一位化学家。

戴维认为自己一生中最重要的发现是发现并培养了法拉第。

1. 主族金属元素的物理性质

s 区和 p 区的金属大多数熔、沸点较低，硬度较小



s 区金属元素都有金属光泽，密度小，硬度小，熔点低，导电、导热性好

碱土金属的熔、沸点比碱金属高，硬度比碱金属大

解释：从碱金属到碱土金属，原子半径减小，价电子数增多，金属键增强。

p 区金属其晶体类型有从金属晶体向分子晶体过渡的趋向，故熔、沸点较低。

2. 主族金属元素的原子结构与化学性质

外层电子构型： ns^1 , ns^2 , ns^2np^{1-3} 易给出电子，有较强的还原性

(1) S 区金属 能与氢、氧、水及其它非金属发生反应

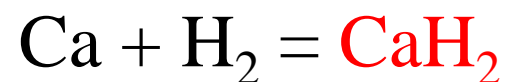
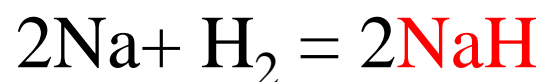
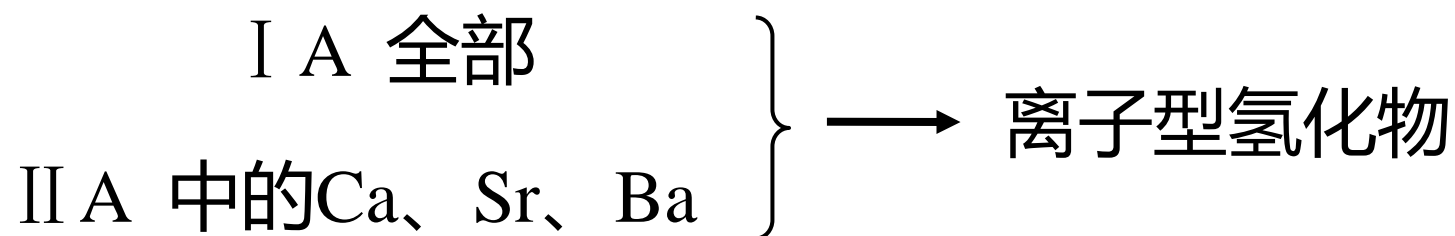
IA : Li , Na , K , Rb , Cs $ns^1 + 1$

这六种元素的氢氧化物都是强碱，故称为碱金属元素

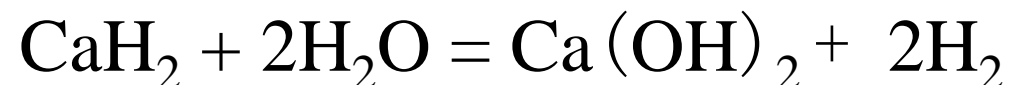
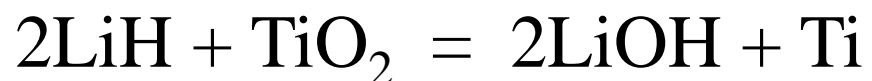
IIA : Be , Mg , Ca , Sr , Ba $ns^2 + 2$

Ca、Sr、Ba 的氧化物性质介于“碱性的”碱金属氧化物和“土性的”氧化铝之间，故称为碱土金属元素

a) 单质与氢作用

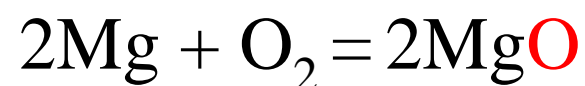
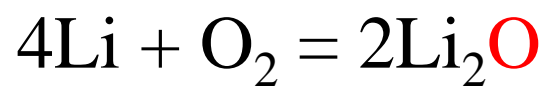
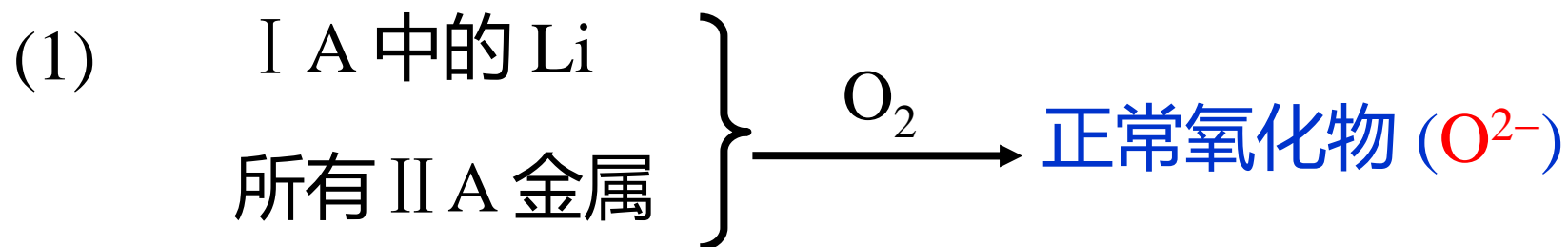


$$\varphi^\theta(\text{H}_2/\text{H}^-) = -2.23\text{V} \quad \text{还原性}$$

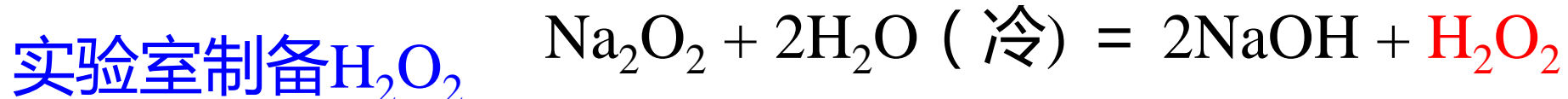


b) 单质与氧的反应

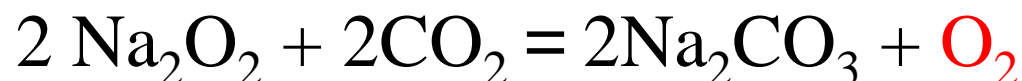
氧负离子(O^{2-}) 过氧离子(O_2^{2-}) 超氧离子(O_2^-) 臭氧离子(O_3^-)



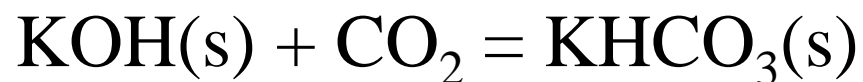
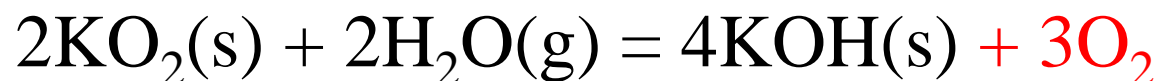
过氧化物、超氧化物的性质和用途



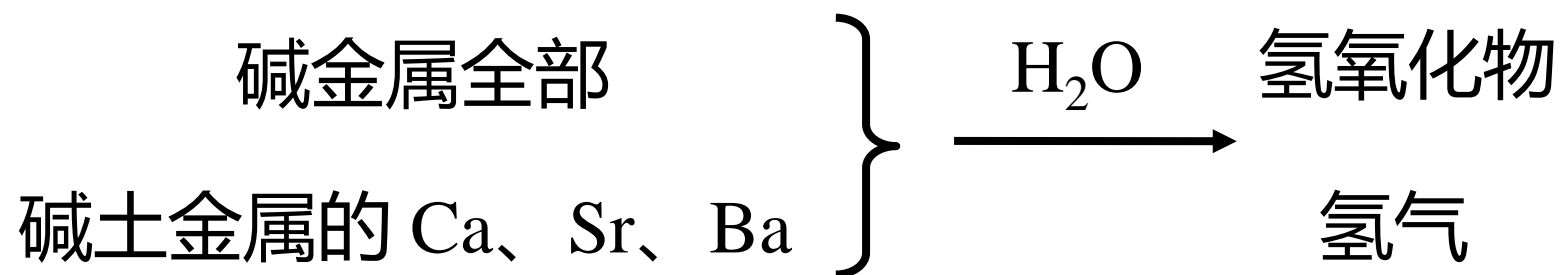
作供氧剂



强氧化剂、供氧剂



c) 与水作用



Be

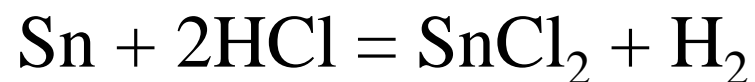
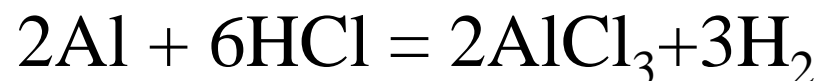
由于表面易形成致密的保护膜而不与水作用

Mg

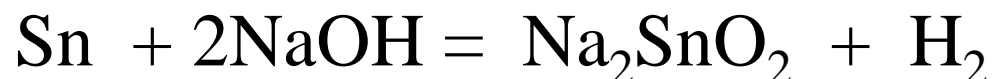
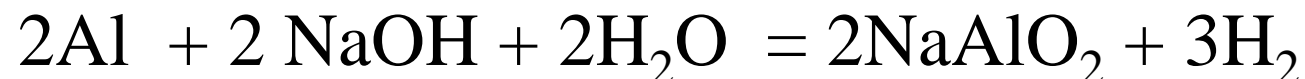
“国防金属”

(2) P 区金属元素 原子结构 $ns^2np^{1\sim3}$

金属活泼性比 s 区金属要弱，常温下与氧无显著作用，一般不与水作用，但能溶于盐酸和稀硫酸中



其中铝、锡、铅等为两性金属，还能与碱作用



8.1 金属元素通论

8.1.1 金属的提取

8.1.2 主族金属元素

8.1.3 过渡金属元素

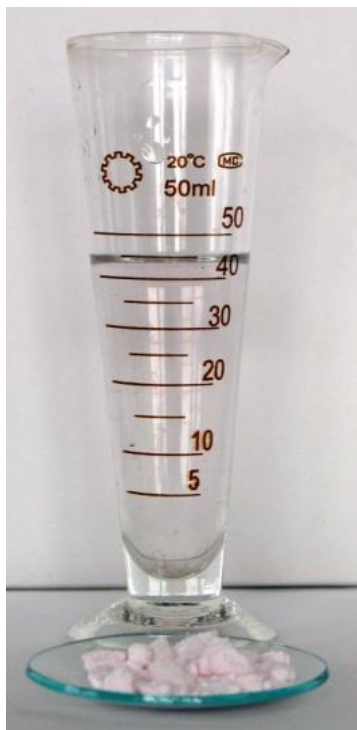
8.1.3 过渡金属元素

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Ⅲ _B	Ⅳ _B	Ⅴ _B	Ⅵ _B	Ⅶ _B	Ⅷ _B		Ⅰ _B	Ⅱ _B		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mi	110	111	112						

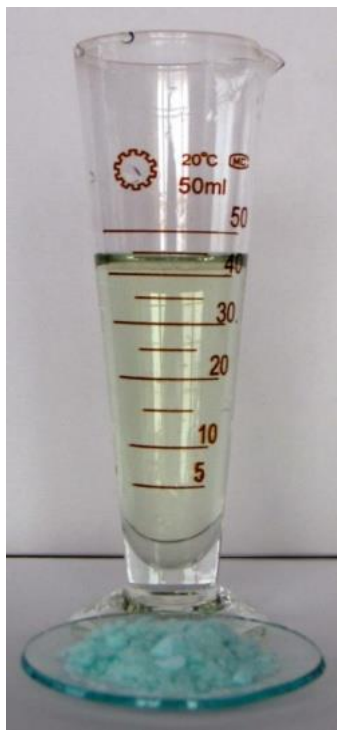
位于周期表 d 区和 ds 区的元素统称为过渡元素，
即从ⅢB的钪分族到ⅡB的锌分族

1. 过渡金属的通性

- 1) 过渡金属熔、沸点一般较高，硬度、密度大；
- 2) 具有多种可变的氧化值；
- 3) 过渡元素的离子在水溶液中常呈现一定的颜色；
- 4) 过渡元素很多化合物具有顺磁性；
- 5) 过渡金属离子有形成配合物的倾向；
- 6) 许多过渡金属和它们的化合物具有催化性能；
- 7) 过渡金属的化学性质一般不很活泼。



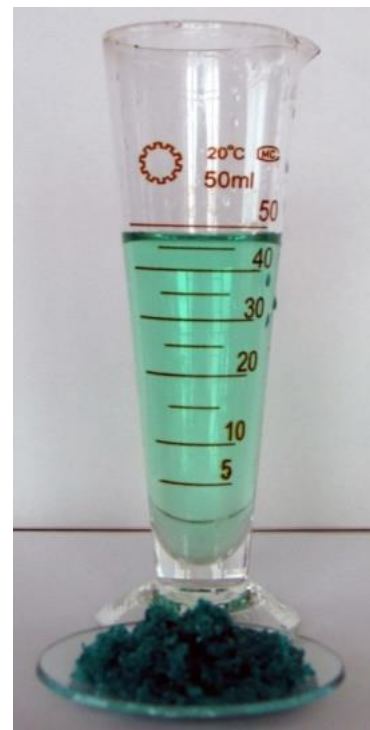
Mn(II)



Fe(II)



Co(II)



Ni(II)



Fe(III)



Cu(II)

第一过渡系金属(铜除外)能溶于非氧化性的酸；

第二、第三过渡系的金属则须用氧化性酸甚至王水予以溶解



2. 铬、锰及其化合物

(1) 铬及其化合物

(2) 锰及其化合物

(1) 铬及其化合物

	IA																		0
1	H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
La	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Ac	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

铬的电子层结构和性质



- 第四周期VIB，外电子层结构： $3d^5 4s^1$

六个单电子 形成较强的金属键

银白色金属，高熔点、高沸点，是硬度最大的金属，能刻画玻璃

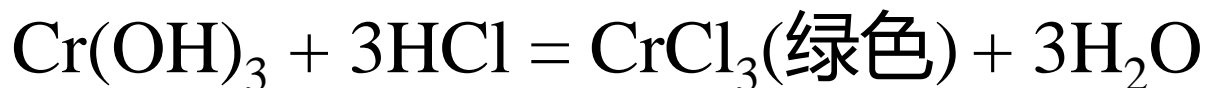
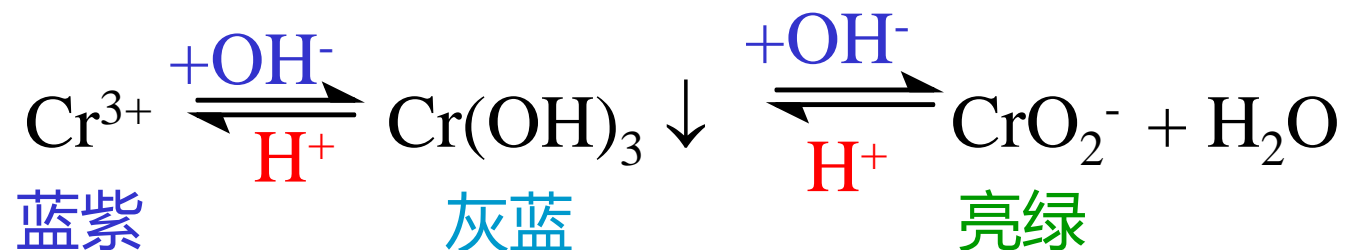
- 易钝化，王水和硝酸都不能溶解 Cr
- 主要矿石铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (即 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)
- 可形成氧化值： $+2$ 、 $+3$ 、 $+6$

铬的一些重要化合物

氧化值	+2	+3 ★	+6 ★
氧化物	CrO 黑色	Cr ₂ O ₃ 绿色	CrO ₃ 橙色
氢氧化物 (含氧酸)	Cr(OH) ₂ 黄棕色	Cr(OH) ₃ 灰蓝色	H ₂ CrO ₄ 黄色 H ₂ Cr ₂ O ₇ 橙色
主要盐类	CrCl ₂ 白色	NaCrO ₂ 绿色	Na ₂ CrO ₄ 黄色 K ₂ Cr ₂ O ₇ 橙色
		CrCl ₃ 紫色(绿色)	
		Cr ₂ (SO ₄) ₃ 紫色	

1) 铬 (III) 和铬 (VI) 的酸碱性转化

Cr (III) 的酸碱性转化



铬化合物的两性 (视频)

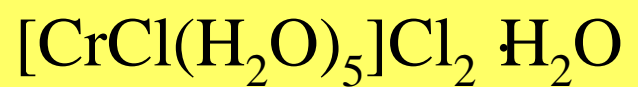


水合配离子

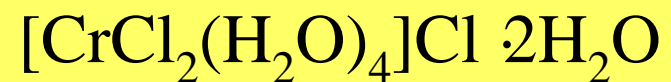


蓝紫色

实验室试剂瓶中



浅绿色



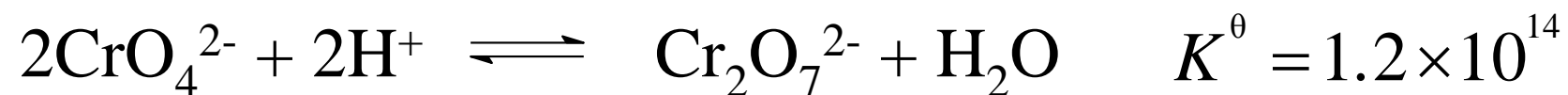
暗绿色

实验中反应得到 (绿色)

通常均以 CrCl_3 表示



Cr(VI) 的酸碱性转化



黄色

橙红色

pH > 6

pH < 2

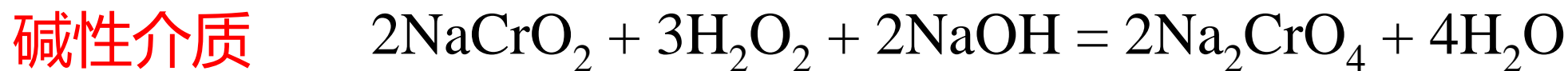
CrO_4^{2-} 只能存在于碱性溶液中

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 只能存在于酸性溶液中

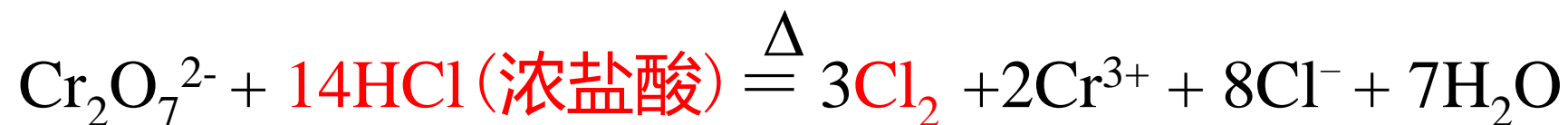
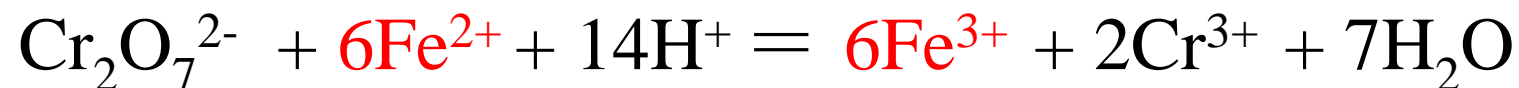
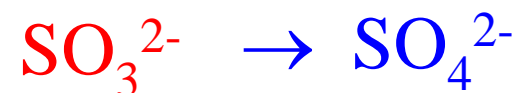


2) 铬 (III) 和铬 (VI) 的氧化还原转化

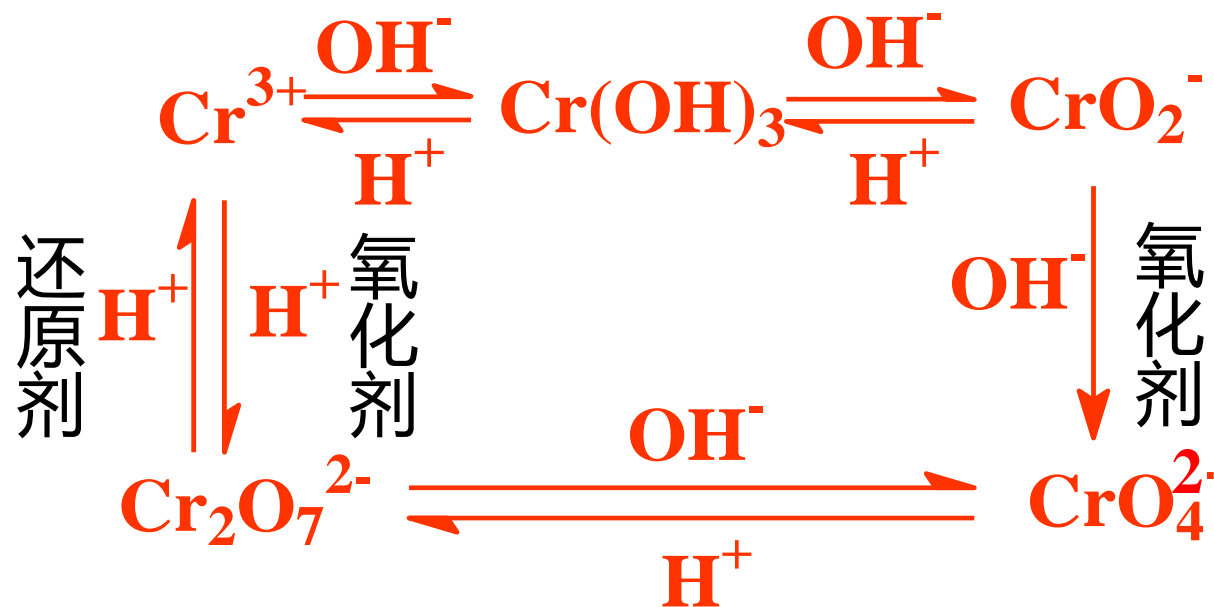
铬(III) 是弱还原剂，需要强氧化剂才能将其氧化，如 PbO_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等



酸性介质中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 是强氧化性，常用还原剂及氧化产物



小结：铬(III) 和铬(VI) 的转化



Cr(III) 在碱性介质中还原性较强

Cr(VI) 在酸性溶液中氧化性较强

铬元素在生命过程中的作用

铬是人体必需的微量元素，在天然食品中均以+3 价的形式存在，含量较低。+3 价的铬对人体有益，+6 价铬是有毒的，其排放标准低于 0.5mg/dm^3

铬的生理功能：在肌体的糖代谢和脂代谢中发挥特殊作用，降低血中胆固醇和甘油三脂的含量，可预防心血管病

含铬高的食品：动物肝脏、牛肉、胡椒、面粉、红糖

2. 铬、锰及其化合物

(1) 铬及其化合物

(2) 锰及其化合物

(2) 锰及其化合物

单质 Mn 由瑞典化学家甘恩于 1774 年用 C 还原软锰矿粉制得

1774年用 C 还原软锰矿粉制得

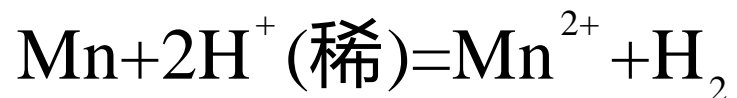
A periodic table of elements with the element Manganese (Mn) highlighted in a light blue box. A red arrow points down to the Mn box from the text above. Another red arrow points right to the Mn box from the left edge of the image.

Mn 外电子结构： $3d^5 4s^2$

锰单质的性质

- 白色金属，硬而脆

- 活泼金属 $\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\theta} = -1.182\text{V}$



- 纯净的金属锰的用途不大，锰最重要的用途是制造合金——**锰钢**

Mn 是迄今发现的氧化值变化最为丰富的一种元素

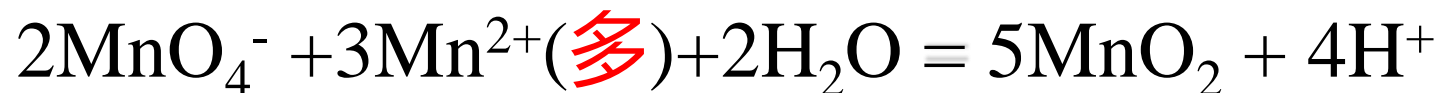
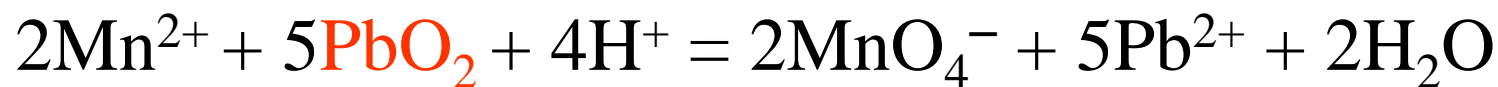
氧化值：从 $-2 \sim +7$ 的连续值，较常见的有Mn(II), Mn(IV), Mn(VI), Mn(VII)

锰的一些重要化合物

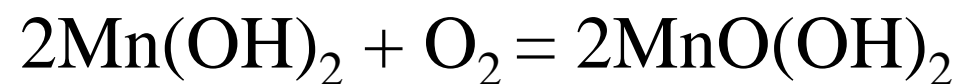
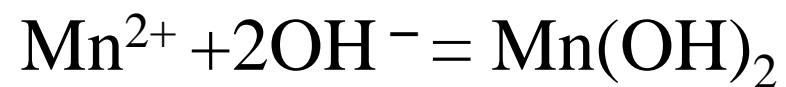
氧化值	+2	+4	+6	+7
氧化物	MnO 灰绿	MnO ₂ 棕黑		Mn ₂ O ₇ 红棕,液
氢氧化物	Mn(OH) ₂ 白	Mn(OH) ₄ 棕		HMnO ₄ 紫红
主要盐类	MnCl ₂ 淡红 MnSO ₄ 淡红		K ₂ MnO ₄ 绿	KMnO ₄ 紫红

1) Mn(II) 化合物 → 还原性

酸性介质中 在酸性介质中 Mn(II) 相当稳定 , 还原性很弱



在碱性介质中 Mn(II) 具有较强的还原性



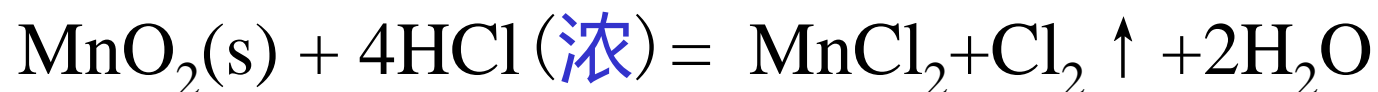
棕褐色

氢氧化锰的不稳定性(视频)

2) Mn(IV) 化合物 → 氧化还原性

MnO₂ 棕黑色固体

在酸性介质中 MnO₂ 主要显氧化性



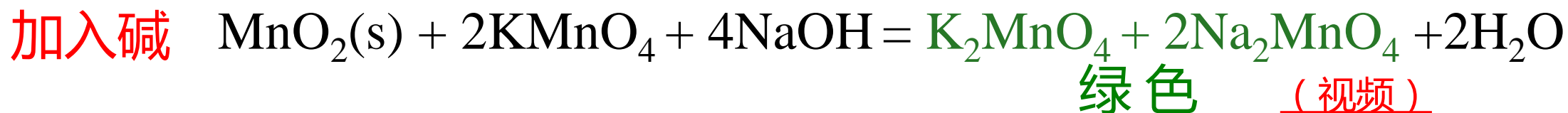
在碱性介质中 MnO₂ 以还原性为主



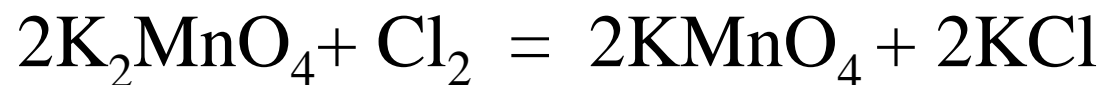
绿色

3) Mn(VI) 化合物 → 歧化反应

在酸性或中性溶液中 K_2MnO_4 不稳定，易发生歧化反应



K_2MnO_4 能被普通氧化剂氧化成 KMnO_4



4) Mn(VII) 化合物

- 不稳定性
- 强氧化性

HMnO_4 只存在溶液中，最大浓度为20%

KMnO_4 紫黑色晶体，俗称灰锰氧，其水溶液颜色与浓度有关，按浓度由低到高依次为粉红色、红色、紫红色、紫色、紫黑色

低浓度具有抗菌、收敛、止血、除臭等功效。高浓度则有刺激性与腐蚀性。其抗菌作用比过氧化氢强。

KMnO₄ 固体的不稳定性



将 KMnO₄ 放入干燥试管中小火加热，有爆鸣声，爆鸣声停止后，向试管中加入少量水后摇动试管，试管壁为绿色，说明有 K₂MnO₄ 生成。加入大量水后溶液立即变为紫色，因为 K₂MnO₄ 歧化，有 KMnO₄ 生成。

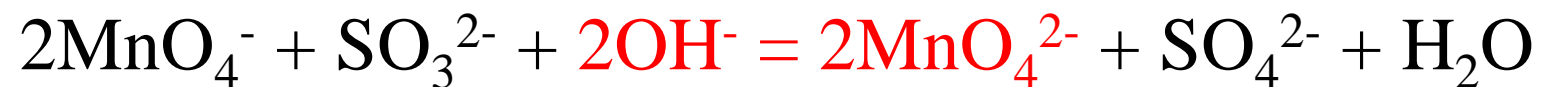
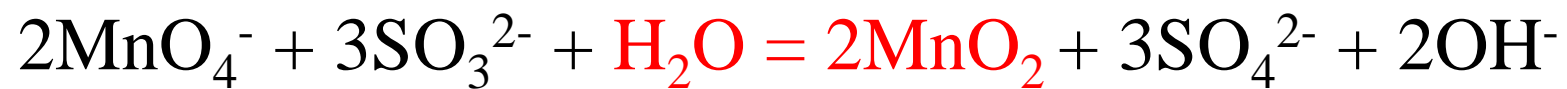
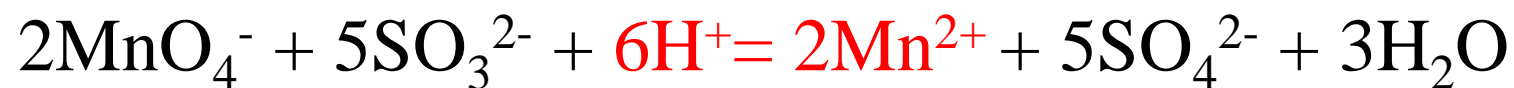
MnO₄⁻ 在溶液中的不稳定性

酸性介质中不稳定性(中性或微碱性介质中稳定)



MnO₄⁻ 的强氧化性

介质不同，还原产物不同



锰元素在生命过程中的作用

锰是所有生物的必需元素。 锰的生理功能主要有：

促进骨骼的生长发育，保护细胞中线粒体的完整，保持正常的脑功能，维持正常的糖代谢和脂肪代谢及改善肌体的造血功能等。

但锰在体内含量过多时，会引起一系列的锰中毒症状：头痛、头晕、肌肉痉挛、疲乏无力、动作笨拙、语言障碍等。

锰及其化合物的学习重点

- 1) Mn(II) 化合物 → 还原性
- 2) Mn(IV) 化合物 → 氧化还原性
- 3) Mn(VI)化合物 → 歧化反应
- 4) Mn(VII)化合物 { 不稳定性
强氧化性