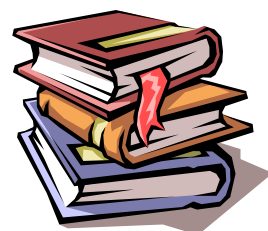


第 15 章 d 区元素Chapter 15 d Block

教学要求

1. 了解 d 区元素的通性，即 d 电子化学的特征；
2. 掌握钛单质、 TiO_2 、 TiCl_4 的性质和制备，钛合金的应用；
3. 掌握铬单质的特性与制备，三价铬与六价铬的转变；
4. 了解钼和钨的简单化合物及同多酸、杂多酸的概念；
5. 掌握从软锰矿制备单质锰，锰的变价及其氧化性；
6. 了解铁、钴、镍氧化还原性变化规律，掌握其氧化物和氢氧化物性质；
7. 掌握铜单质及其常见化合物，着重了解其歧化反应；
8. 了解锌、镉、汞的单质及重要化合物。

课时分配 (9 学时)

1. d 区元素的通性：(1 学时)
2. 金属钛及其化合物：(1 学时)
3. 金属铬及其化合物：(1 学时)
4. 钼和钨：(1 学时)
5. 锰及其化合物：(1 学时)
6. 铁、钴、镍及其化合物：(1 学时)
7. 铜及其化合物：(1 学时)
8. 钨及其化合物：(1 学时)
9. 锌、镉、汞及其化合物：(1 学时)

d 区元素包括第 3 族至第 12 族共 40 种金属元素，以电子填充次外层 d 轨道为特征。第 4、第 5 和第 6 各周期的 10 种元素分别又叫第一过渡系元素(由 Sc 至 Zn)、第二过渡系元素(由 Y 至 Cd)和第三过渡系元素(由 La 至 Hg)，电子分别填充在 $3d$ 亚层、 $4d$ 亚层和 $5d$ 亚层上。德国科学家 1996 年 2 月宣布发现 112 号元素，使第四过渡系的空格终于被填满。

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112
d block									

本章先介绍 d 区元素的通性，接着介绍第一过渡系的 7 种普通元素(Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu)以及第 6 族的两种稀有金属 Mo 和 W。它们的物理和化学性质具有代表性，其应用范围也是最广的。贵金属有效的催化性能和第 12 族元素性质的特殊性促使我们单独作讨论。

15.1 通性

d 区元素显示出许多区别于主族元素的性质：

- 熔、沸点高，硬度、密度大的金属大都集中在这一区
- 不少元素形成有颜色的化合物
- 许多元素形成多种氧化态从而导致丰富的氧化还原行为
- 形成配合物的能力比较强，包括形成经典的维尔纳配合物和金属有机配合物
- 参与工业催化过程和酶催化过程的能力强

d 区元素所有这些特征不同程度上与价层 d 电子的存在有关，因而有人将 d 区元素的化学归结为 d 电子的化学。

15.1.1 金属单质的物理性质

★ 原子的价电子层构型 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ ★ 原子半径和电离能（要注意其变化规律）★ 金属单质的物理性质：● 熔点、沸点高 ● 硬度大 ● 密度大 ● 导电性，导热性，延展性好★ 原子化焓集中地反映了单质的物理性质，下表给出 d 区金属的原子化焓。

Sc 381	Ti 470	V 515	Cr 397	Mn 285	Fe 415	Co 423	Ni 422	Cu 339	Zn 131
Y 420	Zr 593	Nb 752	Mo 659	Tc 661	Ru 650	Rh 558	Pd 373	Ag 285	Cd 112
La 431	Hf 789	Ta 782	W 851	Re 778	Os 790	Ir 669	Pt 565	Au 368	Hg 61

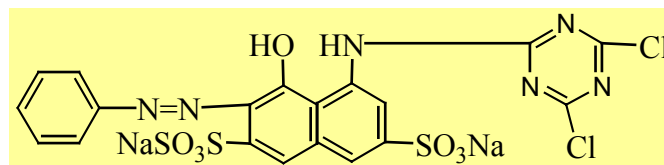
过渡金属的原子化焓一般高于主族金属元素，原子化焓特高的那些元素处于第二、第三过渡系中部，而钨则是所有金属中最高的。金属钨由于在高温下挥发得极慢而被用作灯丝材料。Zn, Cd, Hg 明显不同于其他过渡元素，原子化焓接近于碱金属。Hg 和 Na 的蒸气被用于荧光灯(即日光灯)和路灯。

原子化焓是金属内部原子间结合力强弱的一种标志，较高的原子化焓可能是由于较多的价电子(特别是较多的未成对 d 电子)参与形成金属键。这种结合力似乎也应当反映在其他性质上，例如熔点(°C)最高的 10 种 d 区金属也处于第二、第三过渡系中部。

Zr 2 125±2	Nb 2 741±10	Mo 2 890	Tc 2 445	Ru 2 583	Rh 2 239±3
Hf 2 500±20	Ta 3 269	W 3 683±20	Re 3 453	Os 3 318±30	Ir 2 683

15.1.2 无机颜料和化合物的颜色

1. 无机颜料 颜料(pigments)是指不溶解于粘合剂, 而只能以微粒状态分散于其中的着色剂。可溶于粘合剂的着色剂则叫染料(dyes), 例如: 活性艳红 X-3B, 枣红色粉末, 溶于水呈蓝光红色溶液. 主要用于棉布、丝绸的染色, 色光艳亮, 但牢度欠佳。



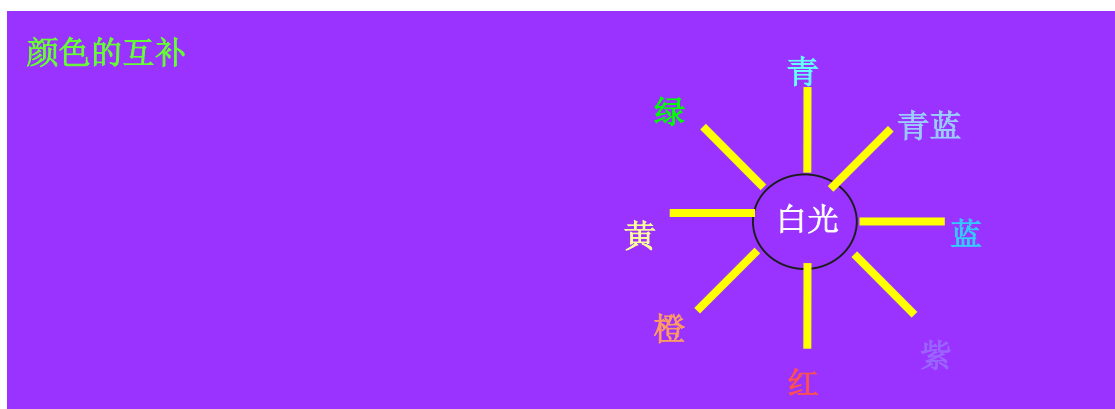
形成有色化合物是 d 区元素的一个重要特征, 这一特征使 d 区元素化合物成为最重要的无机颜料。更准确地说, 那些最重要的无机颜料大都是 d 区元素化合物。下面列出一些重要的颜料和它们的化学组成。

白色:	钛白 TiO_2	锌白 ZnO	锌钡白 ZnS/BaSO_4	硫化锌 ZnS
红色:	镉红 CdS/CdSe	钼红 $\text{Pb}(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{S})\text{O}_4$	红铅粉 Pb_3O_4	红色氧化铁 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
黄色:	镉黄 CdS	铬黄 PbCrO_4 或 $\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4$	铬锑钛黄 $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	黄色氧化铁 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
绿色:	氧化铬绿 Cr_2O_3	尖晶石绿 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{O}_4$		

2. 化合物的颜色与 $d-d$ 电子跃迁 几种二价金属水合离子 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 的颜色与这种跃迁有关:

M^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
颜色	粉色	浅绿色	酒红色	绿色	蓝色	无色

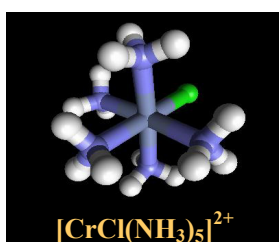
电子在跃迁过程中吸收了某种波长的可见光, 人们看到的是被吸收光的互补色。由于 $3d$ 亚层全满, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 不发生 $d-d$ 跃迁, 其水溶液为无色; $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ 的颜色较浅, 反映了半满 $3d$ 亚层的相对稳定性。



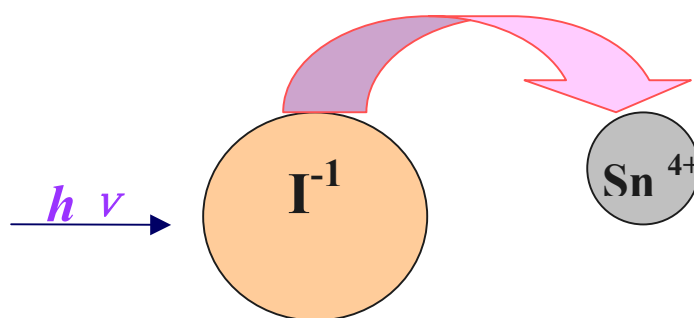
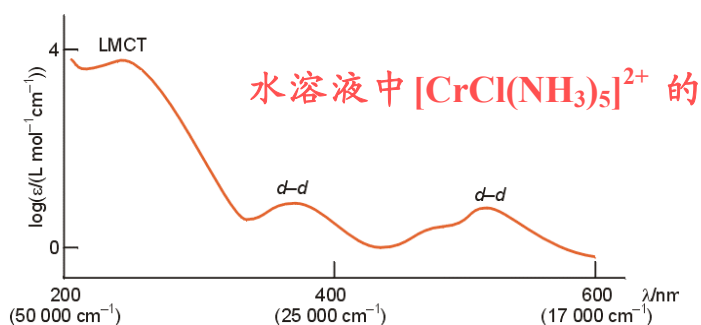
电子跃迁是低能级 d 轨道电子向高能级 d 轨道(或低能级 f 轨道电子向高能级 f 轨道)的跃迁, 即, 跃迁发生在金属离子本身。这种跃迁的强度通常都很弱, 不能解释无机颜料的颜色。本章副篇将用通俗的文字介绍另外两种生色机理: 荷移跃迁和价层间跃迁。需要指出, 颜色是一种十分复杂的物理和化学现象, 切不可用你已经熟悉了的生色机理任意解释你尚不熟悉的化合物。

● 荷移跃迁: 电荷从一个原子向另一个原子的转移

- 金属荷移跃迁(LMCT)
- 配位体荷移跃迁(MLCT)



Cl⁻上未配位的一对孤对电子向以金属为主的轨道上



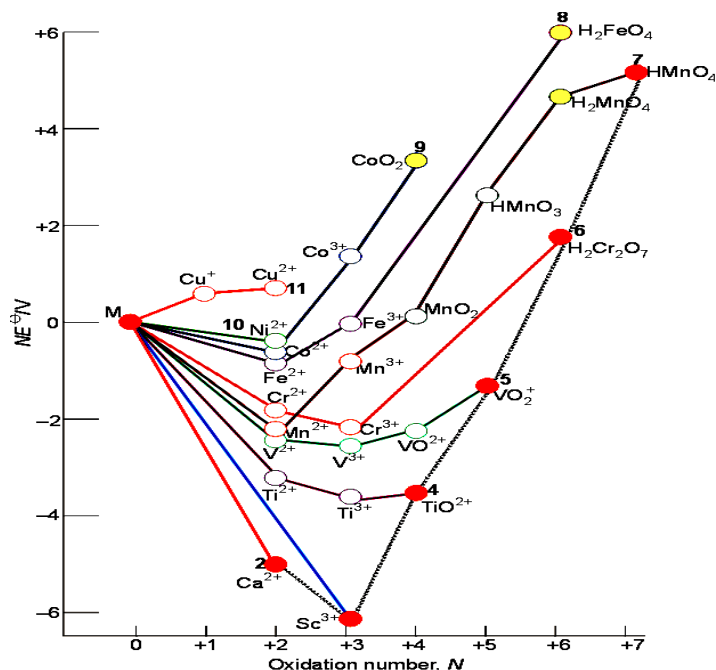
SnI₄ 的电荷迁移

● 晶格缺陷

晶格缺陷可能由两种原因造成: 一种是晶格中某些负离子没有, 空位由自由电子占据, 以此达到电荷平衡. 第二种是晶体中金属离子过剩, 占据晶格间隙位置, 电荷由占据另一些间隙位置的电子来平衡. 两种缺陷中都包含自由电子, 这些自由电子被激发所需的能量一般较小, 若吸收峰落在可见光区, 就现出颜色. 例如, NaCl 晶体用Na蒸气处理后变成黄色晶体, ZnO 受热变黄 是属于第二种晶格缺陷.

15.1.3 氧化态

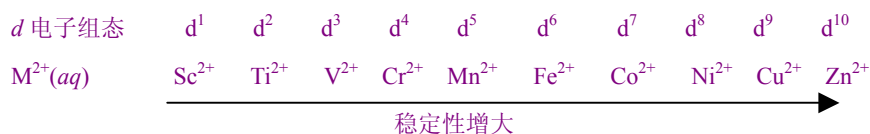
1. 同周期元素族氧化态稳定性变化趋势 如果价层的 s 电子和 d 电子全部参与成键, 元素则达到各自的族氧化态。除 Fe 尚不十分明确外(有人声称已经制备出 FeO₄), 第 3 至第 8 族的其他 17 个元素(不涉及本章不讨论的第四过渡系元素, 下同)都已制得族氧化态化合物。相反, 第 9 至第 12 族的 12 个元素均未达到族氧化态。**d 区元素氧化态一条明显的变化趋势是: 自左至右形成族氧化态的能力下降。** 第一过渡系元素的族氧化态和实际达到的最高氧化态如下:



元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
族氧化态	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10	+11	+12
实际最高氧化态	+3	+4	+5	+6	+7	+8(?)	+4	+4	+3	+2

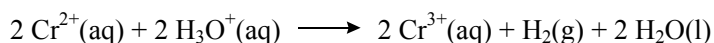
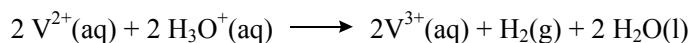
从表面看, 似乎在第 8 和第 9 族之间出现了突变, 事实上这种变化趋势是逐渐发生的。如果您计算一下实际最高氧化态与族氧化态之间的差值, 不难窥见由 Fe 至 Zn 这种差值越来越大, 说明越来越难以达到族氧化态。

2. 同周期元素低氧化态(+2 氧化态)稳定性变化趋势 二价水合离子 $M^{2+}(aq)$ 特别是按八面体方式配位的水合离子 $[M(OH_2)_6]^{2+}$ 在 3d 元素化学中起着十分重要的作用。+2 氧化态稳定性增大的方向恰是族氧化态稳定性下降顺序的方向:



最不稳定的二价水合离子是 $Sc^{2+}(aq)$, 而最稳定的则是 $Zn^{2+}(aq)$ 。迄今尚未从水溶液中制得 $Sc^{2+}(aq)$, 核电荷对 Sc 的 d 轨道上那个电子维系得很松, 那个 d 电子似乎总是与两个 4s 电子一起参与成键的。本章一开始就提到, 而第 12 族元素的 d 电子通常不能用作价电子, Zn 尚未发现高于 +2 的氧化态。

水溶液中尽管可以制得 $Ti^{2+}(aq)$, 但它十分不稳定。 $V^{2+}(aq)$ 和 $Cr^{2+}(aq)$ 的稳定性稍高些, 但却能被 H_2O 中 H_3O^+ 所氧化:



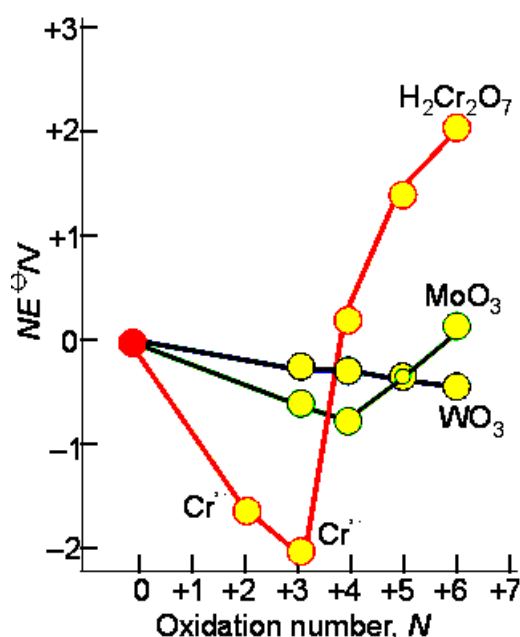
上述两个反应释 H_2 的速率极慢, 在无氧条件下这两种离子可以用作实验室还原试剂。从 Mn^{2+} 开始

的二价水合离子对水都稳定，Ni 和 Cu(当然还有 Zn)的稳定水合离子只能是二价的。

d 区金属自左至右族氧化态稳定性下降和低氧化态稳定性上升的趋势可以理解为核电荷逐渐增高，对价层电子控制力逐渐加大的结果。

3. 同族元素族氧化态稳定性变化趋势 d 区元素氧化态另一条明显的变化趋势是：**同族元素自上而下形成族氧化态的趋势增强**。更准确地应该说是**形成高氧化态的趋势增强**，因为有些族达不到族氧化态。以第 6 族元素为例，铬酸盐(如 K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$)是常用的氧化剂，钼酸盐和钨酸盐则不是。这表明 Mo(+6)和 W(+6)物种比 Cr(+6)物种更稳定。

需要指出的是，这条规律对第 3 族和第 12 族表现不明显。这里体现了 d 区两个边界族的特殊性。



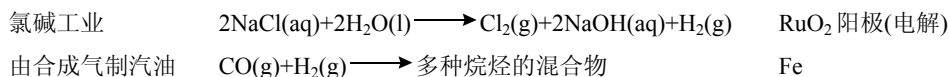
15.1.4 形成配位化合物

化学家制备成功的第一个金属配合物就是过渡元素形成的配合物 $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ ，该化合物的发现促进了化学家对类似体系进行研究的极大兴趣，并最终导致维尔纳配位学说的建立。我们将“形成配合物”作为过渡元素的特征之一，主要是相对于 s 区元素而言的。 d 区元素与 s 区元素的重要差别之一是，前者的 d 轨道能参与成键。

15.1.5 过渡金属与工业催化

中学实验用 d 区金属的氧化物 MnO_2 作为 $KClO_3$ 制氧的催化剂。事实上，几种产量最大、又涉及催化过程的无机化学产品的生产没有例外地使用 d 区金属催化剂。例如：

工业过程	被催化的反应	催化剂
制造硫酸	$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$	V_2O_5
合成氨	$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$	Fe_3O_4
制造硝酸	$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$	Pt-Rh 或 Pt-Rh-Pd 合金



据认为, d 区元素的高催化活性是因为它们容易失去 d 亚层的电子, d 亚层也容易得到电子。 V_2O_5 催化 SO_2 氧化的催化循环(catalytic cycle)可用来说明这类 d 电子参与的过程。

15.2 钛

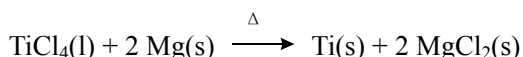
15.2.1 存在、提取和用途单质

★ **含量并不十分短缺的元素** 钛虽被列为稀有元素, 但在地壳中的丰度仅次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、氢而居第 10 位, 比某些“普通元素”(例如锌、铅、锡、铜)高得多。与 3d 左部其他几种元素一样, 钛也是亲氧元素, 自然界主要以氧化物或含氧酸盐的形式存在。最重要的矿物是金红石(TiO_2)和钛铁矿(FeTiO_3)。

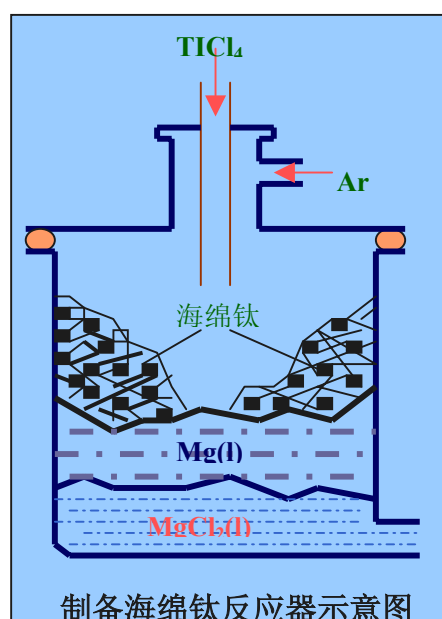
★ **有多种优异性质** ● $d = 4.54\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 比钢轻 43% ● 强度大: 合金抗拉强度达 $180\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$, 适应温度宽 ● 耐腐蚀(不怕酸、碱、海水、体液)

★ **用途广泛:** 飞机、潜艇材料, 可增加深度 80% 达 4500 m 以下; Ni-Ti 记忆合金; 人造关节等。

★ 钛的化合物是第一过渡系中最难被还原为金属的化合物。例如铬、锰、铁的氧化物均可被碳还原, 但在电化学法建立之前, 还原钛化合物只能采用价格昂贵的强还原剂(如金属钠和金属镁)。以金红石为原料制备金属钛时, 首先通过氯化法制得四氯化钛(参见反应 14.57), 然后在氩气氛中用熔融的金属镁还原制得海绵钛:

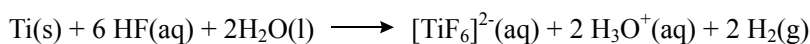


海绵钛再经真空电弧熔炼得钛锭。



单质钛为银白色，纯金属具有优良的机械加工性能。

金属钛可被浓热盐酸溶解生成 $\text{TiCl}_3(\text{aq})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，但最好的溶剂(反应试剂)则是氢氟酸或含有 F^- 离子的无机酸：

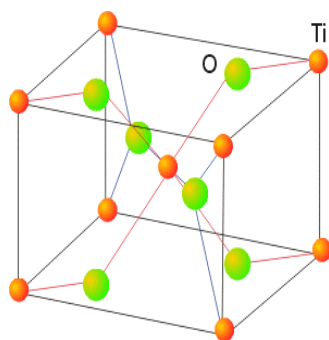


在该反应中, F^- 离子的配位作用促进了钛的溶解。

15.2.2 重要化合物

钛形成+4, +3 和+2 氧化态化合物，其中以族氧化态化合物最稳定和最常见。

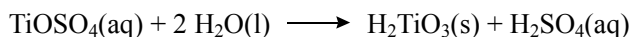
1. 二氧化钛 TiO_2 是最重要的钛化合物，自然界以矿物(金红石)形式存在，工业上可用钛铁矿(FeTiO_3)为原料制备。



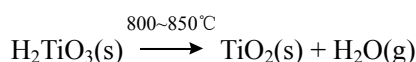
硫酸分解钛铁矿的反应如下：**金红石 TiO_2 的结构**



反应式中含有钛酰离子(TiO^{2+})的化合物叫硫酸钛酰。将反应后的溶液冷至 5°C 使 FeSO_4 以水合晶体形式从体系中分离，含有硫酸钛酰的滤液经浓缩、水蒸气加热水解制得白色的偏钛酸：



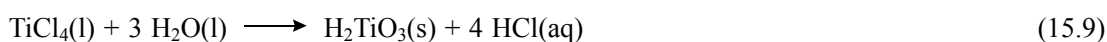
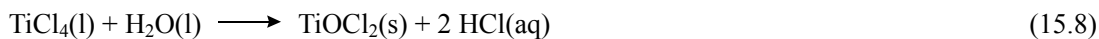
偏钛酸是 TiO_2 的水合物($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，经过滤、洗涤并在高温下脱水得产物：

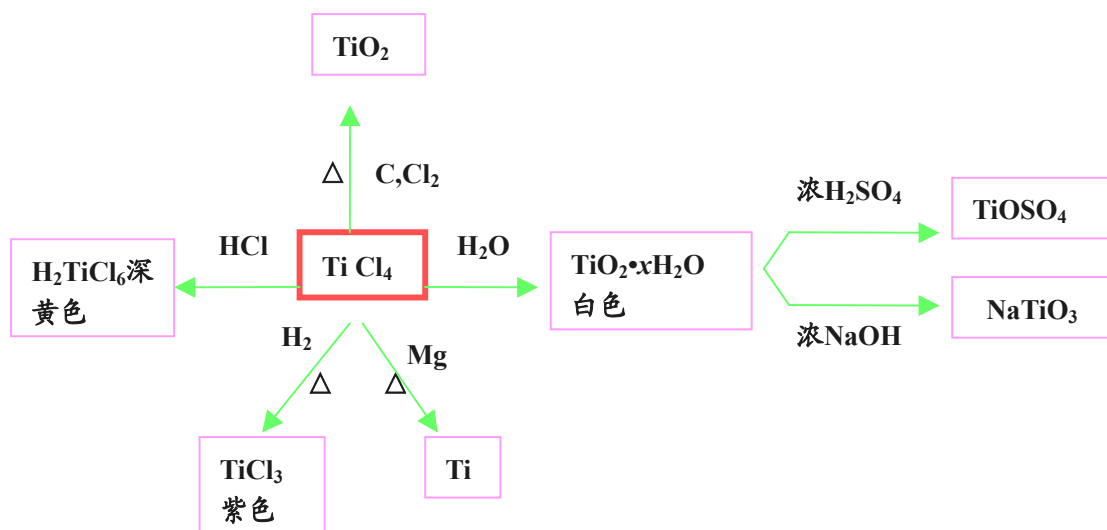


新制得的热 TiO_2 粉末呈浅黄色，冷却后呈白色，俗称钛白。 TiO_2 不溶于水，在强酸和强碱中均可缓慢溶解，分别生成钛酰盐(例如 TiOCl_2)和偏钛酸盐(例如 Na_2TiO_3)。

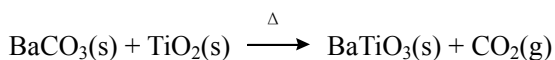
TiO_2 虽然显两性，但仍属化学性质稳定的物质。用作高级白色颜料时除安全性(无毒)外，还兼有铅白颜料的遮盖性和锌白颜料的持久性。此外，钛白还在造纸工业中用作增白剂，在合成纤维工业中用作消光剂。

2. 四氯化钛 TiCl_4 是钛的最重要的卤化物，以它为原料可制备一系列钛化合物和金属钛。常温下 TiCl_4 为无色液体(b.p. 136°C)并具有刺激性臭味。 TiCl_4 极易水解，暴露在潮湿空气中发白烟。部分水解生成钛酰氯，完全水解生成偏钛酸：





3. 钛酸钡 具有钙钛矿型晶体结构的 BaTiO_3 是最重要的电陶瓷材料。 BaTiO_3 陶瓷主要用作电容器的介电体，全世界陶瓷电容器年产值在 20 亿美元以上。 BaCO_3 与 TiO_2 通过高温固相反应制备 BaTiO_3 :

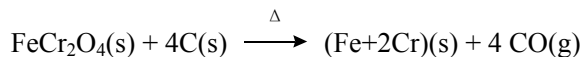


15.3 铬

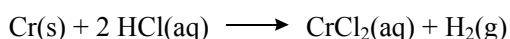
15.3.1 存在、提取和用途

铬主要以铬铁矿的形式存在于自然界，通常用 FeCr_2O_4 表示其组成。实际矿物中的 Fe(II) 部分被 Mg(II) 取代，而 Cr(III) 则部分被 Al(III) 和 Fe(III) 取代，近似化学组成为 $(\text{Fe,Mg})[\text{Cr,Al,Fe(III)}]_2\text{O}_4$ 。铬铁矿中铬的氧化态为 +3，这一事实暗示，它的最稳定氧化态已不是其族氧化态 (+6)。

80% 以上的铬用于制造特种合金钢。进入特种钢炼制过程前，先要用碳还原铬铁矿制铬铁:



铬为银白色有光泽的金属，熔点 ($2130 \pm 20 \text{ K}$)、沸点 (2945 K) 和硬度都很高。**铬的硬度是所有金属单质中最高的**。铬是化学性质活泼的金属，在无氧条件下，表面未形成氧化膜的金属铬能与稀 HCl 或稀 H_2SO_4 反应生成蓝色 Cr^{2+} 离子的盐，并置换出氢:

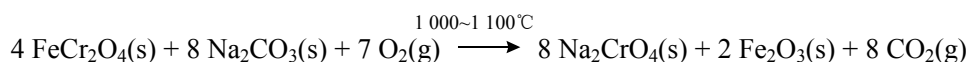


但是，铬表面形成一层保护性氧化膜，这层氧化膜不但使其对空气和湿气十分稳定，而且表现出极好的抗腐蚀性能，常温下甚至不溶于 HNO_3 和王水。特殊的物理和化学性质使铬成为一种重要的合金元素，不锈钢中的铬含量在 12%~14% 之间。

15.3.2 铬的重要化合物

铬形成多种氧化态，族氧化态(+6)物种为强氧化剂，低氧化态(+2)物种为强还原剂，最稳定的氧化态为+3。

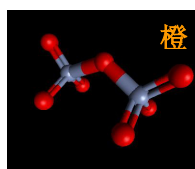
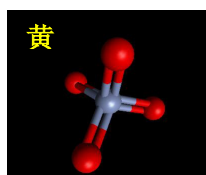
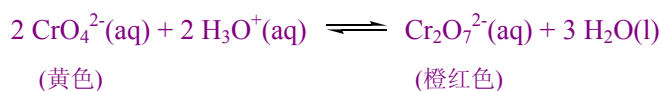
1. 铬酸盐和重铬酸盐 重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (俗称红矾钠) 为橙红色晶体，它往往是制备铬的其他化学产品的起始物。由铬铁矿制备 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 涉及两个主要反应：



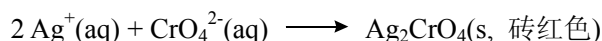
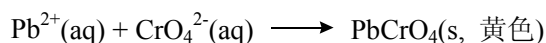
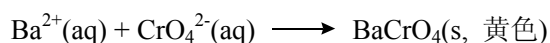
该反应中使用的 Na_2CO_3 可部分被 NaOH 代替。水浸焙烧产物时 Na_2CrO_4 进入溶液，从而与主要杂质得到分离。所得的 Na_2CrO_4 溶液用 H_2SO_4 适度酸化得 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ：



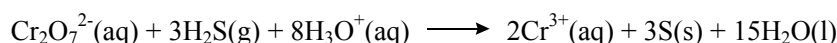
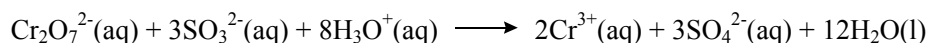
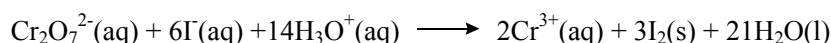
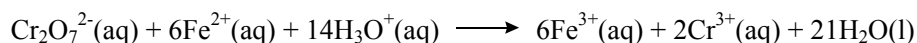
该反应不过是利用了 Cr(VI) 两种氧阴离子之间的平衡：



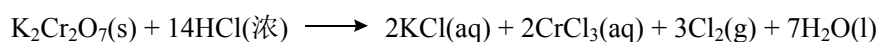
平衡随介质酸度增高向生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子方向移动，酸度降低则移向相反方向，这种移动可通过溶液颜色的变化观察。不论是酸性还是碱性介质，溶液中加入 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 等金属离子得到的总是**铬酸盐沉淀而不是重铬酸盐沉淀**，这是因为这类阳离子的铬酸盐有较小的溶度积。相关的沉淀反应除用于制备(如制备 PbCrO_4 颜料)外，还用来定性检测这些阳离子或 Cr(VI) 氧阴离子：



重铬酸钾(俗称红矾钾)和重铬酸铵也是橙红色晶体，由 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KCl 或 NH_4Cl 之间的复分解反应制备。 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 通常含 2 个结晶水，而 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不含结晶水，且容易通过重结晶法提纯，**提纯后的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用作基准氧化试剂**。用作氧化剂的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性溶液中的还原产物为 Cr^{3+} 离子，下面列出一些代表性反应。

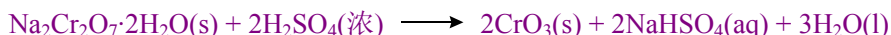


加热时 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与浓 HCl 反应使 Cl^- 氧化逸出 Cl_2 ：



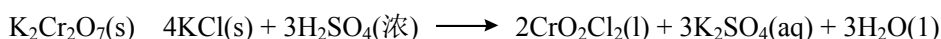
与重铬酸盐的强氧化性相比，铬酸盐的氧化性则要弱得多。

2. 三氧化铬 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的固体或浓溶液中加入浓硫酸可析出暗红色 CrO_3 针状晶体, 工业上制取 CrO_3 以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为起始物:

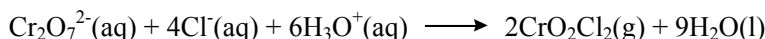


CrO_3 表现出强氧化性、热不稳定性和水溶性。有机物遇 CrO_3 发生猛烈反应以至着火, 加热超过熔点(197℃)则逐步分解, 经过一系列中间氧化态, 最后生成 Cr_2O_3 。

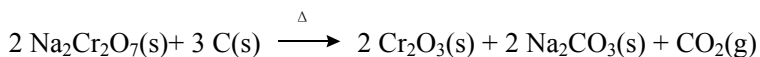
3. 氯化铬酰 人们将氯化硫酰 SO_2Cl_2 看作 H_2SO_4 分子中的两个 OH 被 Cl 取代的产物, 同样可将氯化铬酰 CrO_2Cl_2 可看作 H_2CrO_4 分子中的两个 OH 被 Cl 所取代。 CrO_2Cl_2 为四面体形共价分子, 通常状况下为深红色液体(b.p. 117℃), 外观似溴, 能与 CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 等有机溶剂互溶。于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KCl 的固体混合物中滴入浓 H_2SO_4 可以制得 CrO_2Cl_2 :



将反应容器在砂浴上缓缓加热, CrO_2Cl_2 即可被蒸馏出来。**钢铁分析中有时需要消除铬的干扰, 溶解试样时加入 NaCl 并加入 HClO_4 蒸发至冒烟, 使其以 CrO_2Cl_2 形式挥发:**

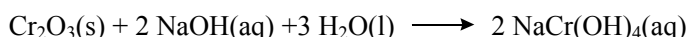
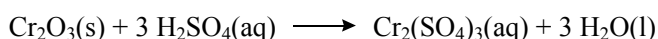


4. 三氧化二铬和碱式硫酸铬 Cr_2O_3 用于制造颜料和耐高温陶瓷, 可由焦炭还原 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的方法制备:



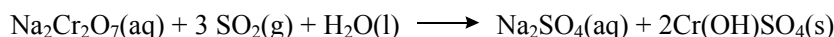
用水沥取反应产物中的可溶性杂质, 然后经过滤、干燥、研磨即得纯度很高(含 Cr_2O_3 99%)的颜料级产品。

Cr_2O_3 是两性化合物, 溶于酸得 $\text{Cr}(\text{III})$ 盐, 溶于强碱生成亚铬酸盐:



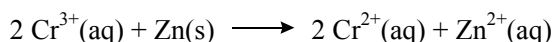
加碱于 $\text{Cr}(\text{III})$ 盐溶液析出灰蓝色水合三氧化二铬胶状沉淀 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。水合三氧化二铬也显两性, 与酸、碱发生类似于 Cr_2O_3 的反应。

铬化合物使兽皮中的胶原羧基发生交联的过程叫铬鞣。碱式硫酸铬是重要的铬鞣剂。从世界范围讲, 铬鞣消耗的铬化合物约占铬化合物总产量的 1/3! 工业上制备 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 可以采用不同途径, 例如用 SO_2 还原重铬酸钠:



反应中生成的 Na_2SO_4 是铬鞣过程中的缓冲剂, 因而不必与 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ 分离。

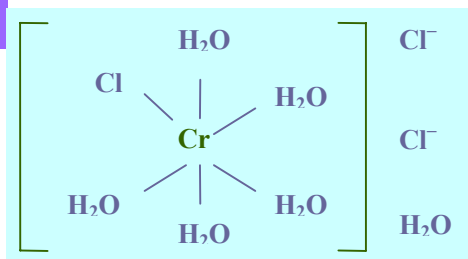
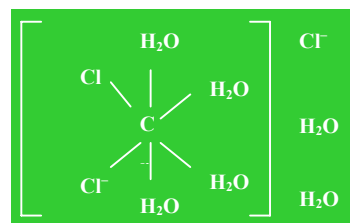
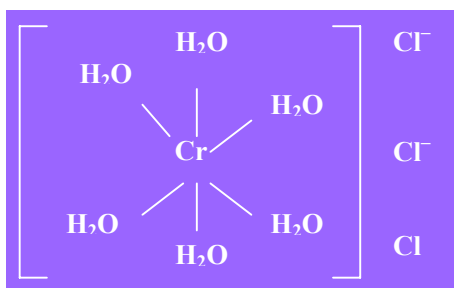
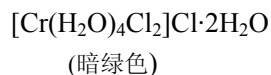
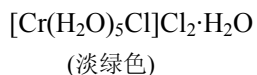
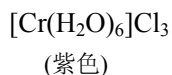
5. $\text{Cr}(\text{III})$ 的氧化还原性和配位化合物 $\text{Cr}(\text{III})$ 是铬的最稳定氧化态, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性溶液中的还原产物总是 Cr^{3+} 离子。酸性溶液中的 Cr^{3+} 离子不是还原剂, 同样也不是典型的氧化剂, 只有强还原剂才能将其还原为 Cr^{2+} 离子:



碱性溶液中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 物种 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 具有还原性。例如可被 H_2O_2 氧化为 CrO_4^{2-} :



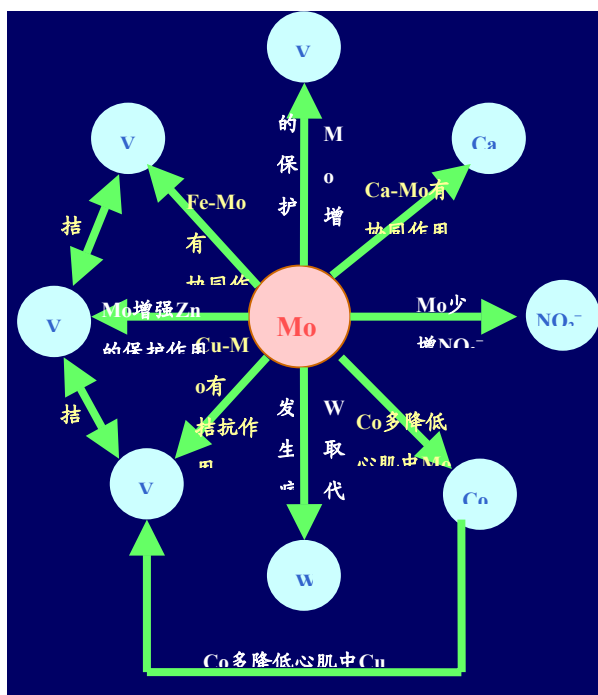
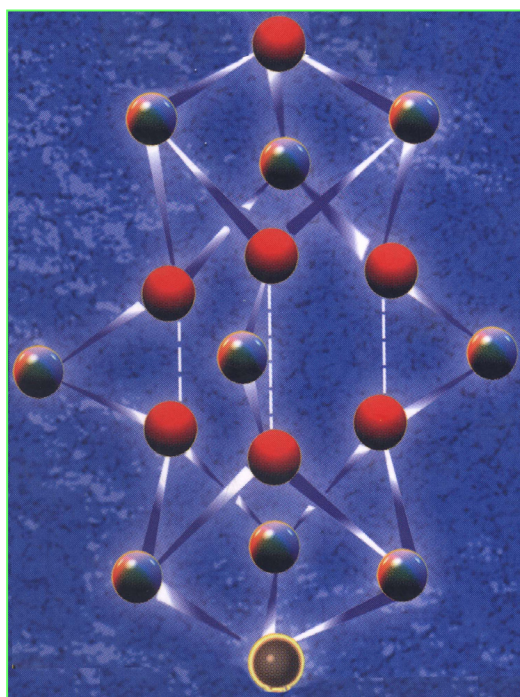
$\text{Cr}(\text{III})$ 形成配合物的能力特强, 凡能提供电子对的物种如 H_2O , CN^- , NH_3 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等都可作为配位体。由于 $\text{Cr}(\text{III})$ 配合物中的配位体交换过程进行得十分缓慢, 往往会出现多种稳定的水合异构体。例如 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在三种水合异构体:



15.4 钼和钨

钼、钨及其化学的特点是：

- ★ 它们都属熔点最高、硬度最大的金属元素之列，与其他金属制成的合金钢广泛用于军事和高速工具制造工业，我国则是钨资源最丰富的国家之一；
- ★ 它们形成一类叫作同多酸和杂多酸的化合物，所谓“多酸化学”主要涉及钼、钨、钒三种过渡金属；
- ★ 钼还是一个重要的生命元素，它存在于诸如固氮酶分子这样的结构中。

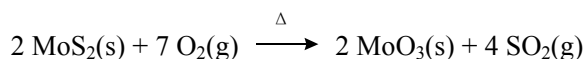


15.4.1 存在和单质的提取

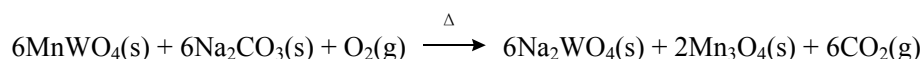
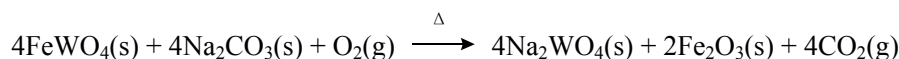
钼和钨重要矿物有辉钼矿(MoS_2)、黑钨矿 $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ 和白钨矿(CaWO_4)。由矿石制备金属钼

和钨时，通常需要经过如下步骤：

☆ 高温焙烧法和碱熔法处理矿石 像处理其他硫化物矿一样，高温焙烧辉钼矿可以得到相应的氧化物：

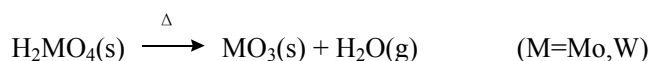
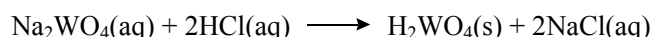
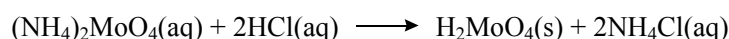


在空气参与下，碱熔法可使黑钨矿的钨转化为可溶物。与碱熔法处理铬铁矿和软锰矿的反应不同，空气的参与不是为了氧化被提取的元素，而是将杂质元素 Fe(II)和 Mn(II)氧化：

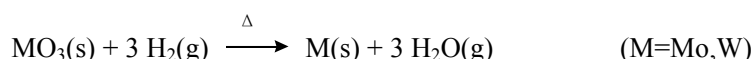
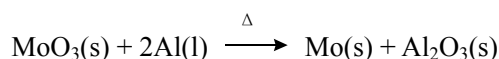


☆ 分离焙烧产物和碱熔块中的杂质 尽管焙烧后的钼以氧化物形式存在，但由于杂质含量高而不能直接用于冶炼金属钼。烧结块用氨水沥取时， MoO_3 转化为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 进入溶液。产物 Na_2WO_4 是水溶性化合物，可直接用水沥取。通过两种不同的沥取操作，使目标化合物与杂质分离。

☆ 沥取液酸化制取 H_2MoO_4 和 H_2WO_4 ，并进而制取氧化物 将水浸得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液和 Na_2WO_4 溶液加酸酸化，分别得到钼酸沉淀和钨酸沉淀；钼酸和钨酸加热分解生成相应的纯氧化物：



☆ 氧化物还原冶炼金属 用碳或金属铝还原 MoO_3 可得金属钼，制备金属钨和高纯度钼时选用氢气作还原剂：



反应中涉及的钼和钨的氧化物都是族氧化态氧化物。室温下 MoO_3 为白色固体，加热时转变为黄色。 WO_3 是深黄色固体，加热时转变为橙黄色。与铬形成明显对照的是，两种元素的族氧化态物种(包括氧化物、酸和盐)都不是典型的氧化剂。这是过渡元素自上而下形成族氧化态能力增强的体现。

15.4.2 同多酸、杂多酸及其盐

★ 聚含氧酸根阴离子的形成 周期表第 5、第 6 两族金属元素的含氧酸根离子在酸性介质中发生缩合形成聚含氧酸根阴离子，其中以 Mo, W, V 三种元素最特征。金属的聚含氧酸根离子可看作是由中心金属的配位氧原子在低 pH 值的介质中结合两个质子形成配位 H_2O 分子，该配位 H_2O 分子接着离开中心原子导致单核物种缩合而得的。非常熟悉的一个实例是 CrO_4^{2-} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 相互转化的反应。

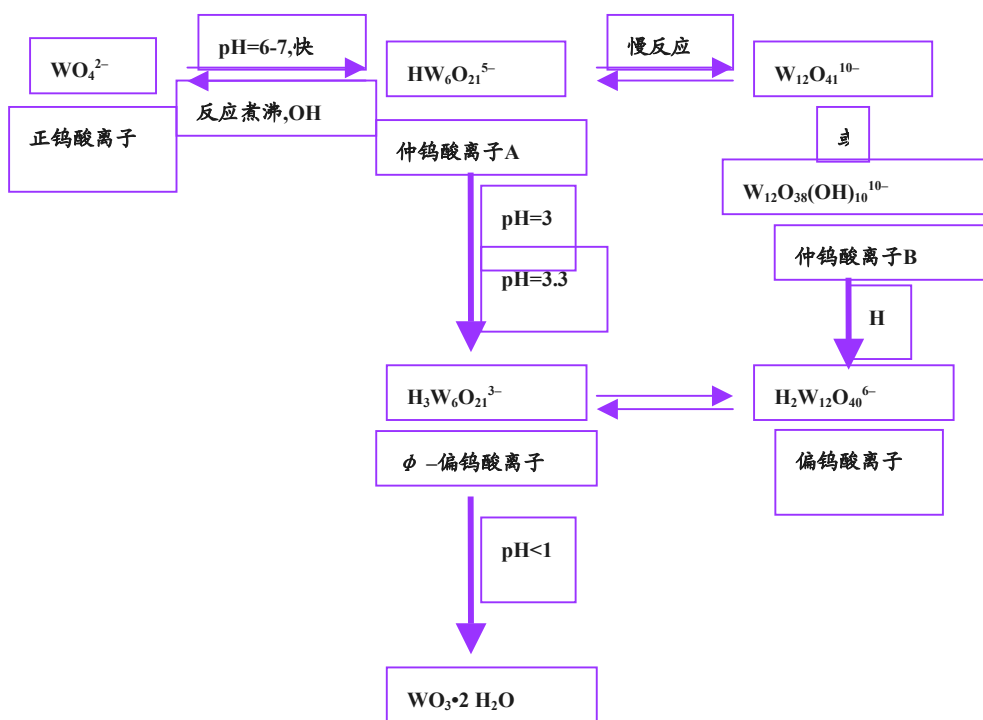
★ 同多酸和杂多酸及其盐

● 同多酸和同多酸盐：中心原子相同的聚含氧酸，其盐称为同多酸盐

● 杂多酸和杂多酸盐：中心原子除 Mo 或 W 外，还掺入 P, As 等杂原子

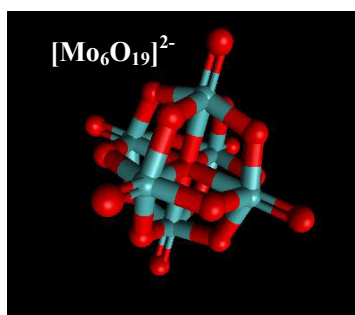
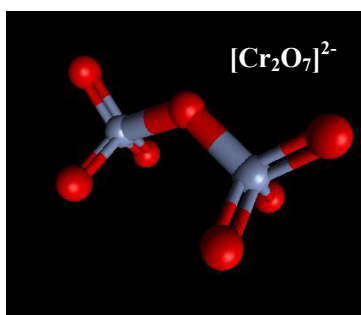
	4	5	6	7
Ti		V(IV,V)	Cr(VI)	Mn
Zr		Nb(V)	Mo(VI)	Tc
Hf		Ta(V)	W(VI)	Re

★ 同多酸和杂多酸形成时溶液的酸度和浓度的影响 Mo(VI)和 W(VI)周围的 O 原子通常按八面体方式配位，八面体之间既能通过顶点，也能通过棱边共用多面体氧原子。由于结构上多了一种选择，从而大大增加了金属聚氧阴离子的复杂性。例如，仔细调节 MoO_4^{2-} 溶液的 pH 值可以得到 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 离子, W(VI)也形成类似的物种:

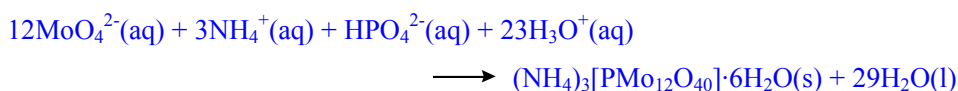
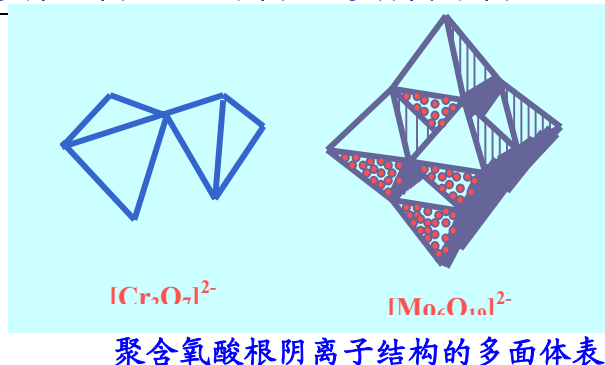


★ 同多酸和杂多酸的聚含氧酸根阴离子的结构表示
金属聚氧阴离子的结构可用多面体组合的方式表示。

金属聚氧阴离子的结构可用多面体组合的方式表示。



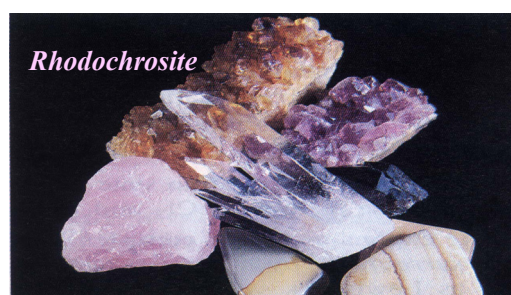
聚含氧酸根阴离子结构的传统表示法



该反应用于定性鉴定 MoO_4^{2-} 离子和磷酸根离子(PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-)的存在。

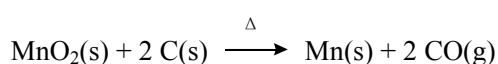
15.5 锰

15.5.1 存在、单质提取和用途



锰在地壳中的丰度在所有元素中居第 12 位，各种锰矿物中以软锰矿(MnO_2)最重要。前些年人们发现深海海底存在团块形式的含锰矿物“锰结核”，这种瘤状物的总储量估计约达 $1 \times 10^{12} \text{t}$ ，人们获取这种矿物的主要兴趣在于其中所含的铜、镍、钴。

锰主要用于生产含锰合金钢，非冶金用途的锰矿消耗量只占总耗量的 5% 左右。作为合金的成分时，主要以锰铁合金的形式加入。锰矿与铁矿一起投入高炉用焦炭还原得锰铁， MnO_2 被还原的反应为：



单质锰的用途有限，锰资源主要用于制造有色金属(例如铜和铝)的合金。工业上不再使用铝热法还原 Mn_3O_4 的方法制备单质锰，主要使用高纯 MnSO_4 水溶液的电化学还原法：



电解使用不锈钢阴极，金属锰沉积到一定厚度后用机械方法剥落。阳极上除释出 O_2 外，还发生析出 MnO_2 的副反应。

15.5.2 锰的化合物

锰也许是迄今氧化态最多的元素，除多种正氧化态外还显示多种负氧化态(例如-1, -2 和-3 氧化态)，最常见的则是+7、+2 和+4 氧化态。

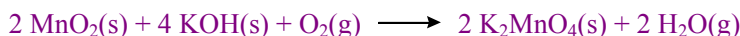
1. +7 氧化态化合物 最常见的 $\text{Mn}(\text{VII})$ 化合物是高锰酸的钾盐和钠盐， NH_4MnO_4 中并存还原性 NH_4^+ 阳离子(N 的氧化态为-3)和强氧化性 MnO_4^- 阴离子，操作过程中的危险性非常大。

☆ 高锰酸钾 KMnO_4 又称“灰锰氧”，其深紫色针状或粒状晶体伴有金属光泽。它是个非常重要

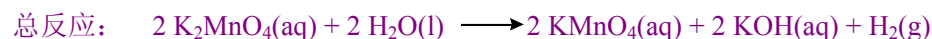
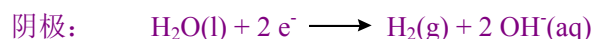
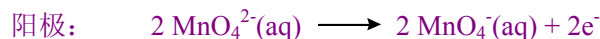
的化合物，有机合成中用作氧化剂，也用于除去许多体系中的微量还原性杂质。

☆ 与处理铬铁矿的条件相类似，将 MnO_2 氧化为锰酸盐的过程也要在碱性环境中完成。不同的是， Mn(IV) 不能被氧化至族氧化态，而是被氧化至 K_2MnO_4 。接下来再用电化学氧化法将 K_2MnO_4 氧化为 KMnO_4 。

将磨细的软锰矿与浓 KOH 溶液混拌后在 $200\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行空气氧化，反应约 $4\sim 6\text{ h}$ ，结晶出来的 K_2MnO_4 产率在 $87\text{ }\text{K}_2\text{MnO}_4\%\sim 94\%$ 之间：



K_2MnO_4 的电化学氧化以镍(或蒙乃尔合金)和钢为阳、阴极，电解反应为：

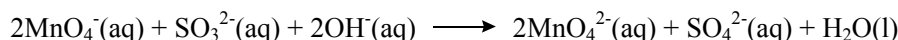
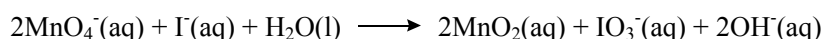
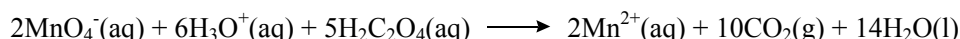


反应中产生的副产品 KOH 收回后用于第一步的碱熔氧化。

☆ 用作氧化剂， KMnO_4 的还原产物随介质的酸碱性不同而异：

反应介质：	酸性	中性或微碱性	强碱性
还原产物：	Mn^{2+}	MnO_2	MnO_4^{2-}

下面分别给出几个实例：



☆ 固体 KMnO_4 相对较稳定，加热至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上才分解放出氧：

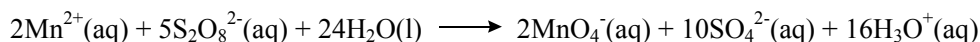


水溶液中的 KMnO_4 不如固体那样稳定，酸性溶液中明显按下式分解：



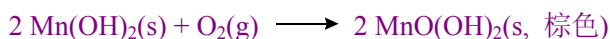
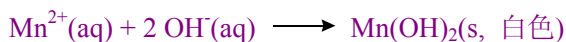
中性或微碱性溶液避光放置时分解比较慢，化学分析中以 KMnO_4 的氧化性为基础建立了高锰酸钾滴定法。

2. +2 氧化态化合物 Mn(II) 是酸性溶液中最稳定的氧化态，只有在高酸度的热溶液中用强氧化剂才能将其氧化为 MnO_4^{-} 离子，例如：



这两个反应用于定性检出 Mn^{2+} 离子。

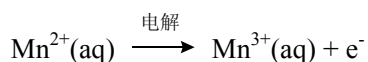
Mn(II) 在碱溶液中的稳定性差得多。 Mn(II) 盐溶液中加入强碱生成白色 Mn(OH)_2 沉淀，但立即被溶液中的溶存氧氧化至棕色的 Mn(IV) 物种 MnO(OH)_2 ：



☆ 重要的锰(II)盐有硫酸锰、氯化锰和碳酸锰。硫酸锰用于电解制备金属锰和 EMD(电解 MnO_2 制品的缩写)，也用作制备催干剂(Mn^{2+} 的有机酸盐)和杀菌剂的起始物。此外， MnSO_4 还被用作动物

饲料和肥料的添加剂。在美国， MnSO_4 总产量的 80% 用作肥料的添加剂，这种肥料主要用于栽培大豆。氯化锰主要用于制造抗腐蚀的镁合金，也用于砖的着色和干电池。碳酸锰以菱锰矿形式存在于自然界，其工业产品用于制备其他二价锰盐、铁氧体和焊条。

3. +4 氧化态化合物 MnO_2 是唯一重要的 Mn(IV) 化合物，它具有多种变体，其中最不活泼的和最活泼的分别为 $\beta\text{-MnO}_2$ (如软锰矿中的 MnO_2) 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ (几乎为无定形)。各种变体中只有 $\beta\text{-MnO}_2$ 的化学计量接近于 MnO_2 的化学式。用于电池的 MnO_2 和用于制备铁氧体起始物的 MnO_2 可通过多种方法制取。电化学氧化法是当今最重要的一种方法，产品被叫作 EMD。该法在 90~95℃ 以铅、钛或石墨为阳极电解 MnSO_4 水溶液，阴极上放出 H_2 ， Mn^{2+} 在阳极被氧化至 Mn^{3+} ：

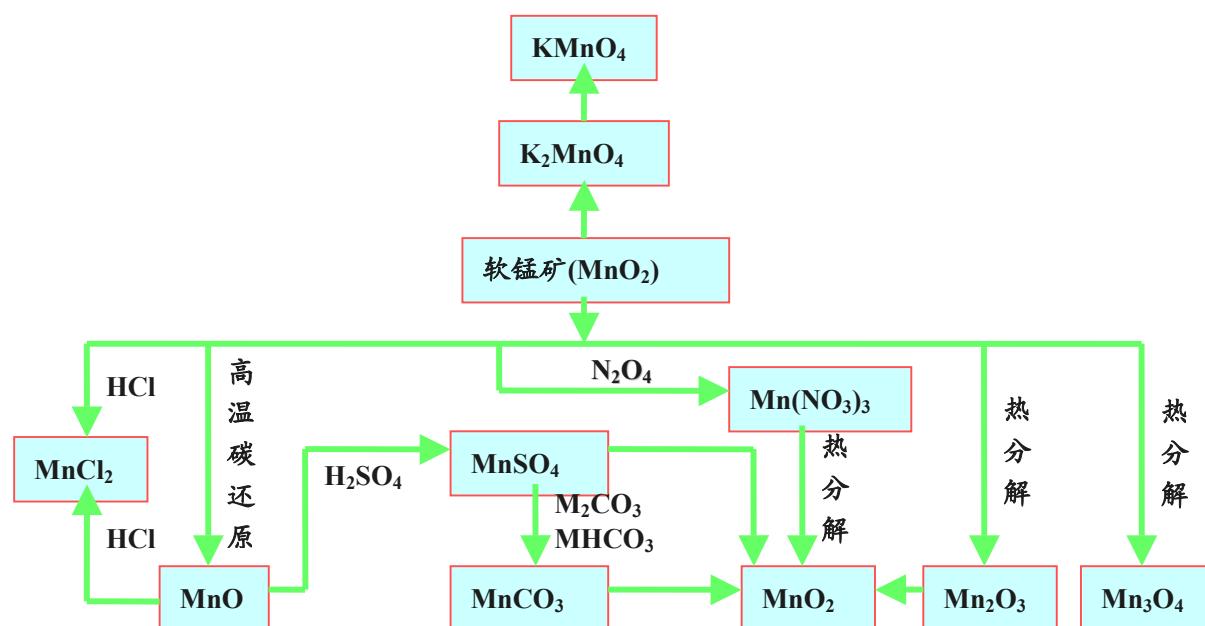


溶液中生成的 Mn(III) 歧化形成 Mn(II) 和 Mn(IV)：



以 MnO_2 形式沉积在阳极，达到一定厚度时从阳极刮落。

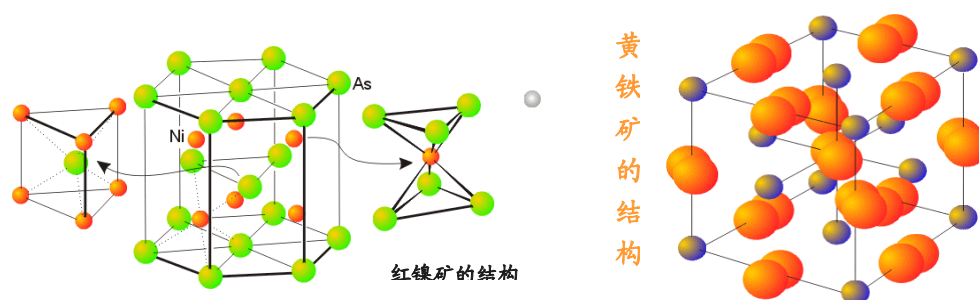
重要工业锰产品制备途径示意(M=Na⁺,K⁺,NH₄⁺)



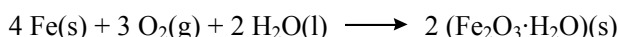
15.6 铁、钴、镍

铁、钴、镍因彼此性质相近而被称之为铁系元素。铁(钢)是当今最重要的结构材料，在可以预见的将来，这种特殊地位不会被其他材料所代替。镍是重要的合金元素，含镍、铬、钨的合金因硬度极高而用于制造刀具和钻头，镍也是不锈钢的主要成分。

与左部 5 个 3d 金属(Sc, Ti, V, Cr, Mn)表现的亲氧性形成对照，右部 4 个元素(Co, Ni, Cu, Zn)主要表现亲硫性，铁则处于中间状态。重要的钴矿和镍矿有如辉钴矿(CoAsS)和镍黄铁矿($\text{NiS}\cdot\text{FeS}$)。尽管重要的铁矿物如赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、褐铁矿($2\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)等均为氧化物，但也存在重要的硫化物矿如黄铁矿(FeS_2)。



铁、钴、镍属中等活泼金属，但纯金属在大气中却比较稳定。印度一座清真寺内于公元 310 年竖起的一根高达 6.7 m 的铁柱(铁的纯度 99.72%)至今仍无严重腐蚀。不幸的是，含有杂质的铁在潮湿空气中易生锈，发生的化学反应是：

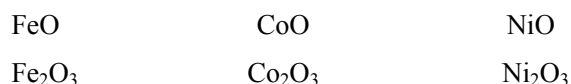


这一性质使人们为钢铁制件的防锈而费尽心机。

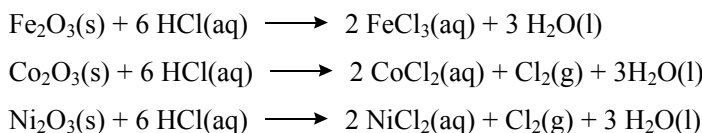
对铁、钴、镍而言，目前认可的最高氧化态分别为 Fe(VI), Co(IV)和 Ni(IV)，而稳定氧化态分别为 Fe(II,III), Co(II)和 Ni(II)。

15.6.1 氧化物和氢氧化物

★ 铁系元素都能形成氧化态为+2 和+3 的氧化物：



这些氧化物显碱性，与酸反应生成盐。需要指出的是，除 Fe₂O₃ 外，其余氧化物与酸反应均生成 M(II) 盐。由于 Co(III)和 Ni(III)的氧化性，溶解的同时被还原为 Co(II)和 Ni(II)。Fe₂O₃，Co₂O₃ 和 Ni₂O₃ 与盐酸的反应为：



M₂O₃ 与 HCl 的反应表明：Fe(III)不能将 HCl 氧化为 Cl₂，而 Co(III)和 Ni(III)则被 HCl 还原至 Co(II)和 Ni(II)，这一事实与过渡元素氧化态稳定性自左至右变化的总趋势相一致。

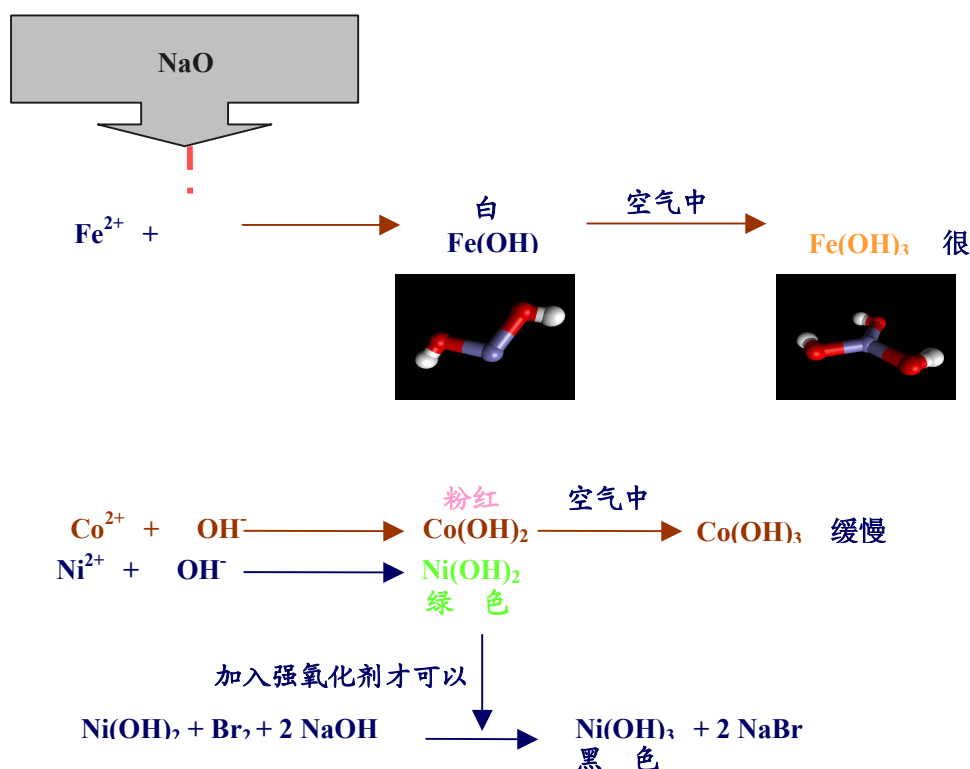
★ Fe₃O₄，Co₃O₄ 中金属原子具有分数氧化态(+8/3)。与前面介绍过的 Mn₃O₄ 和 FeCr₂O₄(铬铁矿)等均属尖晶石(MgAl₂O₄)结构，这类结构的化合物显示一些有趣的性质。Fe₃O₄，Co₃O₄，Mn₃O₄ 都是所谓的混合价化合物(mixed-valence compound)，混合价化合物是指同一元素具有两种不同氧化态的一类化合物。上述氧化物的 3 个金属原子中，1 个原子的氧化值为+2，余下 2 个原子的氧化值为+3。

表示形式	尖晶石	铬铁矿	四氧化三锰	四氧化三铁	四氧化三钴
M ₃ O ₄	—	—	Mn ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
M ¹ O·M ₂ O ₃	MgO·Al ₂ O ₃	FeO·Cr ₂ O ₃	MnO·Mn ₂ O ₃	FeO·Fe ₂ O ₃	CoO·Co ₂ O ₃
M ² M ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	MnMn ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	CoCo ₂ O ₄

★ 加碱于二价铁、钴、镍盐的水溶液可得相应的氢氧化物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (白色), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (粉红色)和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (绿色)。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 易被空气中的氧氧化, 沉淀迅速经由灰绿色最终变为红棕色:

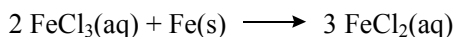
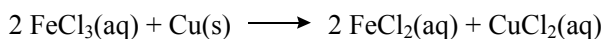
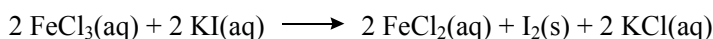
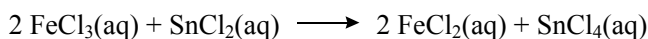


在同样条件下, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的氧化缓慢得多, 使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化则需加入强氧化剂。由铁至钴至镍, $\text{M}(\text{OH})_2$ 越来越不易被氧化的事实也符合同周期过渡元素氧化态稳定性变化的规律。

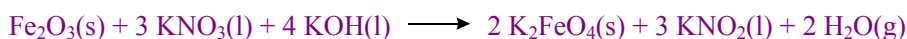


15.6.2 铁的氧化还原化学与高、低氧化态转化的介质条件

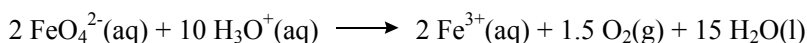
从 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对在电势表中所处的位置(接近中部)判断, 酸性溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别是中强还原剂和中强氧化剂。下面给出 Fe^{3+} 作为氧化剂的几个实例:



铁还能形成 $\text{Fe}(\text{VI})$ 氧化态, 例如将 Fe_2O_3 与 KOH 和 KNO_3 (氧化剂)共熔可以制得高铁酸钾:



K_2FeO_4 是个很强的氧化剂, 而且酸性介质中的氧化性比碱性介质中强得多。酸化含 FeO_4^{2-} 物种的碱性溶液时, $\text{Fe}(\text{VI})$ 迅速将自身键合的 O^{2-} 氧化:



前面, 我们介绍过过渡元素氧化态变化的两种总趋势:

- 1) 自左至右形成族氧化态的能力下降(或者说低氧化态稳定性增强);
- 2) 自上至下形成族氧化态的趋势增强(或者说族氧化态的氧化性减弱)。

讨论过铬、锰、铁、钴和镍的氧化还原行为之后, 不难归纳出另一条十分有用的规律。即, **酸性介质有利于高氧化态向低氧化态的转化, 而碱性介质则有利于相反方向的转化。**

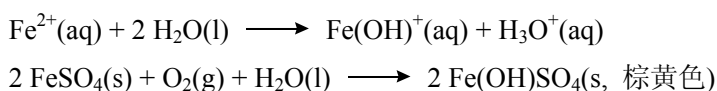
前一种情况的例子如, KMnO_4 在碱性、中性和酸性介质中的还原产物分别为 MnO_4^{2-} , MnO_2 和 Mn^{2+} 。后一种情况的例子如, 将 FeCr_2O_4 、 MnO_2 和 Fe_2O_3 转化为 Cr(VI) 、 Mn(VI) 和 Fe(VI) 物种都是在强碱性介质中完成的。

15.6.3 有代表性的盐

二价铁系元素的强酸盐如氯化物、硝酸盐、硫酸盐、高氯酸盐都易溶于水, 而弱酸盐如碳酸盐、草酸盐、硫化物、磷酸盐溶解度都很小。

1. 硫酸亚铁和摩尔盐 工业上随原料不同可用多种方法制备硫酸亚铁, 例如采用废铁屑与稀硫酸之间的反应。此外, 它是由钛铁矿制取钛白的副产品。

硫酸亚铁的七水合物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 俗称绿矾。绿矾易溶于水并水解使溶液显酸性, 在空气中放置时发生风化并缓慢氧化, 绿色晶体表面出现铁锈色斑点:



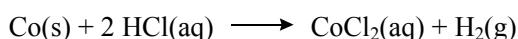
为防止水溶液中的 FeSO_4 被氧化, 首先需将溶液保持足够的酸度, 必要时再加入少量纯铁屑。组成为 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的复盐叫摩尔盐, 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 相比较, 摩尔盐对氧稳定得多, 容量分析中用于标定 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度。

硫酸亚铁在农业上用作杀虫剂、除草剂和农药(主治小麦黑穗病), 工业上用作鞣革剂、媒染剂和木材防腐剂, 医药上用作补血剂和局部收敛剂。硫酸亚铁用于制造蓝黑墨水是基于它与鞣酸反应的产物在空气中被氧化为黑色鞣酸铁。硫酸亚铁还是制备氧化铁颜料 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (红色)、 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ (黄色)和 Fe_3O_4 (黑色)的起始物。

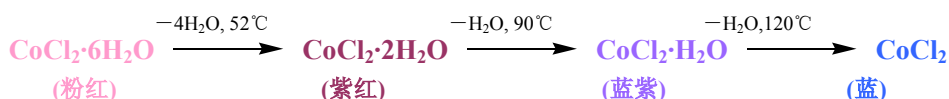
2. 氯化铁 三价铁系元素的盐中只有铁盐较重要。氯化铁可由废铁屑氯化法制备, 也是氯化法处理钛铁矿生产 TiCl_4 的副产物。水溶液中结晶出黄棕色 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合晶体, 无水氯化铁薄片状晶体则呈黑棕色。 FeCl_3 能溶于有机溶剂(如丙酮), 加热至 100°C 左右即开始明显挥发。蒸气状态以双聚物 Fe_2Cl_6 形式存在(类似于 Al_2Cl_6 那样的结构), 这些性质说明 $\text{Fe}-\text{Cl}$ 键具有较强的共价性。

FeCl_3 用作某些有机反应的催化剂, 还用作水处理剂(Fe^{3+} 水解产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附杂质一起沉淀)、染料工业中的氧化剂和媒染剂、制版工业中的刻蚀剂(Fe^{3+} 使 Cu 氧化)、医学上的止血剂(FeCl_3 可使蛋白质迅速凝聚)。

2. 氯化钴(II)和硝酸镍(II) 金属钴与盐酸反应可以制得氯化钴(II):

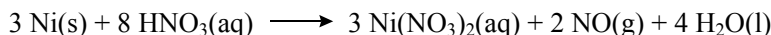


氯化钴用作制备其它钴化合物和电解制备金属钴的原料, 也用作油漆催干剂和陶瓷着色剂。含不同数目结晶水的氯化钴具有不同颜色:



这一性质被用于制作显隐墨水和变色硅胶。稀的 CoCl_2 水溶液涂在纸张上不显色，加热时脱水显蓝痕。含有 CoCl_2 的干燥硅胶显蓝色，吸收空气中的水分后则变成粉红色。硅胶颜色变化反映了环境的干湿程度。

金属镍板与 HNO_3 反应可以制得硝酸镍：



制得的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为易溶于水的碧绿色板状晶体，加热该水合晶体的最终产物为 Ni_2O_3 与 NiO 的黑色混合物。硝酸镍是制备其他镍盐和含镍催化剂的原料，并用于镀镍和陶瓷彩釉。

15.6.4 有代表性的配位化合物

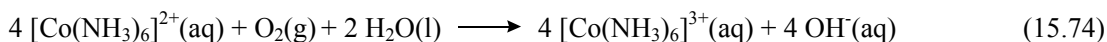
铁系三元素都是典型的配合物形成体，包括作为维尔纳配合物的形成体和金属有机配合物的形成体。本章最后一节将要介绍金属有机配合物，这里仅介绍几种有代表性的经典配合物。钴与铁的配合物在配合物理论和其他化学理论的发展中起了十分重要的作用。

1. 钴(II)和钴(III)的氨配合物 六氨合钴(III)氯化物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 发现于 1798 年，人们常将其看作最早发现的金属配合物。水溶液中析出的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 为橙黄色晶体。

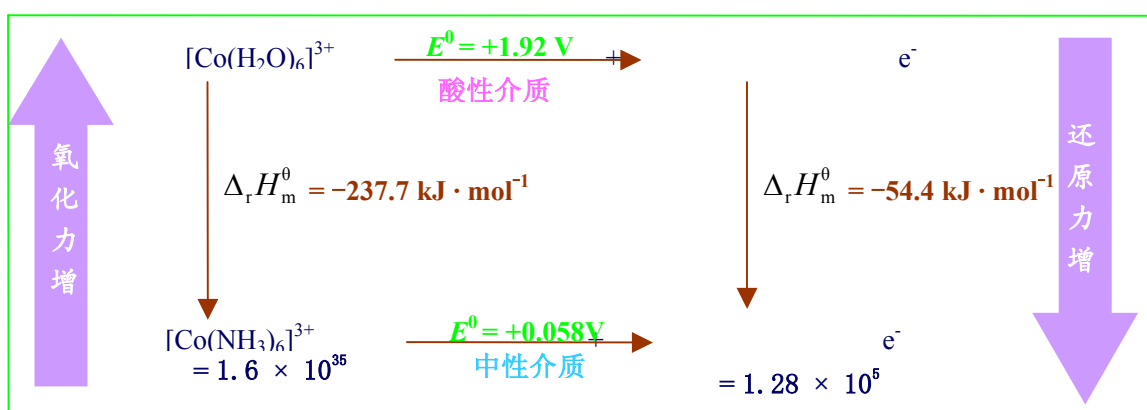
尽管水溶液中的 $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ 离子具有很强的氧化性，而络离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 却不那么容易被还原，稳定性相对高得多。这一事实可从两种不同配位环境下电对 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的标准电极电势得到说明。由表 6.1 可知，酸性介质中，电对 $\text{Co}^{3+}(\text{aq})/\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ 的 E^\ominus 值为 +1.82 V， $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ 是比 H_2O_2 、 Ce^{4+} 、 MnO_4^- 等更强的氧化剂。中性介质中，电对 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的 E^\ominus 值则低得多：



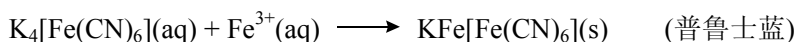
氧化型 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 氧化性的减弱意味着还原型 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 还原性的增强。事实上，空气中的 O_2 就能将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ：

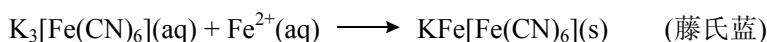


包括 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 离子和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子在内的几乎所有的 Co(III) 配合物都是低自旋配合物。

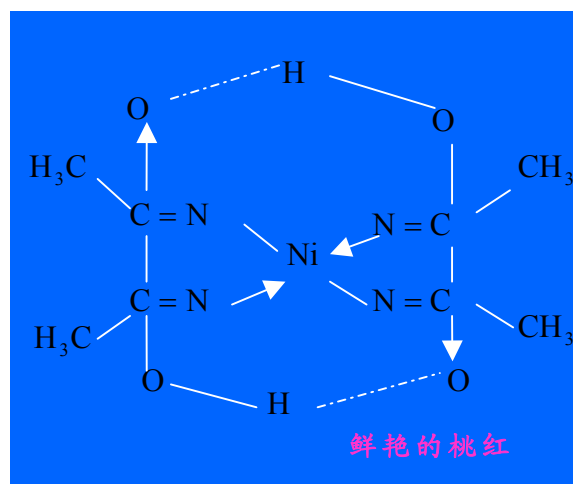
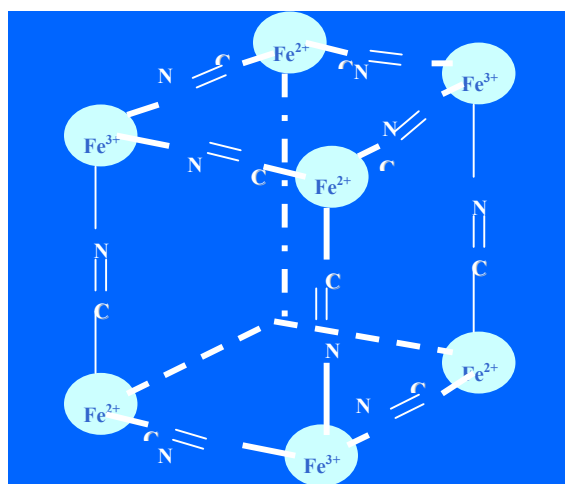


2. 黄血盐和赤血盐 黄血盐和赤血盐的组成分别为 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (黄色晶体) 和 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (红色晶体)。其中铁的氧化态分别为 +2 和 +3。中学化学介绍过它们被用来检验 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子：





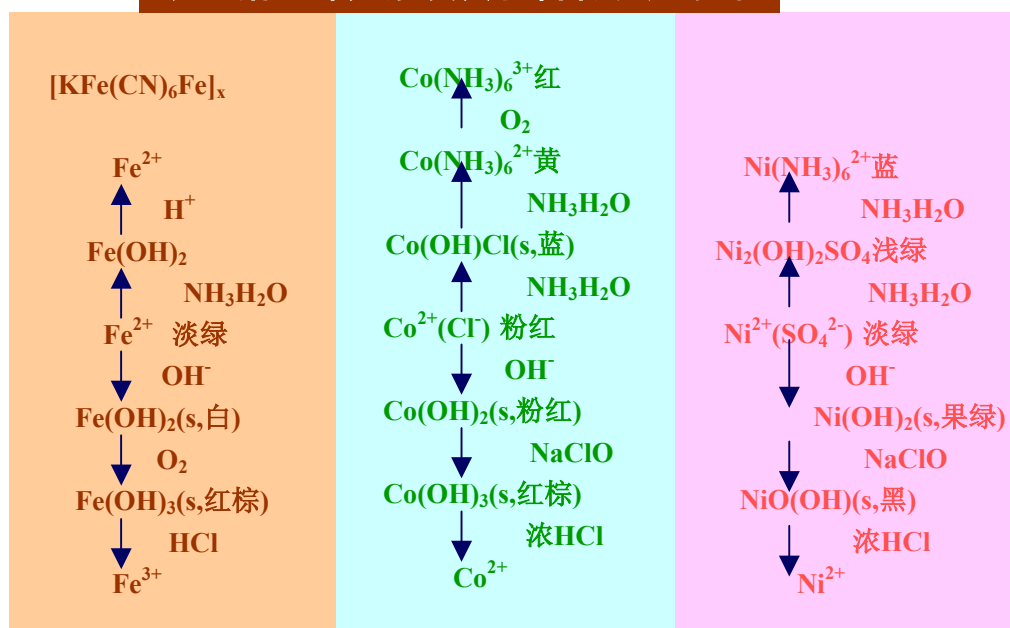
普鲁士蓝也许是最早记录的金属配合物，它先于 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为美术颜料制造家所发现，但当时却没有引起化学家的兴趣。化学家的关注使这个古老的化合物显示出它的学术研究价值。近代化学研究表明，普鲁士蓝和滕氏蓝不但具有相同的化学组成，而且具有相同的结构。图中的 Fe 原子分两类：低自旋 Fe 原子和高自旋 Fe 原子。两类 Fe 原子相间地排布在立方格子的顶角，CN⁻基团排布在棱边上。CN⁻的 C 原子配位于低自旋 Fe 原子，而 N 原子则配位于高自旋 Fe 原子。这里出现了一个化学上难得见到的“殊途同归”现象。



The structure of $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3. Ni(II)与丁二酮肟的配合物 在中性、低酸性或低碱性溶液中，丁二酮肟与 Ni^{2+} 形成鲜红色螯合物沉淀，应是检验 Ni^{2+} 的特征反应，因而丁二酮肟又叫镍试剂。

铁、钴、镍元素及其化合物反应小结



由拉蒂麦尔图不难看出：

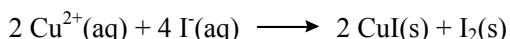
★ 水溶液中的 Cu(III)物种是很强的氧化剂，这样的标准电极电势值足以将 H₂O 氧化，而本身还原为 Cu(II)；

★ Cu(I)左方的 $E^\ominus(+0.159\text{ V})$ 低于右方 $E^\ominus(+0.520\text{ V})$ ，因而 Cu(I)物种在水溶液中不稳定，歧化产物为 Cu(II)物种和 Cu(0)；

★ Cu(I)的某些配位物种如 [Cu(NH₃)₂]⁺ 在水溶液中是稳定的(左方 E^\ominus 高于右方 E^\ominus)。

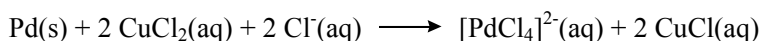
简言之，一般情况下水溶液中只有 Cu(II)物种是稳定的，而 Cu(I)物种仅在固态或水溶液的某些配离子中稳定。掌握住这些特征以及两种常见氧化态之间的转化关系，对学习铜的化学将十分有用。

酸性溶液中 Cu(II)的氧化能力并不强，但却存在一些有用的氧化反应。例如，Cu²⁺离子可将 I⁻ 离子氧化为 I₂，本身则转化为 CuI 白色沉淀：

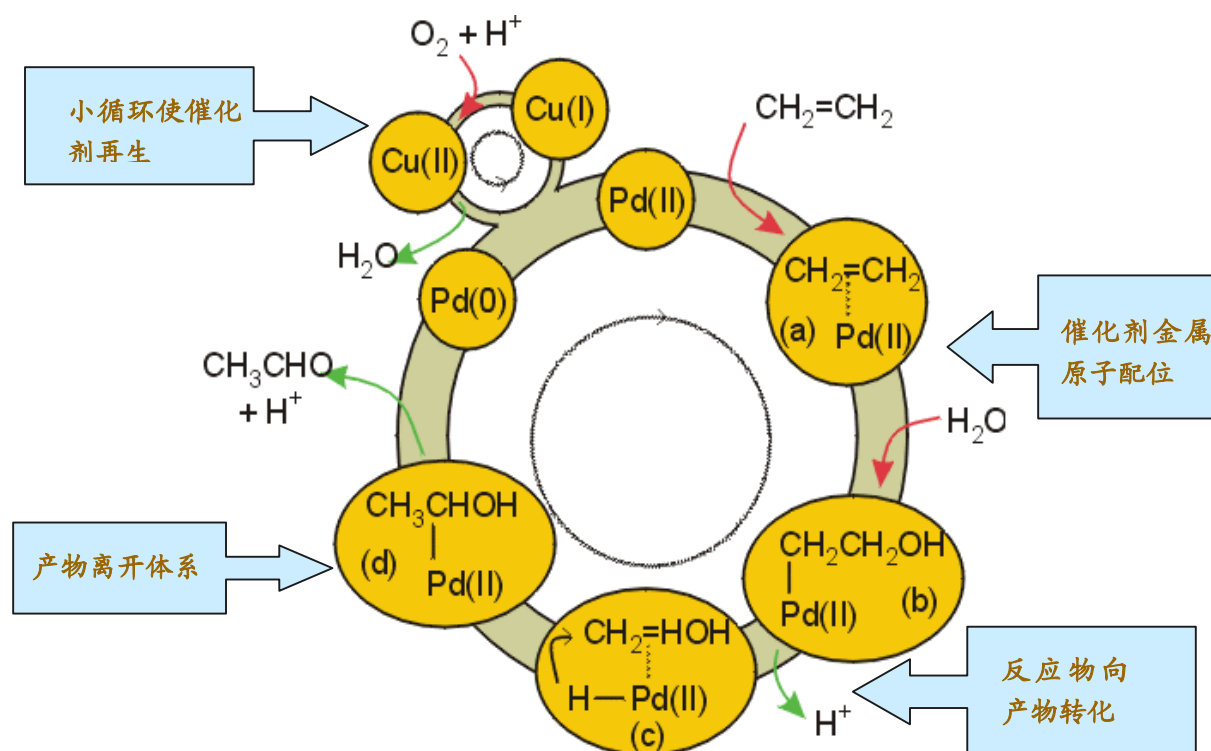


该反应能够定量进行而且反应速率快，滴定分析中用于测定铜。

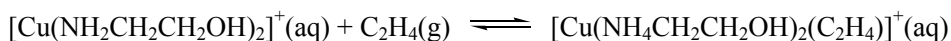
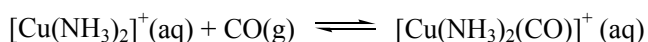
Cu²⁺离子可将金属 Pd 氧化为 Pd²⁺：



[PdCl₄]²⁻是由乙烯生产乙醛的均相催化剂，催化过程中本身转化为金属钯。上述氧化反应使 Pd 可返回体系循环使用。



许多 Cu(I)配合物溶液具有吸收 CO 和烯烃的能力，例如：



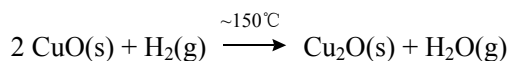
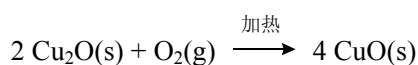
两个反应都是可逆的，受热时逆向进行放出 CO 和 C₂H₄。小型氮肥厂利用前一反应吸收原料气中残存的少量 CO，后一反应用于从石油气中分离出乙烯。

15.7.3 几种常见化合物

1. 氧化物 铜有两种重要的氧化物，即氧化铜 CuO (黑色)和氧化亚铜 Cu_2O (红色)。自然界存在着这两种氧化物，根据颜色分别叫作黑铜矿和赤铜矿。铜的含氧酸盐加热分解通常得到 CuO ，例如：

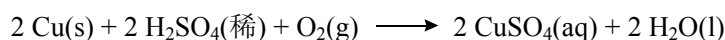
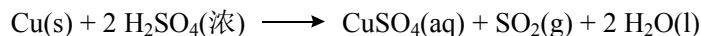


Cu_2O 在适当加热的条件下与 O_2 反应生成 CuO ，后者在温度不太高的条件下($\sim 150^\circ\text{C}$)可被 H_2 还原为 Cu_2O ：

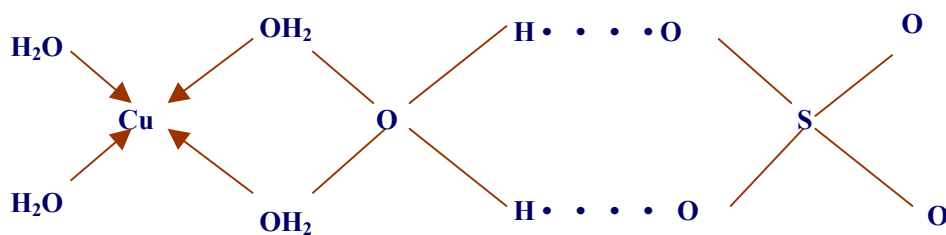


通过适当的装置(如 Cu_2O 柱)，利用前一反应可以除去氮气中的微量氧，后一反应则用于 Cu_2O 的再生。柱料的失活程度和重新活化程度可由颜色的变化来判断。

2. 硫酸铜 硫酸铜的五水合物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是最重要的铜盐，俗名胆矾。可用热浓硫酸或空气充足条件下热稀 H_2SO_4 与金属铜的反应制备：



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为蓝色晶体，其中的 5 个 H_2O 分子的化学环境不尽相同：



这种简化的平面结构式表明，四个 H_2O 分子与 Cu^{2+} 以配位键结合，第 5 个 H_2O 分子以氢键与二个配位 H_2O 分子和 SO_4^{2-} 结合。

硫酸铜是制备其他铜化合物和电解铜的重要原料，加在贮水池中可抑制藻类生长，同石灰乳混合而得的“波尔多液”可以消灭果树害虫。

15.8 贵金属元素的不活泼性和催化性能

第 8 族至第 11 族的 8 个 4d 和 5d 金属被称为贵金属 (noble metals)。由于 Ru, Os, Rh, Ir, Pd 在自然界往往共生

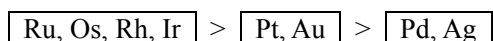
	7	8	9	10	11	12	Al
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

于以 Pt 为主要成分的矿物中，所以除银和金之外的其余 6 个元素叫铂系金属(platinum metals)。

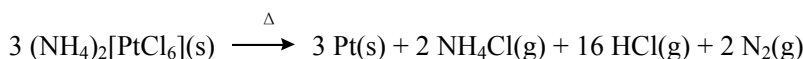
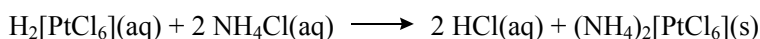
1. 金属的不活泼性

★ 作为不活泼性的重要标志之一，几乎所有贵金属都能以单质形式存在于自然界，通过物理方法“淘金”迄今仍是从金矿获取金的重要方法。贵金属元素主要分散存在于铜、镍、锌等硫化物矿中，不活泼性也决定了从这类矿物进行提取的方法。电解精炼铜或镍的过程中，作为阳极的粗铜、粗镍等比较活泼金属从极板溶解进入电解液，而后又在阴极极板上沉积出来，贵金属则因难以被氧化而留在阳极形成的阳极泥(anode mud)中。

★ 多数贵金属在常温下对空气(包括 O₂，水蒸气和 CO₂)稳定，只有钨粉缓慢氧化生成挥发性 OsO₄。贵金属的抗酸能力特强，所有 8 个元素都不溶于单一的非氧化性无机酸，最活泼的 Pd 和 Ag 也只能溶于强氧化性的硝酸中。溶解 Au 和 Pt 需要用王水，Ru、Os、Rh 和 Ir 甚至不溶于王水中。抗酸能力的顺序是：

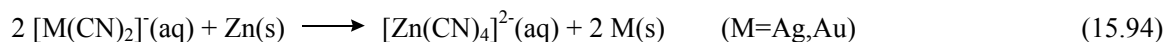
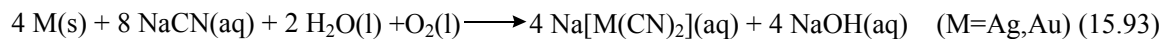


氯铂酸 H₂[PtCl₆]是 Pt 溶于王水的产物，它形成通式为 M₂[PtCl₆]的盐(M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺)。这些盐中除钠盐外都难溶于水，将铵盐加热分解可得海绵铂，海绵铂经熔炼得坚实的铂块。



★ 与强抗酸能力形成对照，抗碱能力则要差得多。有氧化剂存在时，与强碱共熔可使所有铂系金属变成可溶性化合物。需要特别提醒的是，**熔融苛性碱、过氧化钠等对铂有严重腐蚀作用，使用铂制反应器皿时应该遵守专门制定的操作规则。**

★ 银与金的提取方法基于金属对碱的相对不稳定性和配位试剂的协助。即，在 NaCN 溶液中使单质氧化形成 Ag(I)和 Au(I)配合物，然后用锌还原得产物：



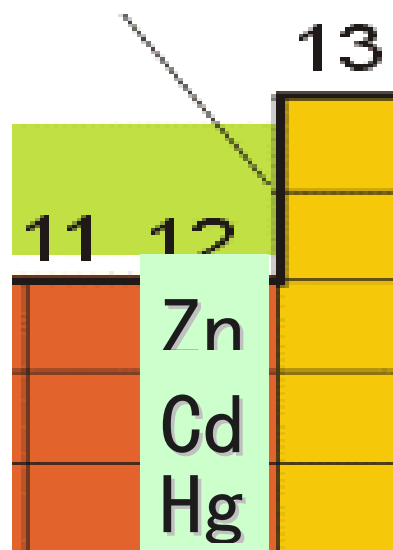
★ 贵金属中的金、银、铂是理想的饰品材料，除高度的稳定性外，还得助于漂亮的光泽和优良的延展性。图 15.5 左部 4 个金属硬而脆，难以承受机械加工，它们的延展性比右边 4 个金属差得多：



2. 铂系金属的催化性能 许多均相和非均相催化体系使用铂系金属催化剂，正是催化领域的应用状况决定着单一铂系金属的价格。

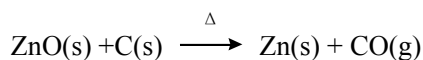
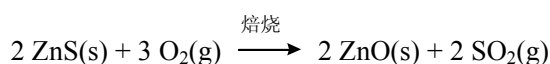
15.9 锌、镉、汞

作为 d 区最右部并与 p 区元素交界的一个族，第 12 族元素的某些性质更像 p 区元素而不像其他各族过渡元素。后过渡金属突出的抗氧化性在这里突然消失， Zn^{2+}/Zn 电对的标准电极电势低至 -0.76 V 。Zn, Cd, Hg 的升华焓比其他各族过渡金属低得多，甚至比同周期的碱土金属还要低。这些现象被归因于金属原子之间结合力比较弱。多种证据表明，较弱的金属-金属键是由于 d 轨道不参与成键(或参与成键能力弱)引起的。本族最重的元素汞是人类发现最早的金属之一，第一个发现的超导体是金属汞，第一个发现的金属-金属键是 Hg_2^{2+} 中的 $\text{Hg}-\text{Hg}$ 键。



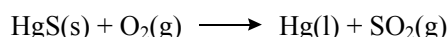
15.9.1 单质的工业提取方法

锌和汞的主要矿物分别是闪锌矿(ZnS)和辰砂(HgS)，镉在自然界丰度很低，而且总是与锌共生在一起。工业上通过焙烧锌的精矿(ZnS 含量 40%~60%)得到 ZnO ，后者用碳高温还原得到金属锌：



这种所谓的“火法”炼锌正在逐渐被“湿法”所代替，后一类方法是将焙烧产物 ZnO 溶于硫酸，然后电解 ZnSO_4 的水溶液。

汞的元素符号(Hg)来自拉丁文 Hydrargyrum 的缩写，意为“liquid silver”。天然辰砂曾用作朱红色颜料，后来由于汞的毒性被淘汰。辰砂在空气中加热可制得金属汞：



15.9.2 重要化合物

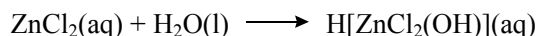
由 Latimer 图可以看出：

- 锌族元素不如碱金属活泼
- Zn、Cd、Hg 的活泼性依次减弱
- 与铜族相比，其活泼性依次为 $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{H} > \text{Cu} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Au}$
- 最重要的一点是 $\text{Hg}(\text{I})$ 氧化态在水溶液中不发生歧化

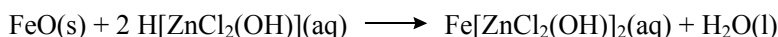


Hg_2^{2+} 的稳定性使它成为被发现的第一例金属-金属键，而 Zn_2^{2+} 和 Cd_2^{2+} 在水溶液中则很不稳定。 $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ 固态化合物已制得， Zn_2^{2+} 却只在金属锌与熔融反应系统的光谱上被检出。

1. 氯化锌 氯化锌是重要的可溶性 Zn(II)盐，是固体盐中溶解度最大的(110℃时每 100g 水中溶解 333g ZnCl_2)。 ZnCl_2 在浓溶液中以络合酸的形式存在：

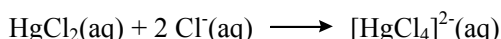


该络合酸酸性强得足以溶解金属氧化物。例如：



该性质被用于金属焊接中消除表面氧化物。焊接过程中水分蒸发后，熔物覆盖金属表面使之不再继续被氧化。 ZnCl_2 具有很强的吸水性，在有机合成中用作脱水剂。浸过 ZnCl_2 溶液的木材(如铁道枕木)不易腐烂。

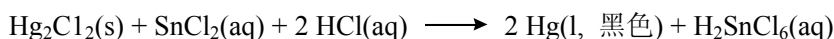
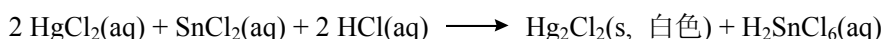
2. 氯化汞(升汞)和氯化亚汞(甘汞) 升汞 HgCl_2 有剧毒，因易升华而得名。升汞在水中溶解度不大，过量 Cl^- 存在时形成 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 络离子：



HgCl_2 的水溶液中加入氨水形成白色氨基氯化汞沉淀：

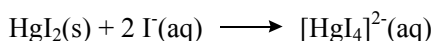
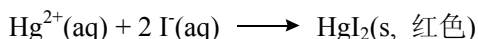


SnCl_2 在酸性溶液中可将 HgCl_2 还原为 Hg_2Cl_2 ，甘汞不溶于水且无毒。 SnCl_2 过量时， Hg_2Cl_2 进一步被还原为金属汞使沉淀变为黑色。

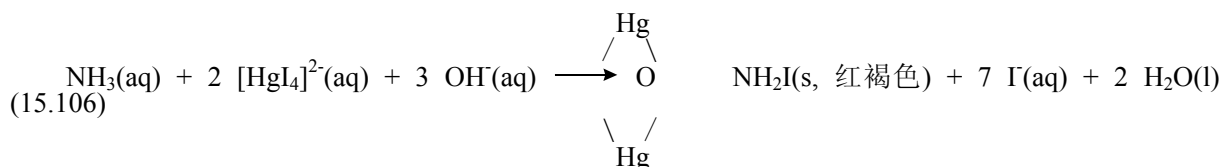


这两个反应用于定性检验 Hg^{2+} 离子。

3. 碘化汞 含有 Hg^{2+} 离子的水溶液中加入 I^- 离子时，先生成红色 HgI_2 沉淀，过量 I^- 离子导致 HgI_2 溶解生成无色 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 络离子：



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 的 KOH 溶液称为“奈斯勒试剂”，与 NH_3 反应生成红褐色沉淀，可用于检出微量 NH_4^+ 离子：



4. 锌、镉、汞的硫化物 Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} 的水溶液中通入 H_2S 时生成相应的硫化物沉淀 ZnS (白色)， CdS (黄色)和 HgS (黑色)。 ZnS 是荧光粉材料，也用作白色颜料。另一种含 ZnS 的优质白色颜料叫锌钡白(立德粉)，它是 ZnS 与 BaSO_4 共沉淀形成的混合晶体 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ 。 CdS 颜料又称镉黄。

15.10 过渡元素的金属羰基化合物

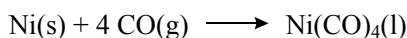
金属有机化合物(organometallic compound)通常是指含有金属-碳键的化合物。 CO 通过其 C 原子与金属原子键合而形成的化合物叫金属羰基化合物(metal carbonyls)，组成最简单的一类金属羰基化合物中只含金属原子和羰基配位体，人们将其叫作二元金属羰基化合物或全羰基化合物。电中性二元金属羰基化合物的通式为 $\text{M}_x(\text{CO})_y$ ，下面给出的实例是第 4 周期第 5 至第 10 族过渡元素形成的：



15.10.1 制备方法和性质简介

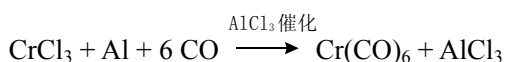
制备二元金属羰基化合物通常采用两种途径:

★ **直接合成法** 直接合成法是指适当的温度和压力条件下以金属粉末与 CO 直接反应的方法。例如合成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的反应:



铁系元素的另外两个化合物 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 都可用直接合成法制备, 而 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 则是唯一能在接近常温常压条件下合成的金属羰基化合物。

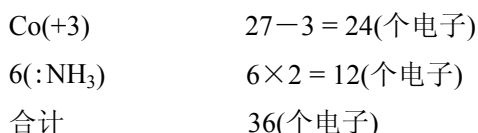
★ **还原羰基化法** 由于目的产物中金属原子为低氧化态, 人们自然会联想到 CO 存在条件下, 用盐类还原的方法制备金属羰基化合物。事实上, 三条途径中以还原羰基化反应适用范围最广。例如以 Al 为还原剂, 在 C_6H_6 溶液中还原 CrCl_3 制备 $\text{Cr}(\text{CO})_6$:



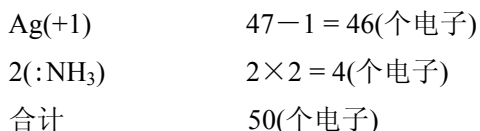
$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 室温常压下为液体, 其他常见羰基化合物为固体。所有单核羰基化合物(和不少双核和多核化合物)具有挥发性, 其固体产物可用升华法提纯。羰基化合物均有毒, 操作时要避免吸入体内或接触皮肤。所有单核和许多多核羰基化合物能溶于烃类溶剂。大多数单核羰基化合物为无色或浅色, 多核羰基化合物的颜色似乎是随金属原子数目的增加而加深。例如, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为浅黄色、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 为金黄色, 而 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 则为深绿色化合物。

15.10.2 18-电子规则

1927年, 牛津大学教授西奇威克(Sidgwick N V)提出一条判断稳定配合物组成的规则: **配合物的中心金属倾向于与足够的配位体结合, 以使自身周围的电子数等于同周期稀有气体元素的电子数。**他将中心金属的电子数与配位体提供的给予电子数的总和叫有效原子序数, 并将该规则叫作**有效原子序数规则**(effective atomic number rule, 或 EAN Rule)。有效原子序数规则又可表述为: 中心金属的有效原子序数各等于 36, 54 和 86(分别为 Kr, Xe 和 Rn 的原子序数)的配合物是稳定配合物。例如稳定的络离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 Co 的有效原子序数为 36:



该规则用于经典配合物时出现不少例外。例如, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是个非常稳定的络离子, 而 Ag 的有效原子序数为 50:



与经典配合物不同, 金属有机化合物的例外少得多。在上面给出的序列中, 除 $\text{V}(\text{CO})_6$ 外, 中心金属的有效原子序数均为 36。化合物 $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 和 $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$ 中各有一个金属-金属键, 代表金属-金属键的那一对成键电子算在相关的两个金属原子上:



合计 36(个电子)

化学家们往往只计算中心金属的价电子数，即(n-1)d, ns 和 np 轨道中的电子数。这样以来， $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的计算结果为：

Mn(0)价电子	7(个电子)
5(:CO)	10(个电子)
Mn—Mn 键中另一个 Mn 提供	1(个电子)
价层合计	18(个电子)

不难发现，凡服从有效原子序数规则的配合物，不论中心金属处于哪一周，其价层电子总数均为 18。因而 EAN 规则又可表述为：**中心金属价层满足 18 电子组态的配合物是稳定配合物**。这种表述方式简称为 **18 电子规则(18-electron rule)**。

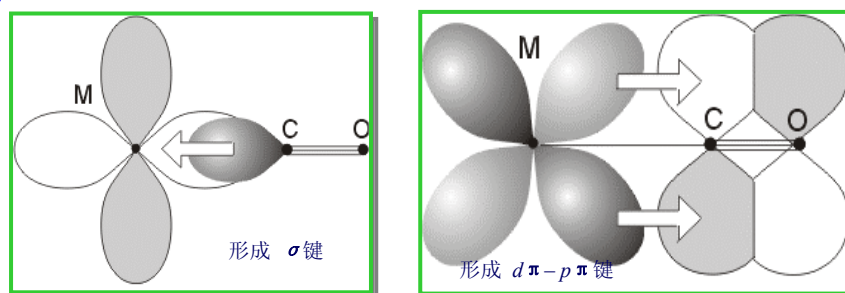
18 电子规则可用来判断化合物的稳定性，迄今仍是指导合成金属有机化学家研究工作的基本规则之一。例如人们能够预言：要制备像 $\text{Ni}(\text{CO})_5$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4^+$ 那样的化合物，若不是完全不可能，至少也是十分困难的。根据 18 电子规则，前者容易失去一个 CO，后者容易发生还原反应(接受一个电子)。这里自然会联想到“八隅律”概念，它能够解释稳定的碳氢化合物中最简单的分子为什么不是 CH_5 ， CH_3 或其他物种，而是 CH_4 。锰和钴最简单的电中性二元金属羰基化合物都是双核配合物，可以认为，它们是由不稳定的 17 电子自由基“ $\cdot\text{Mn}(\text{CO})$ ”和“ $\cdot\text{Co}(\text{CO})_4$ ”分别通过自身聚合达到 18 电子组态形成的。这一事实与两个“ $\cdot\text{CH}_3$ ”自由基通过自身聚合满足 8 电子组态形成乙烷(CH_3-CH_3)的情况相类似。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 也是个 17 电子自由基，不难想像容易还原为 $\text{V}(\text{CO})_6^-$ 阴离子，后者是个稳定的 18 电子配合物。

15.10.3 几何结构

金属羰基化合物分子几何构型的某些重要特征如下：

- ★ 羰基以其碳原子与金属原子配位。
- ★ 单核配合物采取配位体之间排斥力最小的分子结构。四配位、五配位和六配位分子的几何构型分别为四面体、三角双锥体和八面体。
- ★ 双核配合物中包含一个 M—M 键，其中有些还含有桥羰基。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 中两个 Mn 原子都可看作八面体配位，只不过八面体的一个顶点不是由羰基而是由 $\text{Mn}(\text{CO})_5$ 所占据。
- ★ 羰基配位体可以与 1 个或 2 个金属原子键合。与 1 个金属原子键合的羰基叫端羰基配位体，与 2 个金属原子键合的羰基叫桥羰基配位体。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 分子中有 2 个桥羰基配位体；除此之外，上述结构图中的其余 CO 配体都是端羰基配位体。

15.10.4 成键作用



金属羰基化合物的特殊稳定性有赖于这种协同成键作用

零氧化态金属原子不是一种典型的电子对接受体, CO 分子中的 C 原子也不是典型的电子对给予体, 经典价键理论无法圆满解释金属原子与羰基原子之间的强成键作用。化学家当今用分子轨道理论做解释, 这里通过图进行定性描述。为了便于讨论, 我们将成键作用人为地分成两个过程:

★ **过程(a):** 羰基原子的孤对电子投入金属原子价层空轨道形成 σ 键, CO 和金属原子的作用分别相当于路易斯碱和路易斯酸;

★ **过程(b):** 金属原子充满的 d 轨道电子投入 CO 的 p π 反键空轨道, 形成 d π -p π 键。这一过程使 M-C 键具有重键性质的同时, 也使配体分子中 C-O 键的键级减小。与过程(a)相比, CO 和金属原子扮演的角色颠倒了过来: 零氧化态金属原子是碱, 配位 CO 分子是酸。CO 这样的配位体叫 π 酸配位体, 因为它以其 π 轨道接受来自金属原子的电子。高氧化态金属原子(电子密度低)难以起到路易斯碱的作用, 经典配位体(如 NH_3 , X^- 等)亦非 π 酸配位体。这里触及过渡元素金属有机化合物与经典配合物之间的一个重要差别: **大体上可将金属有机化合物看作由低氧化态过渡元素与 π 酸配位体形成的配合物。**

★ **(a)、(b)两种过程的协同效应。**过程(a)中 $\text{OC} \rightarrow \text{M}$ 的 σ 给予作用提高了 M 上的电子密度, 有利于 M 作为路易斯碱向 CO 的 d $\pi \rightarrow \text{p} \pi$ 反馈; 过程(b)中 d $\pi \rightarrow \text{p} \pi$ 反馈又导致 CO 上的电子密度增加, 结果又有利于配位体对 M 的电子给予过程。两种过程循环往复, 使 M-C 键的实际强度大于(a)和(b)两种过程的简单加合。**金属羰基化合物的特殊稳定性有赖于这种协同成键作用。**

根据反馈成键和协同效应的概念可以作出某些预言。例如, M-CO 键长应当比 M-C 单键键长短; 配位羰基中 C-O 键的键级应比自由 CO 分子中相应化学键的键级低(即 CO 被活化)。实验证据有力地支持这些推断。

end

