

第 11 章 s、ds、d 区常见元素及其主要化合物

CHAP. 11 s, ds, d BLOCK ELEMENTS AND THEIR MAIN COMPOUNDS

11.1 s 区常见元素及其主要化合物

s BLOCK MAIN ELEMENTS THEIR MAIN COMPOUNDS

11.1.1 s 区元素的通性

1. s 区元素的特点:

- (1) 碱金属金属性最强, 碱土金属次之. IA、IIA 元素原子的价电子层构型分别为: ns^1 、 ns^2
- (2) 常见氧化值为+1、+2;
- (3) 所生成的化合物多数是离子型; 只有 Li、Be 所形成的化合物具一定共价性.
- (4) 锂与镁两元素性质相近; 钙、锶、钡的性质也很接近
- (5) 锂与同族元素相比具许多特殊性质.

2. s 区的单质:

(1) 物理性质:

有金属光泽;

密度小(密度 $< 5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 为轻金属);

熔点低;

硬度小;

导电、导热性好;

光电效应.

(2) 化学性质:

与氧、硫、氮、卤素反应.

如: 单质在空气中燃烧, 能形成相应的氧化物.

与水作用: $2M + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2(g)$

碱金属与水的作用:

11.1.2 s 区元素的主要化合物

1. 氧化物:

(1) 三类氧化物:

正常氧化物 (O^{2-}):

过氧化物 (O_2^{2-}):

超氧化物 (O_2^-):

(2) 形成条件:

直接形成

间接形成

正常氧化物

Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba

s 区所有元素

过氧化物

Na, (Ba)

除 Be 外 s 区元素

超氧化物

(Na), K, Rb, Cs

除 Be, Mg, Li 外 s 区元素

(3) 结构与稳定性:

O^{2-} : $s^2 2s^2 2p^6$

O_2^{2-} : $KK(s_{2s})^2(s^*_{2s})^2(s\ 2p_x)^2(p_{2p})^4(p^*_{2p})^4$

O_2^- : $KK(s_{2s})^2(s^*_{2s})^2(s\ 2p_x)^2(p_{2p})^4(p^*_{2p})^3$

键级

键能/

$\text{k}\Phi \cdot \text{mol}^{-1}$

O^{2-} :

498

O_2^{2-} :

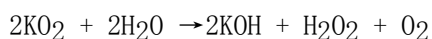
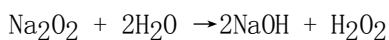
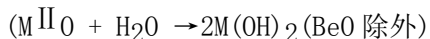
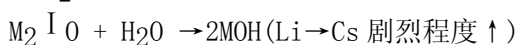
1

142

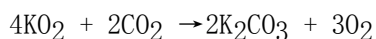
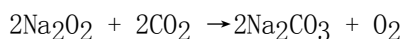
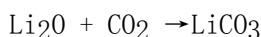
O_2^- : $3/2$ 398
 稳定性: $O^{2-} > O_2^- > O_2^{2-}$

(4) 性质:

与 H_2O 的作用:



与 CO_2 的反应:



熔点及硬度:

较典型的是碱土金属氧化物.

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
熔点/ $^{\circ}C$	2530	2852	2614	2430	1918
硬度(金刚石=10)	9	5.5	4.5	3.5	3.3
M-O 核间距/pm	165	210	240	257	277

另外要注意, Na_2O_2 在熔融时几乎不分解, 但遇棉花, 木炭以及其它有机物或铝粉等还原性物质时易发生爆炸.

2. 氢氧化物:

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
中强	强	强	强	强
Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
两性	中强	强	强	强

(箭头指向) 溶解度增大, 碱性增强

碱土金属溶解度($20^{\circ}C$):

氢氧化物	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
溶解度/ $mol \cdot L^{-1}$	8×10^{-6}	5×10^{-4}	1.8×10^{-2}	6.7×10^{-2}	2×10^{-1}

3. 重要盐类及其性质:

(1) 熔、沸点:

绝大多数是离子晶体, 但碱土金属卤化物有一定的共价性; Li^+ 、 Be^{2+} 极化力强, 所形成的盐共价性较强.

	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
熔点/ $^{\circ}C$	405	714	7	876	962

离子性增强

(2) 溶解度:

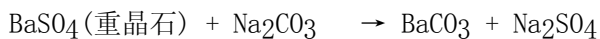
碱金属盐类一般易溶于水;

碱土金属盐类除卤化物、硝酸盐外多数溶解度较小.

(3) 热稳定性:

除硝酸盐外,其余盐类均具有较好的稳定性.

	BeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
T 分 /°C	<100	540	900	1290	1360
稳定性	M ₂ CO ₃ > MCO ₃				



需注意 Be 盐以及可溶性 Ba 盐均有毒.

4. 锂、铍的特殊性:

例如锂与镁的相似性:

单质与氧作用生成正常氧化物;

氢氧化物均为中强碱,且水中溶解度不大;

氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶;

氯化物均能溶于有机溶剂中;

碳酸盐受热分解,产物为相应氧化物.

对角线规则:周期系中,某元素及其化合物的性质与它左上方或右下方元素性质的相似性.

	Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si	

再如,Be(OH)₂ 与 Al(OH)₃ 都是两性氢氧化物.

同一周期最外层电子构型相同的金属离子,左→右,Z₊↑,极化作用↑;同族电荷相同的金属离子,上→下,离子半径↑,极化作用↓.

11.2 ds 区常见元素及其主要化合物

ds BLOCK MAIN ELEMENTS AND THEIR MAIN COMPOUNDS

11.2 ds 区常见元素及其主要化合物

具有强的极化力.

所形成的二元化合物一般都部分或完全带有共价性.

易形成配合物.

11.2.1 Cu、Ag 及其主要化合物

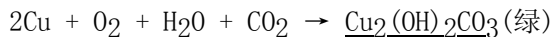
1. 铜、银单质的主要特点:

溶、沸点较其它过渡金属低;

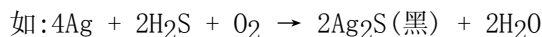
导电性、导热性好,且 Ag > Cu > Au;

延展性好;

化学活泼性较差.

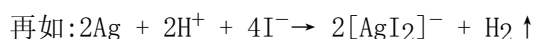
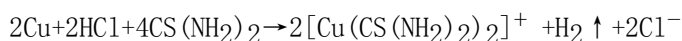


Au、Ag 不与 O₂ 发生反应,当有沉淀剂或配合剂存在时会发生反应.



式中 M = Cu、Ag、Au.

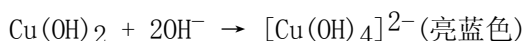
由于难溶物或配合物的生成, Cu、Ag 以及 Au 单质的还原性增强,还能从稀酸溶液中置换出氢气.



2. 铜、银主要化合物:

铜、银较主要的化合物有氧化物及氢氧化物、卤化物、硝酸盐以及硫酸盐等.

(1) 溶解性:氧化物都是难溶于水的共价型碱性化合物, CuO 略显两性;Cu(OH)₂ 两性偏碱性:



Cu⁺、Ag⁺为 18 电子构型,相应的盐大多也难溶于水

如: CuCl CuBr CuI CuSCN CuCN Cu₂S

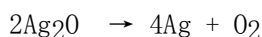
再如卤化银溶解度: AgCl > AgBr > AgI

(2) 热稳定性:

一般来说, 固态时 Cu(I) 的化合物比 Cu(II) 化合物来得稳定.

氧化物分解温度: Cu₂O > CuO.

银的化合物更不稳定: Cu₂O > Ag₂O



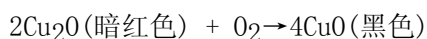
此外, 许多 Ag(I) 化合物对光敏感:



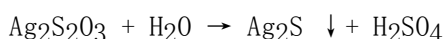
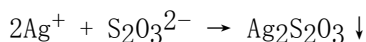
(3) 其它较典型的性质:

无水 CuSO₄ 具强吸水性, 可利用其颜色的转变检验或除去有机液体中微量的水.

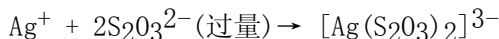
另外, 当有氧存在时, 适当加热 Cu₂O 能生成 CuO, 利用这性质可除去氮气中的微量氧:



Ag⁺还有一个典型反应:



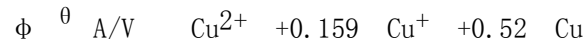
注意:



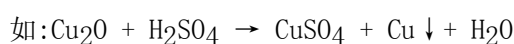
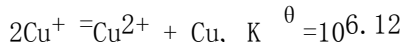
3. Cu(I) 与 Cu(II) 的相互转化:

Cu⁺外层价电子构型为 3d¹⁰, 故高温、固态时 Cu(I) 化合物稳定性高于 Cu(II) 化合物的稳定性.

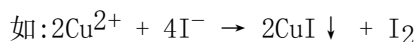
在水溶液中, 稳定性 Cu(I) < Cu(II)



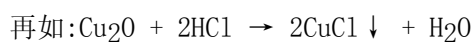
显然, Cu⁺易歧化, 不稳定.



若要使 Cu(II) 转变为 Cu(I), 必须要有还原剂存在, 同时要降低 Cu(I) 浓度.

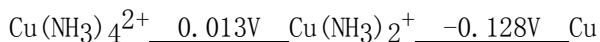
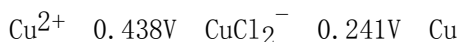
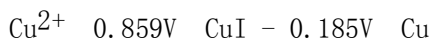


当形成沉淀或配离子时, 电对发生了变化, 其电极电势同时也发生了改变.



4. 铜族元素的配合物:

有关电对的电极电势:

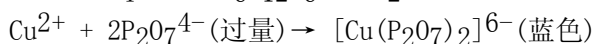
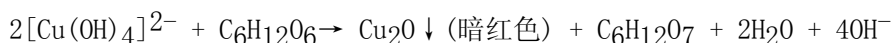


很明显, 有沉淀剂或配位剂存在时 Cu(I) 稳定性提高

(1) Cu(I) 配合物:

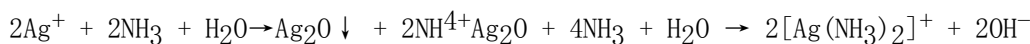
Cu(I)的配合物多为 2 配位.

如: CuCl_2^- , CuBr_2^- , CuI_2^- , $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$

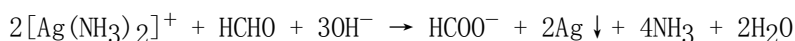


(3) Ag 配合物:

Ag 的配合物多为 2 配位.



银镜反应: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 能将醛或某些糖类氧化, 自身还原为 Ag.



11. 2. 2Zn、Cd、Hg 及其主要化合物

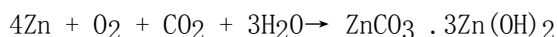
1. 锌族单质的主要特点:

低熔点;

汞是室温下唯一的液态金属, 易形成合金;

如黄铜(Cu-Zn); 汞齐(Ag-Hg, Na-Hg 等)等.

锌和镉化学性质相似, 汞的化学活泼性要差得多;



另外, 锌与稀酸的反应难易与锌的纯度有关, 越纯越难溶.

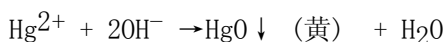
2. 锌族元素的主要化合物:

(1) 氧化物及氢氧化物:

ZnO 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 都是两性物质; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 显两性偏碱性.

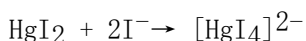
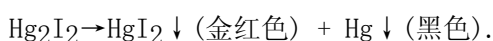
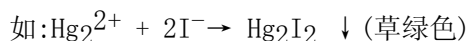
氢氧化物稳定性变化有以下规律:

$\text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{Cd}(\text{OH})_2 > \text{Hg}(\text{OH})_2 > \text{Hg}_2(\text{OH})_2$ $\text{Hg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ 均极不稳定, 特别是后者.



(2) 卤化物等盐类:

许多难溶于水的亚汞盐见光或受热易歧化为 Hg(II) 化合物和单质汞(Hg_2Cl_2 除外).



$[\text{HgI}_4]^{2-}$ 称为奈斯勒(Nessler)试剂, 碱性条件下与 NH_4^+ 生成红棕色沉淀, 用于鉴定 NH_4^+ .

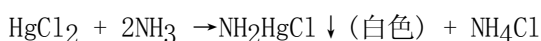
Hg_2Cl_2 又称“甘汞”, 无毒, 见光易分解, 是一种直线型共价分子.

Hg_2Cl_2 与氨水生成白色 HgNH_2Cl 和黑色的 Hg:

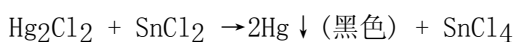
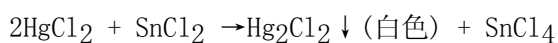
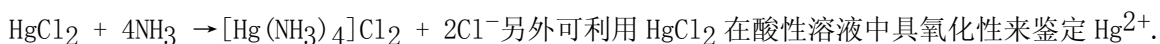
HgCl_2 易升华, 俗称“升汞”, 略溶于水, 剧毒, 其稀溶液能杀菌.

HgCl_2 分子中 Hg 以 sp 杂化形式与 Cl 结合, 也是一种直线型共价分子

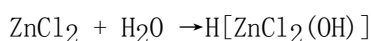
HgCl_2 与稀氨水作用生成氨基氯化汞:



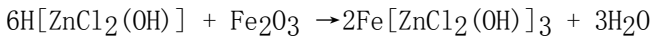
若氨水过量:



ZnCl_2 具强吸水性, 在水中水解形成配合酸.



水解产物能溶解某些金属氧化物:



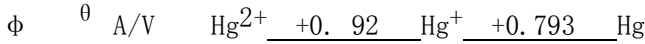
(3) 硫化物:

ZnS 可用于制作白色颜料以及荧光屏等.

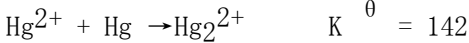
可利用 CdS 的黄色来鉴定镉.

HgS 的溶解度极小, 只有在王水中才能溶解.

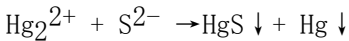
3. Hg(I) 与 Hg(II) 的相互转化:



显然, Hg^{2+} 能氧化 Hg 生成 Hg_2^{2+} :



如: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 若要使 Hg_2^{2+} 转化为 Hg^{2+} , 就必须降低 Hg^{2+} 的浓度.

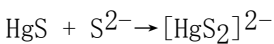
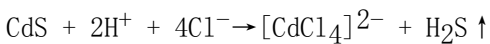


可见, Hg(I) 在游离时不歧化, 当形成沉淀(除 Hg_2Cl_2)、或配合物时会发生歧化.

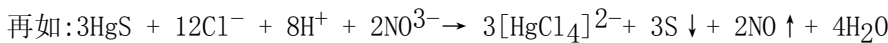
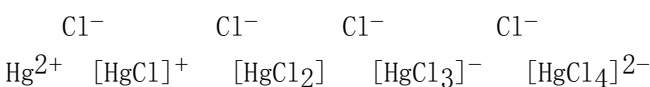


4. 锌族元素配合物:

一般形成配位数为 4 的配合物.



另外, 在溶液中 Hg^{2+} 与 Cl^- 存在如下平衡:



11.3 d 区常见元素及其主要化合物

d BLOCK MAIN ELEMENTS AND THEIR MAIN COMPOUNDS

d 区元素在过渡元素中占据很大一部分.

过渡元素包括 IIIB~VIII 族以及 IB、IIB 族. 一般分四个系列:

第一过渡系: 21Sc ~ 30Zn

第二过渡系: 39Y ~ 48Cd

第三过渡系: 57La ~ 80Hg (不包括镧系元素)

第四过渡系: 89Ac ~ 109Uue (不包括锕系元素)

11.3.1 d 区元素通性

1. 有关原子参数:

原子半径:

第一电离能:

价电子层构型: $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$

只有 Pd 较为特殊, $4d^{10}5s^0$

2. 氧化值:

最显著的特征就是大多数元素具有多种氧化值. 例如铬的氧化值可以从 -2 连续变化到 +6.

3. 主要物理性质:

第一过渡系的多种氧化值变化:

第一过渡系总变化趋势:从左到右由高氧化值稳定变为低氧化值稳定.

第二、三过渡系一般最高氧化值相当稳定,低氧化值较少见.

d 区同族元素从上到下氧化值的可变性减小,高氧化值趋于稳定.

(1) 熔点、沸点高;熔点最高的单质:钨(W, $3410 \pm 20^\circ\text{C}$)

(2) 硬度大;硬度最大的金属:铬(Cr), 硬度仅次于金刚石.

(3) 密度大;密度最大的单质:锇($0s, 22.48\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

(4) 导电性、导热性、延展性好.

4. 主要化学性质:

(1) 金属活性:钪钇镧是过渡元素中最活泼的金属, 活泼性接近碱土金属.

(2) 氧化物水合物的酸碱性:

(3) 易形成配合物:

具有未填满电子的 d 轨道, 且离子半径较小, d 电子对核的屏蔽作用也较小

铁、钴、镍等元素原子也能形成配合物.

许多 d 区元素水合离子具有特征的颜色

过渡元素金属活泼性:

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$E \frac{(M^{2+}/M)}{V}$	---	-1.63	-1.2 (估算值)	-0.86	-1.17
可溶该金属的酸	各种酸	热 HCl HF	HNO ₃ , HF 浓 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等
元素	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E \frac{(M^{2+}/M)}{V}$	-0.44	-0.29	-0.25	+0.34	-0.763
可溶该金属的酸	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	缓慢溶解在 HCl 等酸中	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	HNO ₃ , 浓热 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等

总趋势:从左至右活泼性降低.

$$\phi^{\theta} (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25\text{V}$$

$$\phi^{\theta} (\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0.92\text{V}$$

$$\phi^{\theta} (\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1.2\text{V} (\text{估计值})$$

$$\phi^{\theta} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$$

$$\phi^{\theta} (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403\text{V}$$

$$\phi^{\theta} (\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = +0.854\text{V}$$

总趋势:从上到下活泼性降低.

氧化物水合物的酸碱性:

第一过渡系低氧化值的氧化物水合物一般显碱性, 但从左到右碱性随离子半径递减;

高氧化值氧化物水合物酸碱性变化规律为:

几种水合离子颜色:

例如, 铁的三价水合离子是淡紫色的. 由于水解形成: $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 而呈现黄色

概括起来, 过渡元素具有以下几个主要特点:

金属活泼性较强;

同一元素具有多种氧化值;

许多元素的水合离子或酸根具有特征的颜色;

易形成多种配合物.

铬是金属中最硬的, 具较强的抗腐蚀性.

1. Cr(III) 化合物:

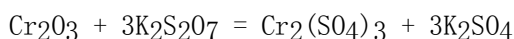
Cr(III) 化合物较典型的有 Cr_2O_3 (铬绿) 以及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

(1) 酸碱性与溶解性: 均为难溶解的两性化合物.

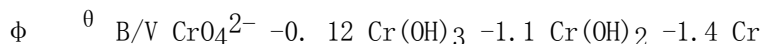
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的两性:

Cr^{3+} 以及其它盐溶液的颜色:

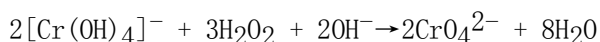
Cr_2O_3 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 同晶型, 也极难溶(熔)解. 使用酸性熔剂, 如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 共熔可转化为可溶性盐:



(2) 还原性:



在碱性介质中 Cr^{3+} 具有较强的还原性.

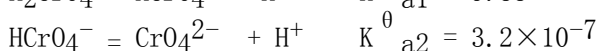
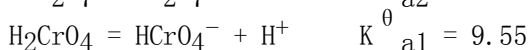
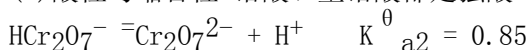


另外, Cr^{3+} 以及 $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ 在水中均易水解

2. Cr(VI) 化合物:

Cr(VI) 化合物较典型的有 H_2CrO_4 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及其盐.

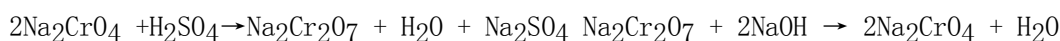
(1) 酸性与缩合性: 铬酸、重铬酸都是强酸.



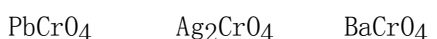
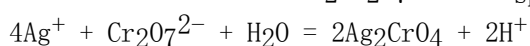
H_2CrO_4 与 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在水中存在以下平衡



(黄) $\text{pH} > 6$ (橙) $\text{pH} < 2$



(2) 溶解性: 重铬酸盐除 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 外 ($K_{sp}^{\theta} = 2.0 \times 10^{-7}$) 一般较易溶于水.



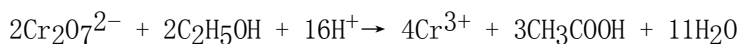
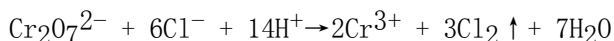
(铬黄) (砖红) (柠檬黄)

难溶铬酸盐:

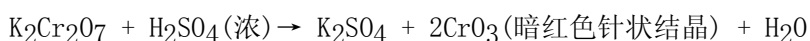
(3) 氧化性:



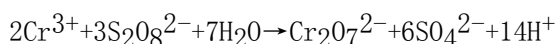
Cr(VI) 化合物在酸性条件下具有较强的氧化性. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{S} + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{S} \downarrow + 7\text{H}_2\text{O}$



铬酸洗液是由饱和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液与浓 H_2SO_4 配制而成, 当洗液发绿时说明该洗液失效.



在酸性介质中要将 Cr^{3+} 氧化只有采用强氧化剂, 如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



氧化值为+3 和+6 的 Cr 在酸碱性介质中的相互转化关系为:

有一个典型的反应可以用来鉴定 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的存在, 也可以用来鉴定 Cr^{3+} .



过氧化铬的结构为:



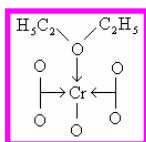
过氧化铬很不稳定, 在乙醚或戊醇中较稳定:

Cr(III)、Cr(VI)化合物均有毒, 且后者毒性更大.

Cr³⁺的鉴定也可以有不同的方法, 但是它们都是在过量 OH⁻的条件下用 H₂O₂ 将 Cr³⁺氧化为 CrO₄²⁻, 然后加入不同的试剂:

11. 3. 3 锰的主要化合物

酸性介质中的元素电势图(V):

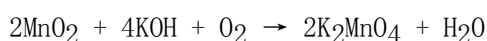


1. 锰(IV) 的化合物:

锰(IV) 的化合物最有代表性的当属 MnO₂.



MnO₂ 在碱性条件下也能被氧化.



其它性质还有热稳定性:



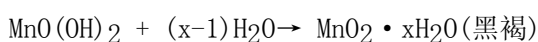
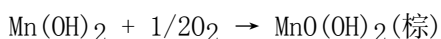
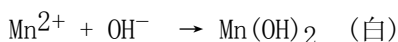
MnO₂ 的还原性:

2. 锰(II) 的化合物:

锰(II) 的化合物较有意义的是锰(II) 盐, 例如 MnSO₄, 可作为动植物生长激素的成分.

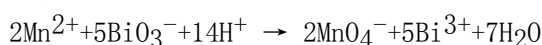
无水 MnSO₄ 具有一定的热稳定性, 加热至红热也不分解, 与其它几种锰(II) 盐不同.

Mn²⁺ 在碱性条件下具有较强的还原性.



Mn²⁺ 的还原性:

Mn²⁺ 在酸性条件下较为稳定, 只有用很强的氧化剂(PbO₂、BiO₃⁻、S₂O₈²⁻或 H₂IO₆ 等, 以硝酸酸化) 才能将其氧化.



此反应能用于鉴定 Mn²⁺

3. 锰(VI) 的化合物:

锰(VI) 的化合物中较为稳定的是 K₂MnO₄.

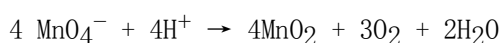
锰酸盐在中性或酸性溶液中易发生歧化反应.



4. 锰(VII) 的化合物:

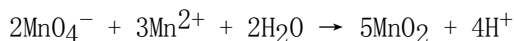
锰(VII) 的化合物中应用最广的为 KMnO₄.

高锰酸钾在酸性条件下不稳定.



在中性或碱性介质中也会分解.

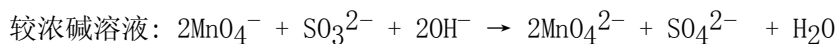
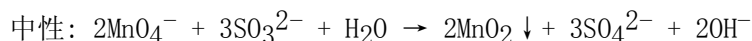
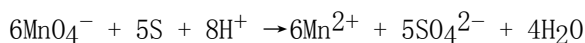
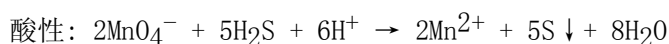
KMnO₄ 氧化能力强, 不仅能与许多还原性物质作用, 与自身较低氧化值的物质也能反应.



KMnO₄ 被还原的产物取决于溶液的酸碱性以及与反应时自身的量有关

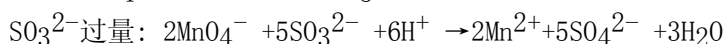
KMnO₄ 氧化性:

介质:



相对量

例如 MnO₄⁻酸性介质中与 SO₃²⁻反应:



MnO₄⁻过量:最终将得到 MnO₂

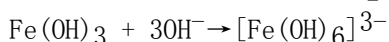
11.3.4 铁、钴、镍的主要化合物

铁、钴、镍都是中等活泼的金属,且性质相似,一般称为铁系元素.相对来说铁略显活泼些,如它能被浓碱所侵蚀,而钴镍在碱性溶液中较为稳定.

1. 氧化物与氢氧化物:

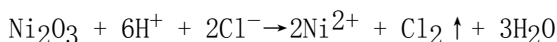
(1) 酸碱性:氧化物中,Fe₂O₃(红棕色)是一种难溶于水的两性偏碱性的物质.

氢氧化物中,一般认为 Fe(OH)₂、Co(OH)₂ 以及新沉淀出来的 Fe(OH)₃ 略显两性



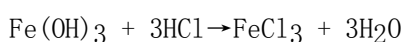
(2) 氧化还原性:

氧化物氧化性: Ni₂O₃(灰黑色) > Co₂O₃(暗褐色) > Fe₂O₃Co₂O₃ + 6H⁺ + 2Cl⁻ → 2Co²⁺ + Cl₂↑ + 3H₂O



氢氧化物氧化性:

Fe(OH)₃(红棕) < Co(OH)₃(褐棕) < Ni(OH)₃(黑)



氢氧化物还原性:

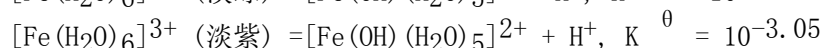
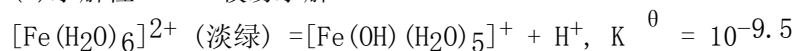
Fe(OH)₂(白) > Co(OH)₂(粉红) > Ni(OH)₂(苹果绿)

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ Co(OH)₂ 初生时为蓝色,放置或加热时转变为粉红色.它被空气中 O₂ 氧化的趋势小些.

Ni(OH)₂ 只有用强氧化剂,在强碱性条件下才能得到黑色的 NiO(OH).

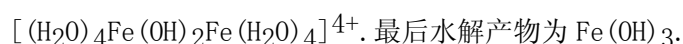
2. 一些主要的盐类:

(1) 水解性: Fe³⁺较易水解.



Fe³⁺还能发生进一步的水解,形成 $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

在较浓的溶液中(1mol·L⁻¹)则形成双聚离子:



(2) 氧化还原性:

还原性 Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ 氧化性 Fe³⁺ < Co³⁺ < Ni³⁺

(3) 较为典型的盐:

FeSO₄ 与 (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O:

常见金属离子:

Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Hg^{2+} 、 $\text{As}(\text{III}, \text{V})$ 、 $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$ 、 $\text{Sn}(\text{II}, \text{IV})$
 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+}

11.4.1 无机定性分析概述

1. 对鉴定反应的要求以及进行的条件:

(1) 要求:

鉴定反应需有明显外观特征.

溶液颜色改变;

沉淀生成或溶解;

气体产生.

(2) 条件:

溶液酸度:

离子浓度: 要满足析出足够的沉淀量.

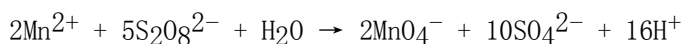
温度:

温度升高, 浓度增加;

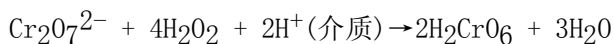
温度升高, 加快反应速率;

温度升高, 某些产物分解.

催化剂: Ag^+



溶剂:



以戊醇萃取. (蓝色)

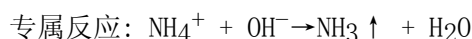
2. 鉴定反应的灵敏度与选择性:

(1) 灵敏度:

检出限量(m): 在一定条件下, 利用某反应能检出某离子的最小重量(mg).

最低浓度(x): 在一定条件下, 被检出离子能得到肯定结果的最低浓度(mg / ml)

(2) 选择性:



选择性反应:

(3) 提高选择性的途径:

控制 pH:

加入掩蔽剂:

3. 分别分析和系统分析:

(1) 分别分析: 其它离子共存时, 不经分离直接检出某种离子的方法.

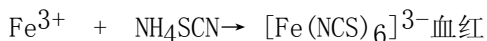
(2) 系统分析: 按一定程序, 将离子加以分组分离, 然后进行鉴定.

组试剂: 应满足:

分离完全; 反应迅速; 沉淀与溶液易分开; 一个组内离子种类不宜太多.

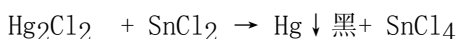
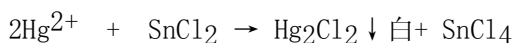
4. 空白试验和对照试验:

(1) 空白试验: 用蒸馏水代替待检试液所进行的鉴定试验.



检查试剂、蒸馏水是否含被鉴定的离子.

(2)对照试验: 用已知待检离子的溶液代替未知试液所进行的鉴定试验.



检查试剂是否失效, 反应条件是否控制正确

11. 4. 2 常见金属离子的系统分析法

1. H₂S 系统分析法:

Ag⁺、Pb²⁺、Hg₂²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺、Bi³⁺、Hg²⁺、As(III, V)、Sb(III, V)、Sn(II, IV)

Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺

分别检出 NH₄⁺、Fe³⁺、Fe²⁺

2. 硫化氢的代用品:

硫代乙酰胺:

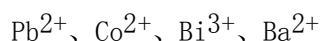


3. 两酸两碱系统以及其它方法:

以盐酸、硫酸、氨水以及氢氧化钠等为组试剂进行分离鉴定的方法称为两酸两碱系统分析法.

当然, 也可以打破以上两种分离鉴定系统, 综合利用各类物质的性质不同进行分离鉴定

例题: 不用硫化氢或其它硫化物试剂, 分离下列离子.



当然, 以上并不是最佳分离方案, 可有多种方法.