

我的化学笔记

author: zzy

1 氢和稀有气体

稀有元素：自然界中含量少和分布稀少，被人们发现较晚，难以从矿物中提取或是在工业上制备和应用较晚的元素

1.1 稀有元素分类

稀有元素：

- (1) 轻稀有元素：Li, Rb, Cs, Be
- (2) 分散性稀有元素：Ga, In, Tl, Se, Te
- (3) 高熔点稀有元素：Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W
- (4) 稀土元素：Sc, Y, La 及镧系元素

1.2 化合态和游离态

游离态：

- (1) 气态非金属单质
- (2) 固态非金属单质
- (3) 金属单质

注：

过冷状态：液态物质在温度降低到凝固点而仍不发生凝固或结晶等相变的现象。(Cs, Ga)

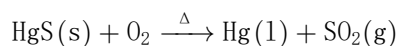
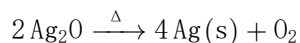
1.3 单质的制取方法

1. 物理分离法

淘洗黄金，分离氧气氮气

2. 热分解法

热稳定性差的某些金属化合物直接加热

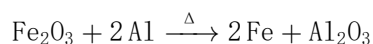
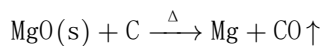


热分解法还用于制备某些高纯单质



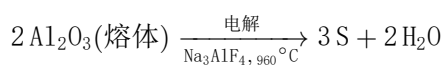
3. 还原法

使用还原剂制取单质的方法叫做还原法。



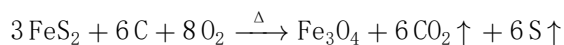
4. 电解法

活泼金属和非金属单质的制备可采用电解法。

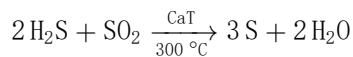
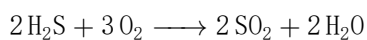


5. 氧化法

用氧化剂制取单质的方法。如制取 S:



也可从 H_2S 制取 S:



1.4 氢

1.4.1 氢原子的成键效应

1. 失去价电子

H^+ 半径小, 具有很强电场, 极化作用很强。

2. 结合一个电子

这是H 与活泼金属形成离子型氢化物如NaH、 CaH_2 的成键特征

3. 形成共价化合物

与其他非金属形成共价型氢化物 (HCl 、 H_2S 、 NH_3)。

1.4.2 氢的性质和用途

性质：

1. 溶解度：氢在水中溶解度很小，在金属中溶解度却很大。
2. 活泼性：在常温下不活泼。原因是氢原子半径小，无内层电子，所以共用电子对直接受核作用，形成的 σ 键很牢固， H_2 的解离能很大。
3. 与金属：加热时，与碱金属、碱土金属化合形成离子型氢化物（性质见碱金属/碱土金属部分）；

在过渡型氢化物中，氢以三种形式存在：

- 原子状态存在于金属晶格中
- 氢的价电子进入氢化物导带，以 H^+ 形式存在
- 氢从氢化物导带中得一个电子，以 H^- 形式存在

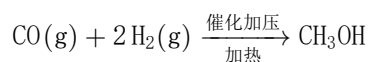
高温下， H_2 作为还原剂与氧化物或氯化物反应，还原某些金属和非金属。

用途：

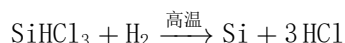
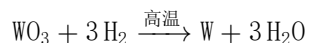
氢的扩散性好，导热性强；熔沸点均低，难液化，可作超低温制冷剂；热值高可作高能燃料。

与碱金属、碱土金属化合形成离子型氢化物（性质见碱金属/碱土金属部分）

化工上，氢气和用于生产甲醇。



食品工业上，则可用于有机物催化加氢。



4. 与非金属：绝大多数 p 区元素与 H_2 反应生成共价型氢化物，它们在固态多数属于分子晶体，故又称分子型氢化物；它们大多是无色的，熔沸点较低；它们的物理性质相似，但化学性质显著不同。
5. 检验：氢气能让粉红色 $PdCl_2$ 水溶液迅速变黑（析出金属钯粉）



6. 温度影响：高温下，氢分子分解为原子氢，具有极强还原性。

1.4.3 氢气的制备

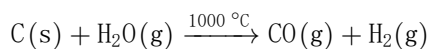
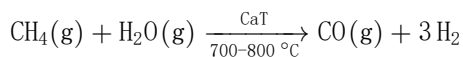
实验室里，用 Zn 与盐酸、稀硫酸作用制取氢气：

军事上使用 CaH_2 与水反应制取氢气。

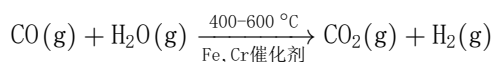
工业上，主要有：

1. 矿物燃料转化法:

制备水煤气:



将水煤气与水蒸气反应



本质上, 每一步都是在让C 夺走水中的H

该法制氢伴随大量 CO_2 产生。

2. 电解法

电解NaOH 溶液, 则在阴极产生氢气, 阳极产生氧气。

1.5 稀有气体

稀有气体: 0 族元素所对应的气体单质。

1.5.1 稀有气体的性质和用途

稀有气体原子间存在微弱的色散力, 作用力随着原子序数增大而增大(因为分子变形性增大)。

所以, 稀有气体的物理性质(熔沸点、临界温度、溶解度)也随着原子序数增大而增大。

1. 氦(He)

用来代替氧气瓶中 N_2 , 防止潜水员“潜水病”。

2. 氖(Ne)和氩(Ar)

霓虹灯、保护气、冷冻剂。

3. 氪(Kr)和氙(Xe)

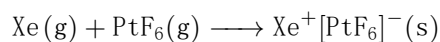
特种光源、麻醉剂。

4. 氡(Rn)

有放射性, 可用于放疗。

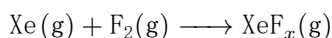
1.5.2 稀有气体化合物

第一个稀有气体化合物:



现在, 有稀有气体卤化物、氧化物、含氧酸盐等, 大多都与氟化物的反应有关。

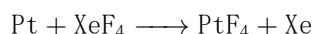
稀有气体氟化物:



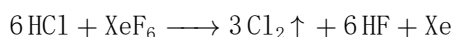
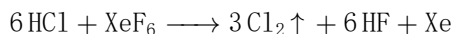
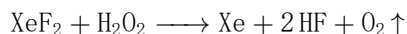
根据F 的用量和时间长短, 可分别制得 $x = 2, 4, 6$ 的化合物; 反应中若进入湿气, 则生成爆炸的 XeO_3 。

XeF_2 与水反应生成Xe 和HF、 O_2 ; XeF_4 、 XeF_6 则与水反应生成固态的 XeO_3

Xe 的氟化物是优良的氟化剂, 如:



Xe 的三种氟化物均为强氧化剂, 如:



需要注意的是Xe 的氟化物的分子结构。 XeF_4 中有中心原子的 8 个电子, 每个F 原子提供一个价电子, 价层有 $\frac{8+(4 \times 1)}{2} = 6$ 对电子, 为八面体结构。两对孤电子占据对角, 四个成键电子对占据四个顶点, 为正方形, Xe 位于正方形中心。

2 碱金属和碱土金属元素

2.1 碱金属和碱土金属通性

IA 和 *IIA* 族元素均只有 1 到 2 个 s 电子, 同一周期中, 半径大、电荷少。所以, 它们的金属晶体中金属键不牢固, 单质熔沸点低, 硬度小。由于碱土金属比碱金属原子半径小、原子电荷多, 因此碱土金属的熔沸点都比碱金属高, 密度、硬度都比碱金属大。

总的来说, 从上到下熔沸点降低、密度增加、硬度减小、电负性降低、 $E^\theta(\text{M}_2^+/\text{M})$ 绝对值增加, 还原性增加。

然而, Li/Li^+ 的标准电极电势反常, 因为其原子半径小, 很容易与 H_2O 结合放出能量, 水合焓代数值最小,

3 过渡元素 (二)

3.1 铜族元素

3.1.1 铜族元素通性

铜族元素位于元素周期表 ds 区 IB 族, 包含铜 (Cu)、银 (Ag)、金 (Au)、錀 (Rg)。

铜、银主要以硫化物、氧化物矿的形式存在; 铜、银、金均有单质状态存在的矿物。

铜族元素原子价层电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$, 氧化数有 +1, +2, +3;

铜、银、金最常见的氧化数分别为 +2、+1、+3。(铜、金非 +1 的原因可参考它们的氧化电极电势, 并且 Cu^+ 在水中容易与水结合, 导致能量变化, 易歧化为 0、+2 价)

$$E_A^\ominus/V \quad \text{Cu}^{3+} \xrightarrow{2.4} \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0.159} \text{Cu}^+ \xrightarrow{0.520} \text{Cu}$$

$$E_A^\ominus/V \quad \text{Ag}^{3+} \xrightarrow{1.8} \text{Ag}^{2+} \xrightarrow{1.980} \text{Ag}^+ \xrightarrow{0.7991} \text{Ag}$$

铜族金属离子有较强的极化力, 本身变形性大, 二元化合物有相当的共价型 (如 CuCl_2 为共价化合物)。

与其他过渡金属类似, 易形成配合物。

△ 原因: (1) 过渡元素有能量相近的未充满的 $(n-1)d, ns, np$ 价轨道, 属于同一能级组, 可以通过不同杂化方式形成杂化轨道, 接受配体提供的孤对电子, 有的还可以形成 d-p 反馈 π 键。(2) 过渡金属电子层数增加慢, 钻穿效应强, 有效核电荷数多, 有利于作为中心原子吸引配体。

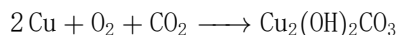
3.1.2 铜族元素单质

熔沸点相对较低, 硬度小, 有极好延展性和可塑性; 导热、导电能力极强, Cu 是最通用导体。

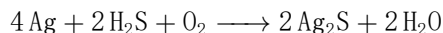
银、金熔体能从空气中吸收大量氧气, 冷凝时又释放。

银、铜、金能与多种金属形成合金。

银、铜、金的化学活泼性差; Cu 在潮湿空气中生成铜绿:



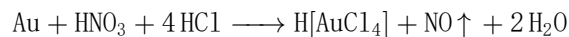
银的化学活泼性在铜、金之间, 在室温下不与氧气、水反应, 在高温不与氢、氮、碳反应, 与卤素反应较慢。在室温下与含有 H_2S 的空气反应会生成深色 Ag_2S 。



铜, 银仅与氧化性酸反应: 与稀硝酸生成硝酸盐和 NO , 与浓硝酸生成硝酸盐和 NO_2 , 与热的浓硫酸反应生成 SO_2

高温下与氧气不反应的只有金。

金不溶于单一无机酸，但溶于王水：



银遇王水产生AgCl 薄膜阻止反应继续进行。

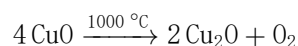
3.1.3 铜的重要化合物

1. 氧化物和氢氧化物

CuO:

加热分解硝酸铜和碳酸铜可得黑色CuO; Cu(OH)₂ 受热分解脱水也生成CuO

CuO 加热可分解为暗红色Cu₂O

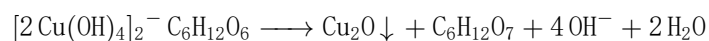


CuO 是高温超导材料。

Cu(OH)₂:

Cu(OH)₂ 显两性（以弱碱性为主），既溶于酸也溶于浓强碱，在强碱中生成四羟基合铜离子。

[Cu(OH)₄]₂⁻ 可被葡萄糖还原为暗红色的Cu₂O



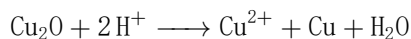
Cu(OH)₂ 易溶于氨水，生成深蓝色[Cu(NH₃)₄]²⁺。

CuCl 和Cu₂O:

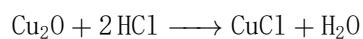
CuCl 难溶于水，溶于氨水和浓盐酸并生成配合物。

向CuCl 的盐酸冷溶液中加入NaOH，生成黄色CuOH 沉淀，但沉淀很快变为橙色，最后变为红色Cu₂O。

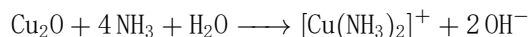
Cu₂O 热稳定性很强，难溶于水，但是易溶于稀酸，并立即歧化为Cu²⁺ 和Cu。



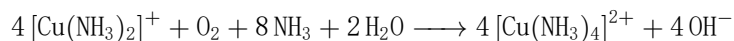
与盐酸则反应生成难溶于水的CuCl



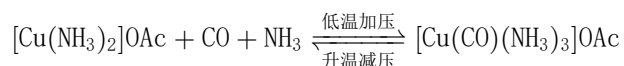
溶于氨水，形成无色配离子[Cu(NH₃)₂]⁺



但 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 遇到空气就被氧化为深蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ 可以吸收CO。

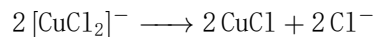
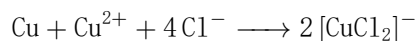


Cu_2O 可用作红色颜料。

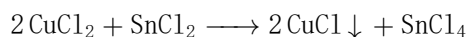
2. 盐类

(1) 氯化亚铜

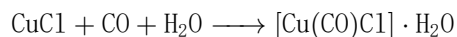
向热的浓盐酸中用铜还原 CuCl_2 可以生成无色 $[\text{CuCl}_2]^-$ 配合物，用水稀释即可生成白色 CuCl 沉淀。



用还原剂 SnCl_2 也可以得到 CuCl 。



另外， CuCl 还可以吸收CO 生成氯化羰基亚铜 ($[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$)

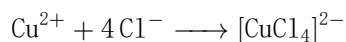


该反应可用于测定有机反应中CO 的产生量。

(2) 氯化铜

CuCl_2 是一种棕黄色固体，可由单质直接化合而成，是一种共价化合物，结构为 CuCl_4 组成的长链。

CuCl_2 不仅易溶于水，而且易溶于有机溶剂，如乙醇，丙酮等。在很高浓度 CuCl_2 溶液中，可形成黄色配合物 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ，显黄色。



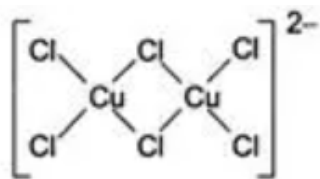
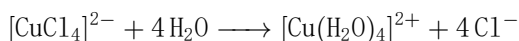


图 1: Cu 结构

在 CuCl_2 稀溶液中, 由于被 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 取代, 显浅蓝色。



所以, CuCl_2 高浓度溶液常显黄色或黄绿色, 这是两种配离子都存在的缘故。

(3) 硫酸铜

无水硫酸铜为白色粉末, 在水中结晶时为五水合硫酸铜, 呈蓝色。五水合硫酸铜 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$) 俗称胆矾, 其结构为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 个水分子与 Cu^{2+} 配位, 1 个水分子通过氢键与 SO_4^{2-} 结合。温度升高, 水逐渐脱去。

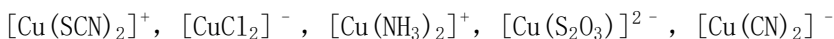
无水硫酸铜易溶于水, 吸水性强, 吸水则显出特征性蓝色, 可用于测量气体微量水分和作为干燥剂。 CuSO_4 由于铜离子水解而呈弱酸性。

CuSO_4 具有杀菌性, 可制备波尔多液。

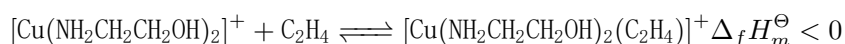
3. 配合物

(1) Cu(I) 的配合物:

Cu(I) 通常形成配位数为 2 的配合物, 常见的有:



由于 Cu^+ 的价电子结构为 d^{10} 型, 形成的配离子基本无色, 大多配合物溶液有吸收 CO、烯烃、炔烃和释放的能力。

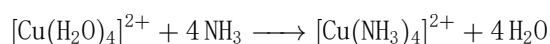


该反应常用于石油中分离烯烃。

(2) Cu(II) 的配合物:

Cu(II) 与单齿配体通常形成配位数为 4 的正方形配合物, 例如 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。

过量氨水与 Cu^{2+} 盐溶液反应可以生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。



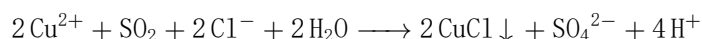
溶液中 Cu^{2+} 的浓度越小，所形成的蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的颜色越浅，可根据此判断溶液中 Cu^{2+} 含量； $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 有溶解纤维的能力，加入酸或水后纤维又可以析出，工业上利用这种性质制造人造丝。

4. 铜 (I) 与铜 (II) 的相互转化

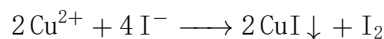
虽然 Cu^+ 为 $3d^{10}$ 结构，但在水溶液中易歧化。由于 Cu^{2+} 所带电荷比 Cu^+ 多，并且水合焓代数远远小于 Cu^+ ，所以在水溶液中 Cu^+ 不如 Cu^{2+} 稳定。

酸性溶液中， Cu^+ 的水解常数很大，反应进行得很彻底。而要使 Cu^+ 转化为 Cu^{2+} ，则需要还原剂或者减低 Cu^+ 的浓度，让它成为难溶物或者难解离的配合物，例如氯化亚铜的制备。

$E_A^\ominus/V(\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl})$ 大于 $E_A^\ominus/V(\text{CuCl}/\text{Cu})$ ，所以 Cu^{2+} 可将 Cu 氧化为 CuCl 。用 SO_2 代替 Cu ：



或者 Cu^{2+} 与 KI 反应，可以得到白色的 CuI 沉淀。



由于 $E_A^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI})$ 大于 $E_A^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ ，所以 Cu^{2+} 与 I^- 反应得不到沉淀 CuI_2 ，而是得到沉淀 CuI 。

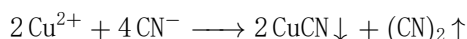
原理：

根据反应电动势与反应常数的关系可知：

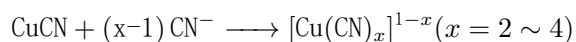
$$\lg K^\ominus = \frac{z \cdot E_{MF}}{0.0592\text{V}}$$

氧化还原电对电动势越高，反应常数越大，越容易反应完全。所以，生成 CuI 的反应反应常数大于 CuI_2 的，生成 CuI 。

同样地，向热的 Cu(II) 盐溶液中加入 KCN ，可以得到白色的 CuCN 沉淀。



继续加入过量的 KCN ， CuCN 形成 Cu(I) 最稳定的配离子 $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{1-x}$ 而溶解。

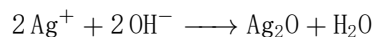


△ 总之，在水溶液中，凡能使 Cu^+ 生成难溶盐或者稳定 Cu(I) 配离子时，则可使 Cu(II) 转化为 Cu(I) 化合物。

3.1.4 银的重要化合物

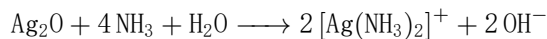
1. 氧化物与氢氧化物

AgOH 只有用强碱与可溶性银盐的 90% 酒精溶液在低于零下 40°C 才能制得。 AgOH 为白色固体，极不稳定，形成后立即脱水为暗棕色 Ag_2O



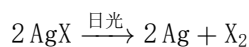
与 Cu_2O 相比， Ag_2O 的碱性略强，但是热稳定性差，稍加热便分解为单质和氧。

Ag_2O 既能与硝酸反应，也能溶于氨水，形成二氨合银。



2. 卤化银

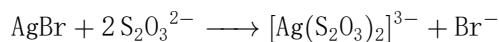
卤化银中只有 AgF 溶于水。卤化银颜色随着 $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ 顺序加深，溶解度依次降低。卤化银有感光性，在光照下被分解为单质，先变为紫色，后变为黑色。



原理：

生成的银单质结构松散，没有形成金属晶体，不存在导带，故没有金属光泽，显黑色。溶解度则是因为阴离子变形性不断增大，极化作用不断增强，共价成分增大，在水中逐渐难溶。

AgBr 可被硫代硫酸钠溶解，形成可溶配合物：

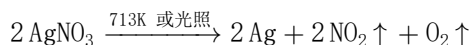


该反应曾被用作得到底片。

3. 硝酸银

制备：使用蒸发结晶法。

AgNO_3 受热或遇光照容易分解为 NO_2 和 O_2 。



AgNO_3 具有氧化性，遇微量有机物即被还原为黑色的单质银。

4. 配合物

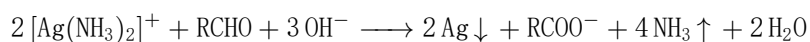
常见与 Ag^+ 形成二配合物的有： NH_3 , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- ，他们形成的配离子稳定性逐渐增加。

原理：

一般来说，单齿配合物稳定性比多齿配合物要强；配体电负性越大，配合键共价性越强，越具有稳定性；配体的分子量越大，与中心原子距离越远，配合键越不稳定。

CN^- 是单齿配体，电负性很强，所以稳定性最强； $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 虽然为双齿配体，但是电负性较强，其次； SCN^- 虽是单齿配体，但是配位原子可能是S 也可能是N，不稳定； NH_3 为单齿，但N 原子电负性最低，且空间占据大，配合键键长较大，不稳定。

二氨合银离子具有弱氧化性，银镜反应：



$2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 放置过程中会变成有爆炸性的 Ag_2NH 和 AgN_3 。

3.2 锌族元素

3.2.1 锌族元素概述

1. 锌族元素通性

周期表 ds 区包括锌 (Zn)、镉 (Cd)、汞 (Hg) 及錀 (Cn)。

对于闪锌矿 (ZnS)，通常使用先焙烧为 ZnO ，再用焦炭还原提纯Zn。

或者使用湿法，使用硫酸和氧气把 ZnS 转化为 ZnSO_4 和硫单质，之后对 ZnSO_4 使用电解。

锌族元素的价层电子构型均为 $(n-1)d^{10}ns^2$ ，由于 $(n-1)d$ 层电子未成键，所以锌族元素性质与典型过渡元素有较大差别，与 p 区元素较接近。氧化数主要为 +2，汞有 +1（总是以双聚离子 $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ 形式存在），离子无色，金属键较弱，所以硬度低，熔点低。

就活泼性而言，除Hg 之外，Zn、Cd 是较活泼金属；Zn 和Cd 的化学性质比较接近，Hg 与它们相差较大，更接近于铜族元素。

锌族元素的 M^{2+} 均无色，所以它们的许多化合物也无色。但是，由于 M^{2+} 具有 18 电子构型，其极化能力和变形性依 $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ 的顺序增强，导致 Cd^{2+} 特别是 Hg^{2+} 与易变形的阴离子形成的化合物，往往显色并具有较低的溶解度。

锌族元素一般都形成较稳定的配合物。

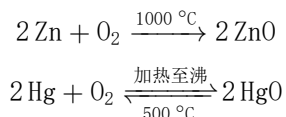
2. 锌族单质

锌、镉、汞均为银白色金属，其中锌略带蓝白色。本族元素单质熔沸点较低，并按照从上到下的顺序降低。（原因：同族元素从上到下原子半径增大，金属键减弱）

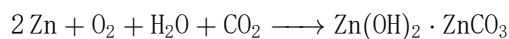
锌可与其他金属形成许多合金。

汞能溶解许多金属形成汞齐，汞齐是汞的合金。钠汞齐与水反应放出氢，在有机合成中常用作还原剂。利用汞与金属形成汞齐的特点可从矿石中提取金银等。

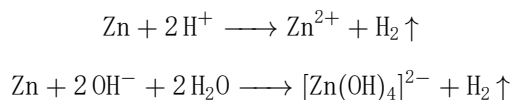
锌和镉的化学性质相似，而汞的化学活泼性差很多：



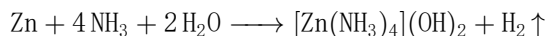
锌在潮湿空气中表面生成一层的致密碱式碳酸盐 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ 起保护作用，使锌具有防腐性能。



锌与铝相似，具有两性：



与铝不同的是，Zn 能与氨水形成配离子而溶解：

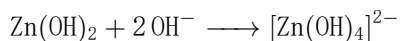


3.2.2 锌的重要化合物

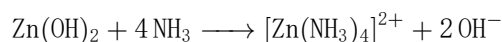
1. 氧化锌和氢氧化锌

氧化锌（ZnO）又称锌白，对热稳定，微溶于水，显两性。

在锌盐溶液中，加入适量的碱可析出 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也显两性，溶于碱生成锌酸盐：



也可以溶于氨水，形成配合物：



为什么Zn 和Al 拥有两性？

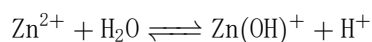
与一般的硫酸盐、硝酸盐的组成有很大的不同。对于一般的金属，它们一般表现出金属性，即与由非金属元素与氧组成的酸根阴离子结合；然而像Zn、Al 这样的金属，它们随着原子半径的增大和原子层数的增加，也能表现出一些非金属性，与O 结合成为阴离子，即常说的两性。

所以，锌酸根可以写作 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，也可以写作 ZnO_2^{2-} 。

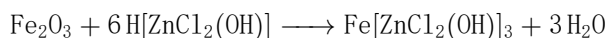
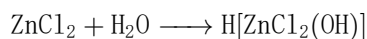
2. 氯化锌

无水氯化锌为白色固体，可由锌与氯气反应制得。

ZnCl_2 吸水性很强，极易溶于水，水溶液由于锌离子的水解显酸性。



在 ZnCl_2 的浓溶液中，由于形成配合酸 $\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$ ，而让溶液具有显著的酸性，甚至能溶解金属氧化物：



在焊接金属前，常用 ZnCl_2 的浓溶液清除金属表面的氧化物。

要得到无水氯化锌，可用含水氯化锌与氯化亚砷（ SOCl_2 ）一起加热：



3. 硫化锌

往锌盐溶液中通入 H_2S 时，会生成 ZnS 。

ZnS 是常见难溶硫化物中唯一呈白色的，与 BaSO_4 共同沉淀所形成的混合物晶体 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ 叫做锌钡白（俗称立德粉）。

在 ZnS 中加入微量Cu、Mg、Ag 作活化剂，经光照射后可发出不同颜色的荧光。

4. 配合物

Zn^{2+} 与氨水、氰化钾等可形成无色的四配位的配离子。

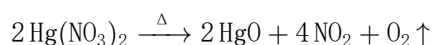
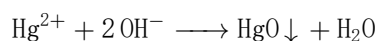
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 用于电镀工艺。值得注意的是,铜、锌配合物有关电对的标准电极电势相近,所以它们的混合液在电镀时,Zn、Cu 在阴极同时析出,即镀黄铜。 ΔZn^{2+} 与二苯硫脲形成稳定的粉色螯合物沉淀,用于鉴定。

3.2.3 汞的重要化合物

汞能形成氧化物为 +1, +2 的化合物,在锌族 M(I) 的化合物中,以Hg(I) 的化合物最重要。

1. 氧化汞

氧化汞有两种红、黄两种变体,都难溶于水,有毒,在 500°C 时分解为汞和氧气。在汞盐溶液中加入碱,可得到黄色HgO,原因与Ag 类似,生成的Hg(OH)₂ 极不稳定,立即脱水分解。红色的HgO 则一般由硝酸汞受热分解制得。



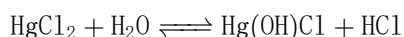
HgO 是制备许多汞盐的原料。

2. 氯化汞和氯化亚汞

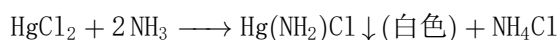
氯化汞可由在过量氯气中加热汞制得。

HgCl₂ 为共价化合物,熔点较低,易生化,俗称升汞。略溶于水,在水中解离度很小,主要以分子形式存在,有“假盐”之称。

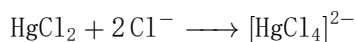
HgCl₂ 在水中稍微水解:



与稀氨水反应则生成难溶的氨基氯化汞:



HgCl₂ 还可以与碱金属氯化物反应形成四氯合汞(II) 配离子,让HgCl₂ 的溶解度增大。

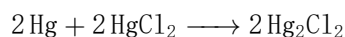


HgCl₂ 在酸性溶液中有氧化性,适量的SnCl₂ 可以将之还原为难溶于水的白色氯化亚汞。

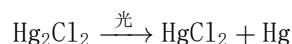


分析化学中用此反应鉴定 Hg(II) 和 Sn(II)。HgCl₂ 的稀溶液有杀菌作用。

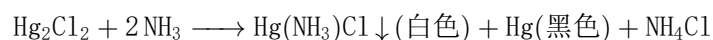
金属汞与HgCl₂ 固体一起研磨，制得氯化亚汞。



氯化亚汞 (Hg₂Cl₂ 为白色固体，难溶于水。少量的Hg₂Cl₂ 无毒，俗称甘汞，见光易分解。



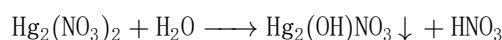
Hg₂Cl₂ 与氨水反应可生成氨基氯化汞和汞，令沉淀显灰色：



此反应可用于鉴定Hg(I)。

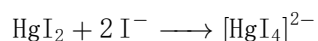
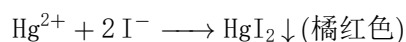
3. 硝酸汞和硝酸亚汞

硝酸汞 [Hg(NO₃)₂] 和硝酸亚汞 [Hg₂(NO₃)₂] 都溶于水，并且水解生成碱式盐沉淀。

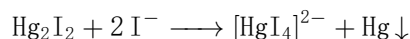
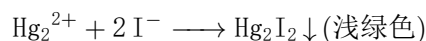


所以在配置它们的溶液时，应先溶于稀硝酸中。

在Hg(NO₃)₂ 中加入KI 可产生橘红色HgI₂ 沉淀，后者溶于过量KI 中，形成无色 [HgI₄]²⁻：



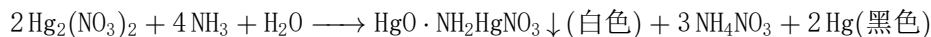
同样地，在Hg₂(NO₃)₂ 溶液中加入KI，先生成浅绿色的Hg₂I₂ 沉淀，再加入KI 后形成 [HgI₄]²⁻，同时有汞析出：



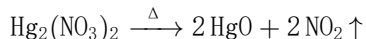
在Hg(NO₃)₂ 溶液中加入氨水，可得白色的氨基硝酸汞沉淀。



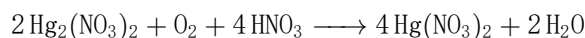
在硝酸亚汞中加入氨水会产生上述沉淀和单质汞。



$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 受热易分解:



由于氧-水电势高于汞离子-亚汞离子的,所以当 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液与空气接触时易被氧化为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:



因此可加入少数金属汞避免 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液被氧化。

汞能形成许多稳定的有机化合物,如甲基汞等,它们较易挥发,在空气、水中很稳定。

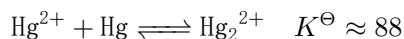
4. 配合物

$\text{Hg}(\text{I})$ 形成配合物的倾向较小, $\text{Hg}(\text{II})$ 则易与 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 形成较稳定的配离子,配位数为 4。

碱性溶液中奈斯勒试剂 $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 是鉴定 NH_4^+ 的特效试剂。根据其 OH^- 相对量的不同,生成褐色 (2:4)、深褐色 (2:3)、红棕色 (2:2) 的沉淀。

5. $\text{Hg}(\text{I})$ 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 的转化

汞呈现左大于右电极电势, $\text{ceHg}(\text{I})$ 不像 $\text{Cu}(\text{I})$ 一样容易发生歧化,并且在溶液中 Hg^{2+} 可氧化 Hg 生成 Hg_2^{2+} :

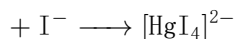
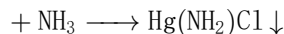


所以平衡时, Hg^{2+} 基本都转化为 Hg_2^{2+} , 因此 $\text{Hg}(\text{II})$ 化合物用金属汞还原即可得到 $\text{Hg}(\text{I})$ 化合物 (例如 HgCl_2 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)。

除了用金属汞本身外,还可采用 E^\ominus 在一定范围内的还原剂将 $\text{Hg}(\text{II})$ 还原为 $\text{Hg}(\text{I})$ 。若采用更强的还原剂则需要 $\text{Hg}(\text{II})$ 过量。

由于归中反应平衡常数较大,为使 Hg_2^{2+} 的歧化反应能够进行,必须降低 Hg^{2+} 的浓度,转换为难溶物或稳定配合物,如:





这些反应在之前均有提及。

除了 Hg_2F_2 以外, Hg_2X_2 都是难溶的 (包括拟卤素)。 X^- 过量时, 才能歧化为 $[HgX_4]^{2-}$ 和 Hg 。

3.2.4 镧系和锕系元素概述

f 区元素包含镧系和锕系 (57~ 71、89~ 102) 共 28 种元素, 镧系中只有一个元素是人工合成的, 具有放射性; 锕系元素则均有放射性。

超铀元素: 锕系中铀后元素, 均为人工合成。

稀土元素 (RE, Rare Earth): IIIB 族中的钪、镧和镧系元素性质非常相似, 称为稀土元素, 稀土元素分为轻稀土、中稀土、重稀土。

f 区元素价电子结构: $(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$, 特点是在于随着核电荷数增加, 电子填入 $(n-2)f$ 轨道, 因此统称内过渡元素。

内过渡元素: f 区元素。

3.2.5 价层电子构型与氧化数

镧系元素除 La, Ce, Gd 以外, 其他均为 $4f^x6s^2$ 。

镧系元素除了内层 4f 轨道电子数不同 (但能级相近) 其他均同, 因此性质相似。

形成化合物: 镧系元素 s、d 层电子均可成键, 部分 4f 电子也可成键。镧系元素的第一、二、三电离能总和是比较低的, 主要表现出 IIIB 族元素特征的氧化数 (一般形成 +3 价的化合物, 当然也有例外, 例如 Ba 主要形成 +2 价化合物)。

3.2.6 原子半径、离子半径和镧系收缩

镧系收缩、锕系收缩: 镧系、锕系元素的原子、离子半径总的趋势是随着原子序数的增加而逐渐减少。

1. 原子半径：镧系中，电子逐个填充 4s 亚层，由于 4f 电子分散，对原子核的屏蔽效应较小，所以随着原子序数的增加，有效核电荷数缓慢增加，原子半径缓慢减小。然而Eu 和Yb 的原子半径比较大，这是因为它们的 4f 电子层分别为半充满和全充满，使得屏蔽作用较强。

双峰效应：由于原子半径在Eu 和Yb 处的骤升，镧系元素熔点随着原子序数升高，在它们处出现陡降的谷值，而一二三电离能之和则随着原子序数升高出现骤升的升值。

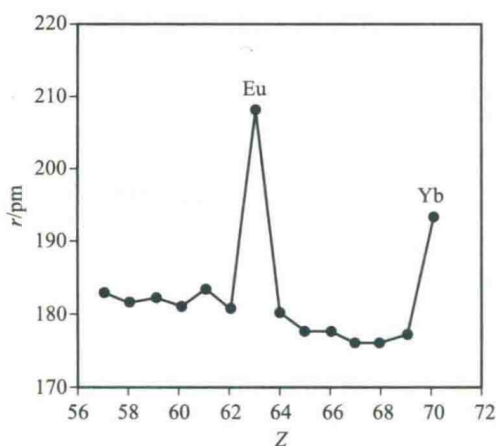


图 2：原子半径的骤升

2. 离子半径

与原子半径变化不同， Ln^{3+} 的离子半径变化十分有规律，这也导致它们性质极为相似，造成分离上的困难。

钇组元素：由于镧系收缩，Eu 以后的元素性质接近Y，它们在自然界中共生。

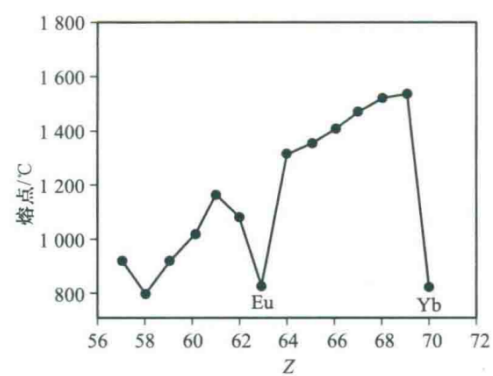
3.2.7 金属活泼性

镧系元素单质都十分活泼，活泼性与镁相近，且活泼性随着原子序数的增大稍有下降。

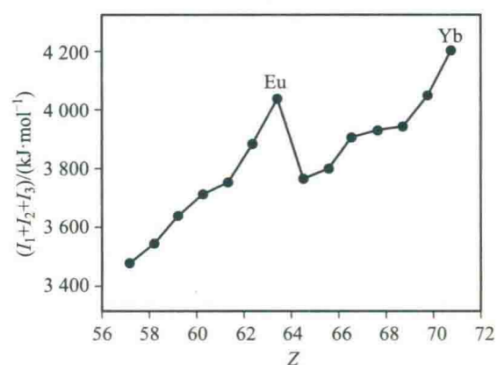
与空气反应：金属在空气中被缓慢氧化，加热则容易燃烧，生成 Ln_2O_3 ，Ce 则生成 CeO_2 。

与水反应：镧系金属均可与水反应，尤其是热水，反应放出氢气。

与非金属反应：镧系金属可以与大部分非金属反应，反应一般不很剧烈。与卤素加热燃烧生成 LnX_3 ，与氢气加热生成 LnH_2 或 LnH_3 ，它们一般属于金属型氢化物。



(a)



(b)

图 14.5 镧系元素性质的递变

图 3：熔点和一二三电离能总和的“双峰”

铜系元素很活泼，它们与沸水作用同时生成氧化物和氢氧化物。它们均可被氢氟酸侵蚀，但大多数仅缓慢与硝酸反应，不与碱发生反应。

3.2.8 离子的颜色

按照晶体场理论，f 轨道也会发生分裂，当其处于部分填充时，也会发生 f-f 跃迁， Ln^{3+} 的颜色主要由 f-f 跃迁引起，所以，离子的颜色主要与未成对的 f 电子数有关。

3.2.9 离子的磁性