

# 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)

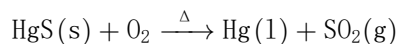
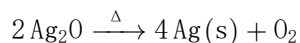
### 1.3 单质的制取方法

#### 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

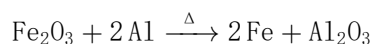
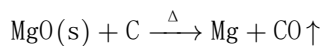


热分解法还用于制备某些高纯单质



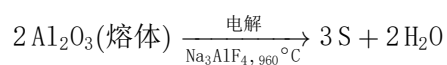
### 3. 还原法

使用还原剂制取单质的方法叫做还原法。



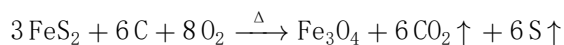
### 4. 电解法

活泼金属和非金属单质的制备可采用电解法。

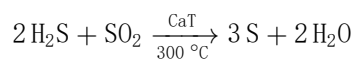
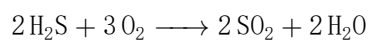


### 5. 氧化法

用氧化剂制取单质的方法。如制取 S:



也可从  $\text{H}_2\text{S}$  制取 S:



## 1.4 氢

### 1.4.1 氢原子的成键效应

#### 1. 失去价电子

$\text{H}^+$  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  $\text{NaH}$ 、 $\text{CaH}_2$  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 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ )。

### 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  $\sigma$  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

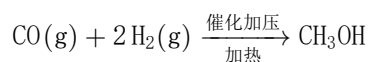
高温下， $H_2$  作为还原剂与氧化物或氯化物反应，还原某些金属和非金属。

用途：

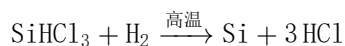
氢的扩散性好，导热性强；熔沸点均低，难液化，可作超低温制冷剂；热值高可作高能燃料。

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

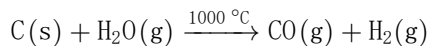
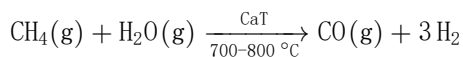
实验室里，用 Zn 与盐酸、稀硫酸作用制取氢气：

军事上使用  $CaH_2$  与水反应制取氢气。

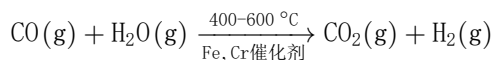
工业上，主要有：

## 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 $\text{CO}_2$  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 $\text{N}_2$ , 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)

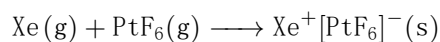
特种光源、麻醉剂。

#### 4. 氡(Rn)

有放射性, 可用于放疗。

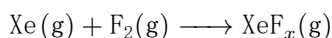
### 1.5.2 稀有气体化合物

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。

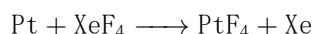
稀有气体氟化物:



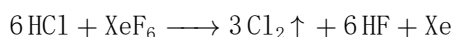
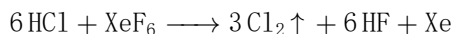
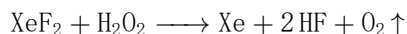
根据F 的用量和时间长短, 可分别制得  $x = 2, 4, 6$  的化合物; 反应中若进入湿气, 则生成爆炸的 $\text{XeO}_3$ 。

$\text{XeF}_2$  与水反应生成Xe 和HF、 $\text{O}_2$ ;  $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$  则与水反应生成固态的 $\text{XeO}_3$

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。 $\text{XeF}_4$  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,  $\text{Li}/\text{Li}^+$  的标准电极电势反常, 因为其原子半径小, 很容易与 $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}^+$  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  $\text{CuCl}_2$  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  $\pi$  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。

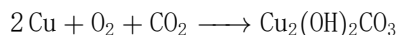
##### 3.1.2 铜族元素单质

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。

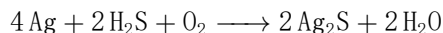
银、金熔体能从空气中吸收大量氧气, 冷凝时又释放。

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:



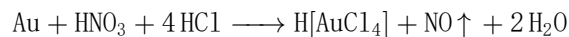
银的化学活泼性在铜、金之间, 在室温下不与氧气、水反应, 在高温不与氢、氮、碳反应, 与卤素反应较慢。在室温下与含有  $\text{H}_2\text{S}$  的空气反应会生成深色  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。



铜, 银仅与氧化性酸反应: 与稀硝酸生成硝酸盐和  $\text{NO}$ , 与浓硝酸生成硝酸盐和  $\text{NO}_2$ , 与热的浓硫酸反应生成  $\text{SO}_2$

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。

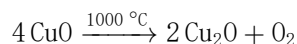
### 3.1.3 铜的重要化合物

#### 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)<sub>2</sub> 受热分解脱水也生成CuO

CuO 加热可分解为暗红色Cu<sub>2</sub>O

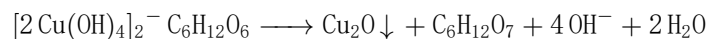


CuO 是高温超导材料。

Cu(OH)<sub>2</sub>:

Cu(OH)<sub>2</sub> 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)<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup> 可被葡萄糖还原为暗红色的Cu<sub>2</sub>O



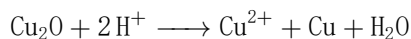
Cu(OH)<sub>2</sub> 易溶于氨水，生成深蓝色[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>。

CuCl 和Cu<sub>2</sub>O:

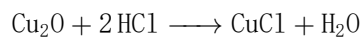
CuCl 难溶于水，溶于氨水和浓盐酸并生成配合物。

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Cu<sub>2</sub>O。

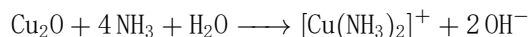
Cu<sub>2</sub>O 热稳定性很强，难溶于水，但是易溶于稀酸，并立即歧化为Cu<sup>2+</sup> 和Cu。



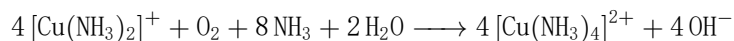
与盐酸则反应生成难溶于水的CuCl



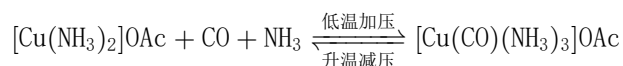
溶于氨水，形成无色配离子[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



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。

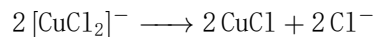
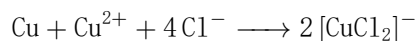


$\text{Cu}_2\text{O}$  可用作红色颜料。

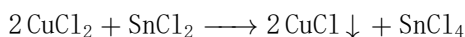
## 2. 盐类

### (1) 氯化亚铜

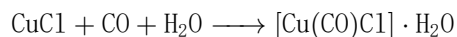
向热的浓盐酸中用铜还原 $\text{CuCl}_2$  可以生成无色 $[\text{CuCl}_2]^-$  配合物，用水稀释即可生成白色 $\text{CuCl}$  沉淀。



用还原剂 $\text{SnCl}_2$  也可以得到 $\text{CuCl}$ 。



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

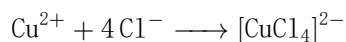


该反应可用于测定有机反应中CO 的产生量。

### (2) 氯化铜

$\text{CuCl}_2$  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 $\text{CuCl}_4$  组成的长链。

$\text{CuCl}_2$  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 $\text{CuCl}_2$  溶液中，可形成黄色配合物 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ，显黄色。





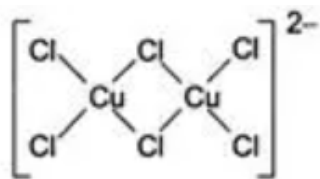
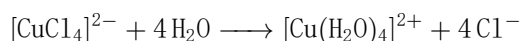


图 1: Cu 结构.png

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



所以,  $\text{CuCl}_2$  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  $\text{Cu}^{2+}$  配位, 1 个水分子通过氢键与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合。温度升高, 水逐渐脱去。

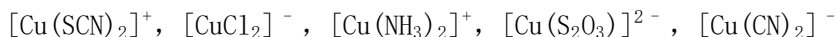
无水硫酸铜易溶于水, 吸水性强, 吸水则显出特征性蓝色, 可用于测量气体微量水分和作为干燥剂。  $\text{CuSO}_4$  由于铜离子水解而呈弱酸性。

$\text{CuSO}_4$  具有杀菌性, 可制备波尔多液。

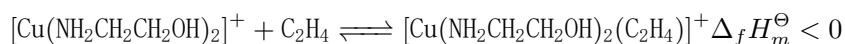
## 3. 配合物

### (1) Cu(I) 的配合物:

$\text{Cu(I)}$  通常形成配位数为 2 的配合物, 常见的有:



由于  $\text{Cu}^+$  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。

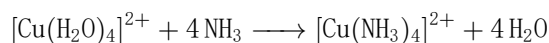


该反应常用于石油中分离烯烃。

### (2) Cu(II) 的配合物:

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



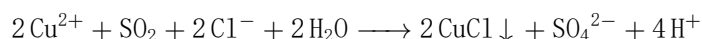
溶液中 $\text{Cu}^{2+}$  的浓度越小，所形成的蓝色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的颜色越浅，可根据此判断溶液中 $\text{Cu}^{2+}$  含量； $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  有溶解纤维的能力，加入酸或水后纤维又可以析出，工业上利用这种性质制造人造丝。

#### 4. 铜 (I) 与铜 (II) 的相互转化

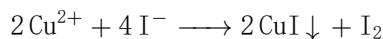
虽然 $\text{Cu}^+$  为  $3d^{10}$  结构，但在水溶液中易歧化。由于 $\text{Cu}^{2+}$  所带电荷比 $\text{Cu}^+$  多，并且水合焓代数远远小于 $\text{Cu}^+$ ，所以在水溶液中 $\text{Cu}^+$  不如 $\text{Cu}^{2+}$  稳定。

酸性溶液中， $\text{Cu}^+$  的水解常数很大，反应进行得很彻底。而要使 $\text{Cu}^+$  转化为 $\text{Cu}^{2+}$ ，则需要还原剂或者减低 $\text{Cu}^+$  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 $\text{Cu}^{2+}$  可将 $\text{Cu}$  氧化为 $\text{CuCl}$ 。用 $\text{SO}_2$  代替 $\text{Cu}$ ：



或者 $\text{Cu}^{2+}$  与 $\text{KI}$  反应，可以得到白色的 $\text{CuI}$  沉淀。



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

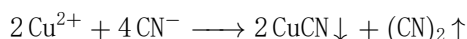
原理：

根据反应电动势与反应常数的关系可知：

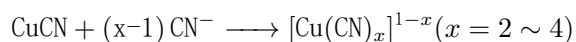
$$\lg K^\ominus = \frac{z \cdot E_{MF}}{0.0592\text{V}}$$

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 $\text{CuI}$  的反应反应常数大于 $\text{CuI}_2$  的，生成 $\text{CuI}$ 。

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



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

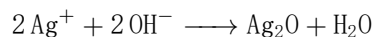


△ 总之，在水溶液中，凡能使 $\text{Cu}^+$  生成难溶盐或者稳定 $\text{Cu(I)}$  配离子时，则可使 $\text{Cu(II)}$  转化为 $\text{Cu(I)}$  化合物。

#### 3.1.4 银的重要化合物

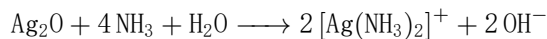
##### 1. 氧化物与氢氧化物

$\text{AgOH}$  只有用强碱与可溶性银盐的 90% 酒精溶液在低于零下  $40^\circ\text{C}$  才能制得。 $\text{AgOH}$  为白色固体，极不稳定，形成后立即脱水为暗棕色 $\text{Ag}_2\text{O}$



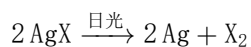
与 $\text{Cu}_2\text{O}$  相比， $\text{Ag}_2\text{O}$  的碱性略强，但是热稳定性差，稍加热便分解为单质和氧。

$\text{Ag}_2\text{O}$  既能与硝酸反应，也能溶于氨水，形成二氨合银。



## 2. 卤化银

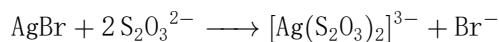
卤化银中只有 $\text{AgF}$  溶于水。卤化银颜色随着 $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$  顺序加深，溶解度依次降低。卤化银有感光性，在光照下被分解为单质，先变为紫色，后变为黑色。



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。

$\text{AgBr}$  可被硫代硫酸钠溶解，形成可溶配合物：

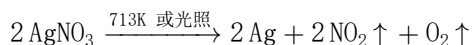


该反应曾被用作得到底片。

## 3. 硝酸银

制备：使用蒸发结晶法。

$\text{AgNO}_3$  受热或遇光照容易分解为 $\text{NO}_2$  和 $\text{O}_2$ 。



$\text{AgNO}_3$  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

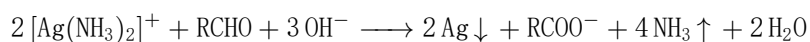
常见与 $\text{Ag}^+$  形成二配合物的有： $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ，他们形成的配离子稳定性逐渐增加。

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。

$\text{CN}^-$  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;  $\text{SCN}^-$  虽是单齿配体, 但是配位原子可能是S 也可能是N, 不稳定;  $\text{NH}_3$  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 $\text{Ag}_2\text{NH}$  和 $\text{AgN}_3$ 。

## 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 ( $\text{ZnS}$ ), 通常使用先焙烧为 $\text{ZnO}$ , 再用焦炭还原提纯Zn。

或者使用湿法, 使用硫酸和氧气把 $\text{ZnS}$  转化为 $\text{ZnSO}_4$  和硫单质, 之后对 $\text{ZnSO}_4$  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 $\text{M}^{2+}$  均无色, 所以它们的许多化合物也无色。但是, 由于 $\text{M}^{2+}$  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 $\text{Cd}^{2+}$  特别是 $\text{Hg}^{2+}$  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。

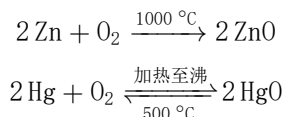
#### 2. 锌族单质

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）

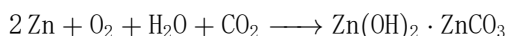
锌可与其他金属形成许多合金。

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。

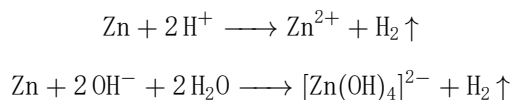
锌和镉的化学性质相似，而汞的化学活泼性差很多：



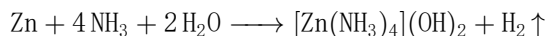
锌在潮湿空气中表面生成一层的致密碱式碳酸盐 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ 起保护作用，使锌具有防腐性能。



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：

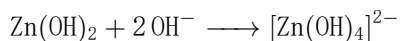


### 3.2.2 锌的重要化合物

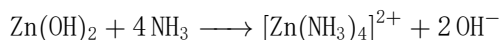
#### 1. 氧化锌和氢氧化锌

氧化锌（ $\text{ZnO}$ ）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？

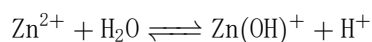
与一般的硫酸盐、硝酸盐的组成有很大的不同。对于一般的金属，它们一般表现出金属性，即与由非金属元素与氧组成的酸根阴离子结合；然而像Zn、Al 这样的金属，它们随着原子半径的增大和原子层数的增加，也能表现出一些非金属性，与O 结合成为阴离子，即常说的两性。

所以，锌酸根可以写作 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，也可以写作 $\text{ZnO}_2^{2-}$ 。

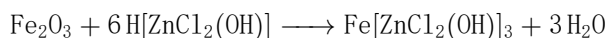
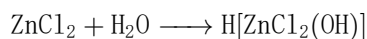
## 2. 氯化锌

无水氯化锌为白色固体，可由锌与氯气反应制得。

$\text{ZnCl}_2$  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 $\text{ZnCl}_2$  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 $\text{ZnCl}_2$  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（ $\text{SOCl}_2$ ）一起加热：



## 3. 硫化锌

往锌盐溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$  时，会生成 $\text{ZnS}$ 。

$\text{ZnS}$  是常见难溶硫化物中唯一呈白色的，与 $\text{BaSO}_4$  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 $\text{ZnS}$  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

$\text{Zn}^{2+}$  与氨水、氰化钾等可形成无色的四配位的配离子。

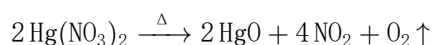
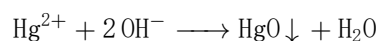
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  用于电镀工艺。值得注意的是,铜、锌配合物有关电对的标准电极电势相近,所以它们的混合液在电镀时,Zn、Cu 在阴极同时析出,即镀黄铜。 $\Delta\text{Zn}^{2+}$  与二苯硫脲形成稳定的粉色螯合物沉淀,用于鉴定。

### 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  $500^\circ\text{C}$  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)<sub>2</sub> 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。



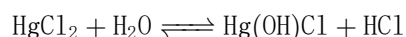
HgO 是制备许多汞盐的原料。

#### 2. 氯化汞和氯化亚汞

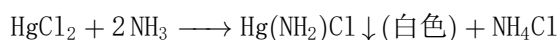
氯化汞可由在过量氯气中加热汞制得。

HgCl<sub>2</sub> 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。

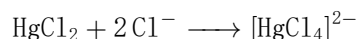
HgCl<sub>2</sub> 在水中稍微水解:



与稀氨水反应则生成难溶的氨基氯化汞:



HgCl<sub>2</sub> 还可以与碱金属氯化物反应形成四氯合汞(II) 配离子,让HgCl<sub>2</sub> 的溶解度增大。

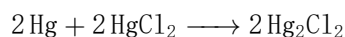


HgCl<sub>2</sub> 在酸性溶液中有氧化性,适量的SnCl<sub>2</sub> 可以将之还原为难溶于水的白色氯化亚汞。

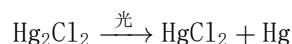


分析化学中用此反应鉴定 Hg(II) 和 Sn(II)。HgCl<sub>2</sub> 的稀溶液有杀菌作用。

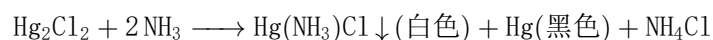
金属汞与HgCl<sub>2</sub> 固体一起研磨，制得氯化亚汞。



氯化亚汞 (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 为白色固体，难溶于水。少量的Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 无毒，俗称甘汞，见光易分解。



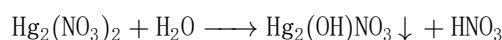
Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 与氨水反应可生成氨基氯化汞和汞，令沉淀显灰色：



此反应可用于鉴定Hg(I)。

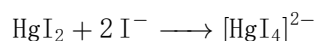
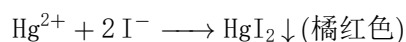
### 3. 硝酸汞和硝酸亚汞

硝酸汞 [Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和硝酸亚汞 [Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 都溶于水，并且水解生成碱式盐沉淀。

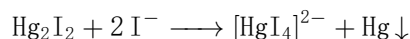
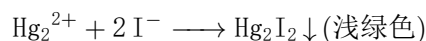


所以在配置它们的溶液时，应先溶于稀硝酸中。

在Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中加入KI 可产生橘红色HgI<sub>2</sub> 沉淀，后者溶于过量KI 中，形成无色 [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>：



同样地，在Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中加入KI，先生成浅绿色的Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 沉淀，再加入KI 后形成 [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>，同时有汞析出：

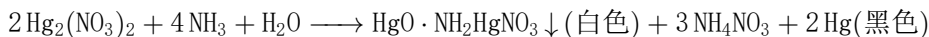


在Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中加入氨水，可得白色的氨基硝酸汞沉淀。

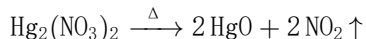




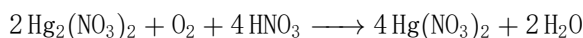
在硝酸亚汞中加入氨水会产生上述沉淀和单质汞。



$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  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。

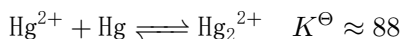
#### 4. 配合物

$\text{Hg}(\text{I})$  形成配合物的倾向较小,  $\text{Hg}(\text{II})$  则易与 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  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 $\text{NH}_4^+$  的特效试剂。根据其 $\text{OH}^-$  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 $\text{Hg}^{2+}$  可氧化 $\text{Hg}$  生成 $\text{Hg}_2^{2+}$ :

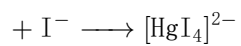
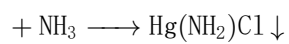
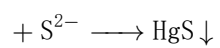


所以平衡时,  $\text{Hg}^{2+}$  基本都转化为 $\text{Hg}_2^{2+}$ , 因此 $\text{Hg}(\text{II})$  化合物用金属汞还原即可得到 $\text{Hg}(\text{I})$  化合物 (例如 $\text{HgCl}_2$  和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ )。

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 $\text{Hg}_2^{2+}$  的歧化反应能够进行,必须降低 $\text{Hg}^{2+}$  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 镧系和铜系元素概述