

第9章 非过渡金属元素

✿ 9.1 碱金属和碱土金属

✿ 9.2 铝分族金属

✿ 9.3 锆分族金属

✿ 9.4 铋分族金属

✿ 9.5 铜族金属

✿ 9.6 锌族金属

9.1 碱金属和碱土金属

s-Block Elements

★ 9.1.1 碱金属和碱土金属的基本性质

★ 9.1.2 碱金属和碱土金属的单质

★ 9.1.3 碱金属和碱土金属化合物

9.1.1 碱金属和碱土金属元素的基本性质

碱金属

碱土金属

增强
金属性、
还原性

减小
电离能、
电负性

原子
半径
增大

Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

IA / IIA
 ns^1 ns^2

原子半径减小

电离能、电负性增大
金属性、还原性减弱

1. 碱金属的主要特征:

易失去最外层电子、形成 M^+ 离子

易形成离子化合物

2. 碱土金属性质的变化规律:

与碱金属比，碱土金属原子间金属键增强，**硬度增大，熔点高，金属活泼性降低**

活泼性次于碱金属；

氧化态： $+2$

3. Li/Be 性质的特殊性

- (1) **Li**: 单质熔/沸点高(453 K, 高于其他碱金属), 硬度大; 与氧仅生成**Li₂O**; $\varphi^{\ominus}_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ 为 -3.045 V, 但**Li**与水反应不如Na剧烈; **Li⁺**的水合能非常大, 易形成水合物;
- (2) **Be** (p₂₈₇), 原子/离子半径特别小、电负性相对较大, 形成共价键的倾向明显; **Be²⁺**易形成配合物, 易水解, 毒性高
- (3) **LiOH / Be(OH)₂**: 溶解度小
- (4) 形成共价化合物的倾向明显, 大多溶解度较小, 稳定性差: **BeCl₂, LiCl, Li₂CO₃**

9.1.2 碱金属和碱土金属的单质

1. 在自然界中存在形式和冶炼

Group 1

Li	Na	K	Rb	Cs
1.30	4.36	4.23	1.85	0.20

Group 2

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
0.30	4.45	4.71	2.65	2.58

第IA和第IIA族元素在地壳中的丰度：以化合物形式存在地球上，Na, K, Mg, Ca广泛存在；Li, Rb, Cs & Be: 稀有元素

常见矿石

锂辉石: $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

Li

Be

钠长石: $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

Na

Mg

钾长石: $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

K

Ca

光卤石:

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sr

明矾石:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Ba

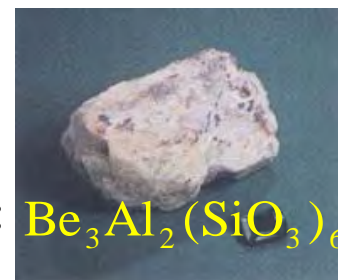


方解石



碳酸锶矿

绿柱石: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$



菱镁矿: MgCO_3



石膏: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

大理石: CaCO_3

萤石: CaF_2

天青石: SrSO_4

重晶石: BaSO_4



单质的制备 (p 285)

- Na (Li): 用熔融电解MCl制备
- K/Mg/Ca/Cs等: 热还原法(焦炭/碳化物)
- K/Rb/Cs等: 活泼金属置换法, 用Na/Ca/Mg/Ba还原 MCl。
- Na/K/Rb/Cs等: 用亚铁氰化物、氰化物或叠氮化物热分解制备。

2. 单质的物理性质



(1) 碱金属密度小、硬度小、熔点低、导电性强，是典型的轻金属

碱土金属的密度、熔点和沸点较碱金属为高；

(2) 锂是固体单质中最轻的，密度约为水的一半，保存在石蜡中



碱金属 硬度小

应用：

铷/铯原子钟是目前最准确的计时仪器。1967年正式规定用铯原子钟所定的秒为新的国际时间单位

Rb/Cs受光照激发电子，可作光电元件材料
——光电效应

Mg /Li / Na / K等是生命必须元素；

碳酸锂，用于治疗狂躁型抑郁症

锂电池： 锂资源的主要应用，如锂金属电池和锂离子电池等，是一类由锂金属或锂合金为负极材料、使用非水电解质溶液的电池。

http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_battery

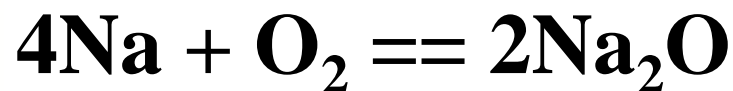


锂电池
公交车-
阿联酋

3. 单质的化学性质：

(1) 活泼金属，易与 O_2 、S、卤素等非金属单质反应，以离子化合物为主 (**Be/Li例外**)

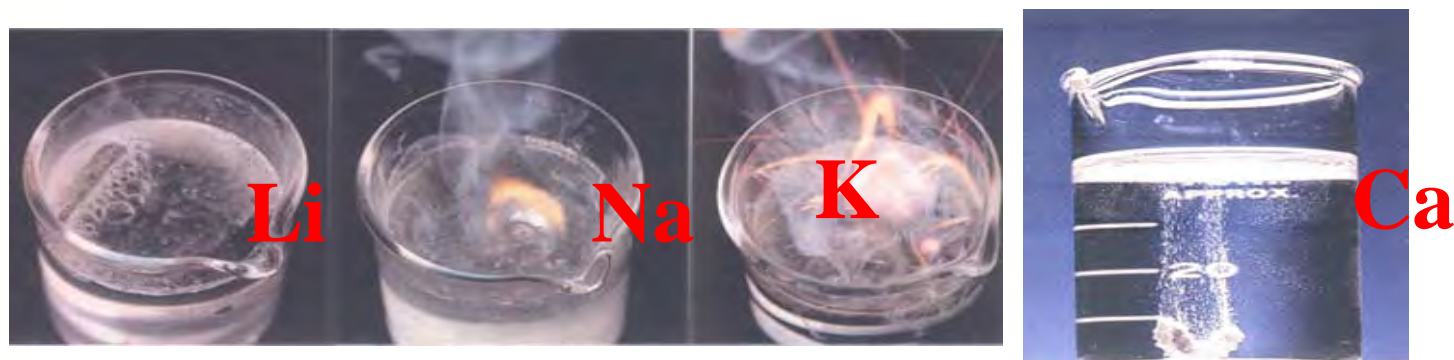
碱金属与空气反应，从Li—Cs剧烈程度依次增强。 $4Li + O_2 == 2Li_2O$ (Li_3N)



碱土金属活泼性略差，在空气中加热才显著反应生成氧化物/氮化物

(2) 与水作用放出氢气

碱土金属与水反应不如碱金属剧烈。



Na常用于有机溶剂的除水和干燥

(3) 与酸作用

(4) 高温下还原某些氧化物(如 SiO_2)或氯化物(如 TiCl_4)，得到单质(Si / Ti)

(5) 某些碱或碱土金属(Na 、 Ca 、 Sr 、 Ba 等)

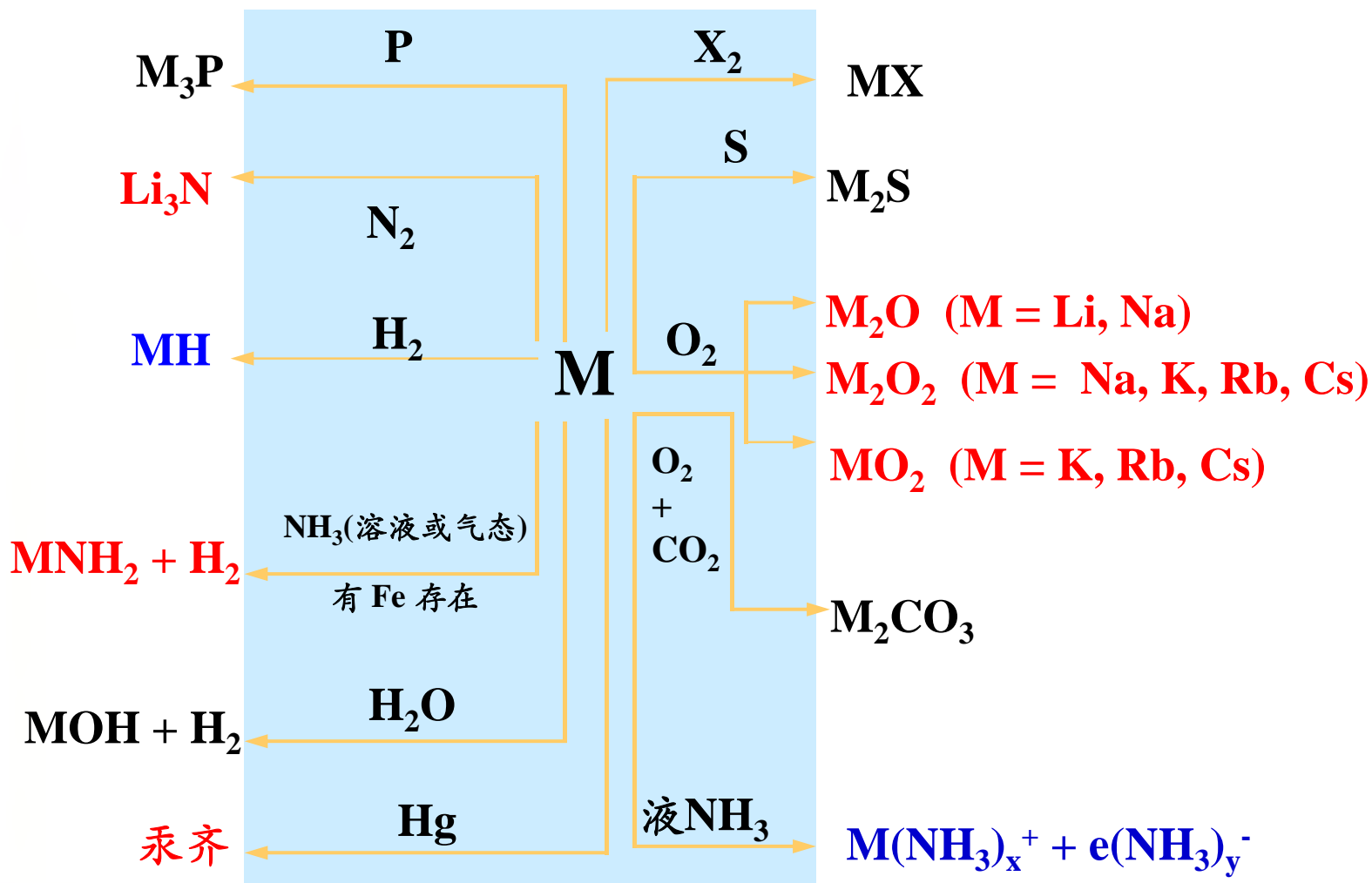
溶于液氨中，稀溶液呈浅蓝色；随浓度增大，溶液颜色加深；当其浓度超过 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 变为青铜色 原因：氨化电子



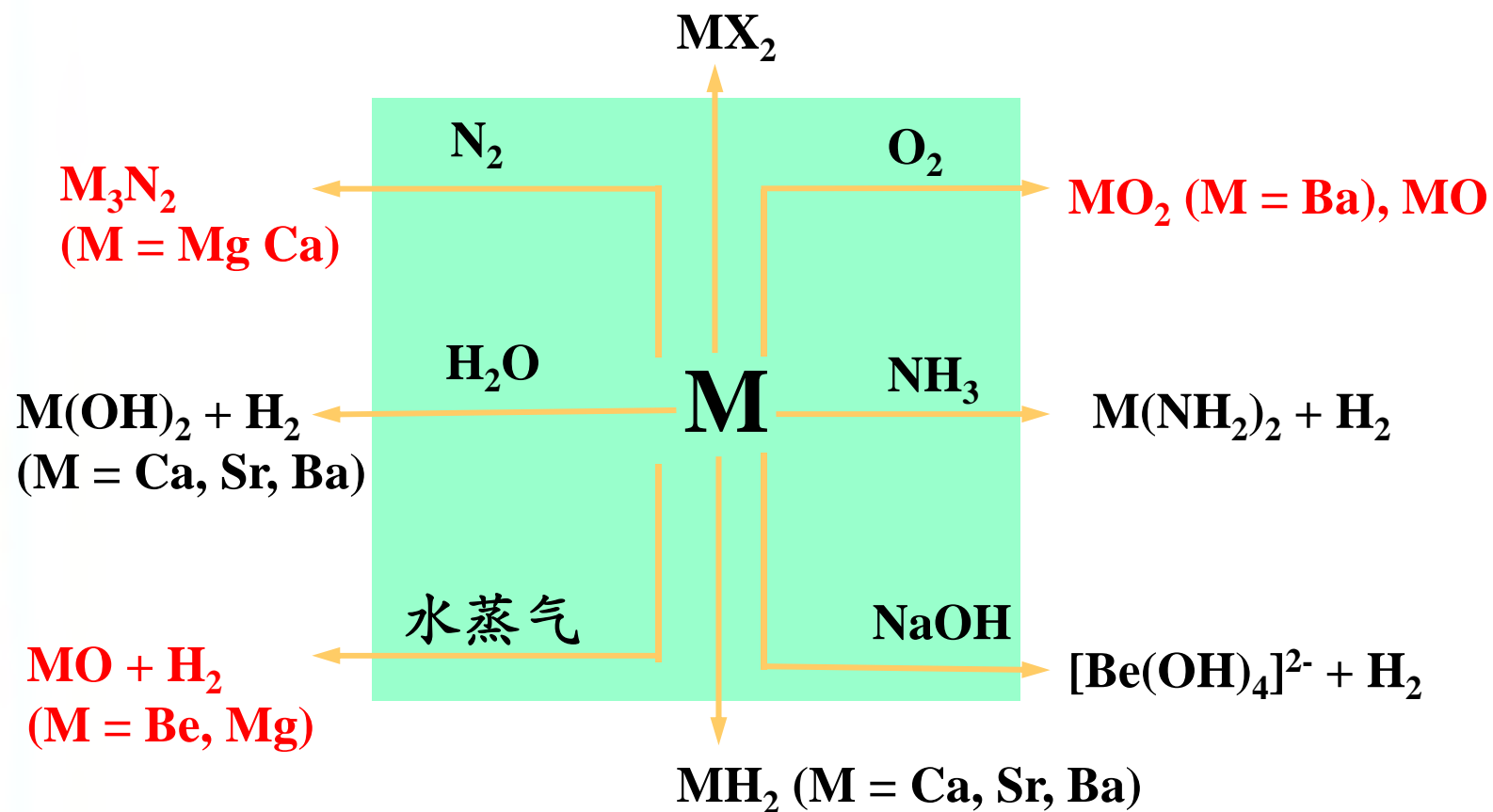
碱金属在液氨中的溶解度 (-35°C)

碱金属元素 M	Li	Na	K	Rb	Cs
溶解度/ (mol · L ⁻¹)	15.7	10.8	11.8	12.5	13.0

碱金属单质的典型反应



碱土金属单质的典型反应



9.1.3 碱金属和碱土金属化合物

1. 氧化物

种类多样性

普通氧化物

Li_2O 、 MO
($\text{M} = \text{碱土金属}$)

过氧化物

Na_2O_2 、
 K_2O_2 、
 BaO_2

超氧化物

MO_2 ($\text{M} = \text{K},$
 Rb, Cs)

臭氧化物

MO_3 ($\text{M} = \text{K},$
 Rb, Cs)

体积较大的过氧阴离子、超氧阴离子和臭
氧阴离子更易被较大的金属阳离子所稳定

氧化物的物理性质：

颜色：从 Li_2O (白) 到 Cs_2O (橙红色)逐渐加深

$\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$: 白色；

K_2O : 淡黄色； Rb_2O : 亮黄色

MO (M=碱土金属): 白色固体

超氧化物：有颜色和顺磁性 (O_2^- 有成单电子)

KO_2 : 橙黄色； RbO_2 : 深棕色

CsO_2 : 深黄色

https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_superoxide

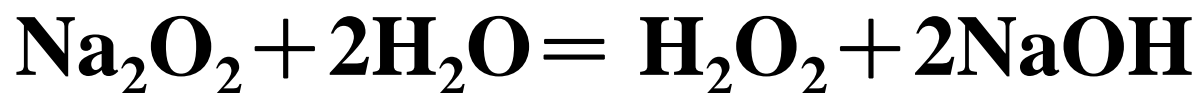
氧化物的化学性质：

i. 溶于水形成 $M(OH)_n$ ：**BeO/MgO**难溶于水

ii. 碱性氧化物：与酸/酸性氧化物反应

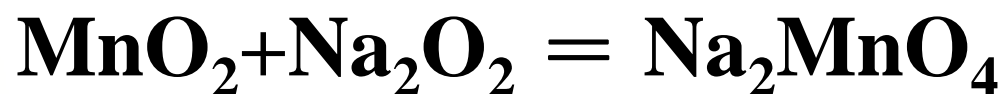
iii. O_2^{2-} 、 O_2^- 和 O_3^- 有氧化性

Na₂O₂：氧化剂、漂白剂和氧气发生剂

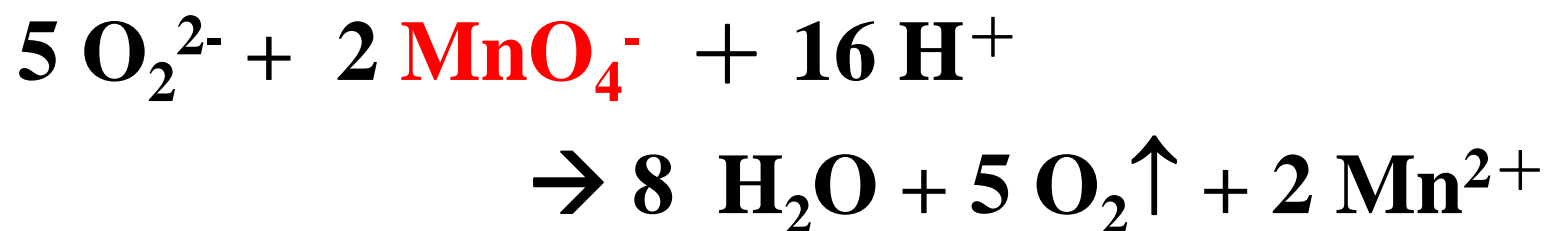


Na₂O₂的化学性质(续)

熔融一下难溶的金属氧化物



过氧化物遇到强氧化剂时表现出强还原性



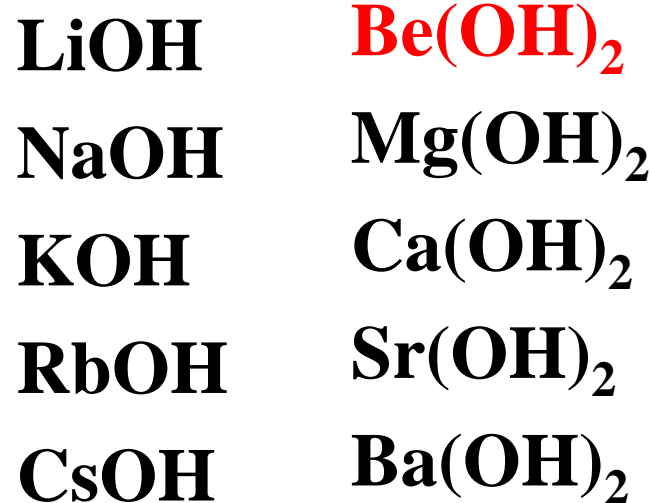
2. 氢氧化物



Mg/Be除外

氢氧化物性质变化规律：

$M(OH)_2$ ：溶解性小
吸水潮解，强碱性



← 碱性增强、溶解性增大

Be(OH)₂: 两性, 可溶于酸和碱



NaOH: 强碱性, 与两性金属(Zn/Al)、Si / B等与NaOH反应释放氢气; 与酸/酸性氧化物反应生成盐

极强腐蚀性: 与SiO₂反应, 腐蚀玻璃

NaOH精制: 饱和溶液法除去Na₂CO₃

3. 盐类

1) 常见盐类：卤化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫化物等

主要特征：

(i) 颜色：离子外层为 8 电子稳定结构，电子不容易跃迁，离子无色，大多数盐无色

(ii) 焰色反应：鉴别 IA/IIA 离子 (见第 7 章 p₂₁₀)

(iii) 溶解性：大多易溶于水 (见第 7 章, p₂₀₉)

(iv) 易形成水合物和复盐 (见第 7 章, p₂₁₀)

(v) 热稳定性较好 (见第 7 章, p₂₀₉)

(vi) K^+/Na^+ 性质差别

2) 溶解性:

(a) 碱金属盐类通常易溶于水, 只有少数碱金属盐难溶, 如Li盐、大阴离子盐

Li⁺盐: 强酸盐易溶(如LiNO₃和LiCl), 弱酸盐溶解性差(LiF、Li₂CO₃和Li₃PO₄等)

其他难溶盐: 由碱金属离子和大阴离子(如ClO₄⁻)组成; 且碱金属离子越大, 难溶盐的数目也越多

一些难溶的碱金属盐：

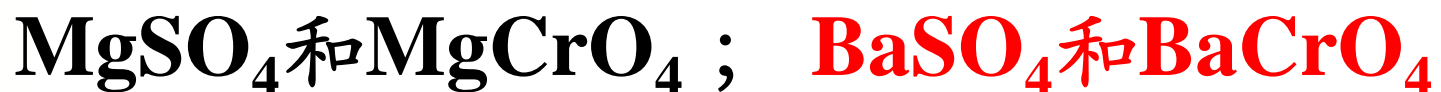
六羟基锑酸钠	$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	白色
高氯酸钾	KClO_4	白色
酒石酸氢钾	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	白色
六氯合铂酸钾	$\text{K}_4[\text{PtCl}_6]$	淡黄色
四苯硼酸钾	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	白色
六亚硝酸合钴(III)酸钠钾	$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	亮黄色：鉴定 K^+

(b) 碱土金属盐的溶解性:

(i) 与一价阴离子(如硝酸根、氯酸根、高氯酸根、酸式碳酸盐、磷酸二氢盐、卤化物, 除氟离子外)形成的盐易溶

(ii) 与高价阴离子(如碳酸盐、磷酸根、草酸根等)形成的盐较难溶

(iii) 在硫酸盐/铬酸盐中, 阳离子半径小的盐易溶, 阳离子半径大的盐难溶



3) 盐类带结晶水的能力:

规律: 离子越小, 带电荷越多, 作用于水分子的电场越强, 其盐越容易带结晶水;

Li⁺ → Cs⁺: 结晶水数目减少;

几乎所有的**锂盐**是水合的;

钠盐约有75%为水合物;

钾盐有25%为水合物;

铷盐和铯盐仅有少数是水合盐

酸根对盐水合能力的影响：

强酸盐的水合能力弱，弱酸盐水合能力强，盐结晶水多。

碱金属卤化物(MX)大多数无水，在硝酸盐中，锂易形成水合物。

如 $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

硫酸盐中只有 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

碳酸盐中除 Li_2CO_3 不带结晶水外, 其余均含有一定数目的结晶水。

其结晶水分子数分别为:



1, 7, 10	1, 5	1, 5	3, 5
----------	------	------	------

碱土金属盐：容易形成结晶水合物；



其无水盐容易吸湿潮解

无水 CaCl_2 ：很好的干燥剂，干燥速度快，
但不可用于干燥氨和乙醇；

无水 MgSO_4 / Na_2SO_4 ：优良的干燥剂

4) 钠盐和钾盐的性质差异：非常相似

a. 溶解度：钠盐 > 相应的钾盐。

溶解性特殊的钠盐： NaHCO_3 和 NaCl

b. 吸湿性：钠盐 > 相应的钾盐。

常用标准试剂多为钾盐，如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

在配制炸药时用 KNO_3 或 KClO_3

c. 结晶水数目：钠盐 > 钾盐，如

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等

d. 钠盐的价格较便宜，一般用钠的化合物。

5) 重要的盐简介

(1) 卤化物:

NaCl: 重要化工原料(**NaOH/Cl₂/Na₂CO₃**等)

BeX₂: 缺电子性, 共价化合物

无水**CaCl₂**: 常用的干燥剂

BaCl₂: 鉴定**SO₄²⁻**

CaF₂(萤石): 制取**HF / F₂**等

(2) 碳酸盐:

Na_2CO_3 (苏打、纯碱): 水溶液呈碱性

侯德榜制碱法



Li_2CO_3 : 用于治疗狂躁型抑郁症

(3) 硫酸盐:

无水 Na_2SO_4 (元明粉): 常用干燥剂

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝): 相变储热材料

熔融时储存能量、冷却结晶释放能量;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏): 模型、水泥改性;

BaSO_4 (重晶石): 作为白色涂料(锌钡白或立德粉)、钡餐、制备其他钡盐



$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (泻盐)

4 配合物

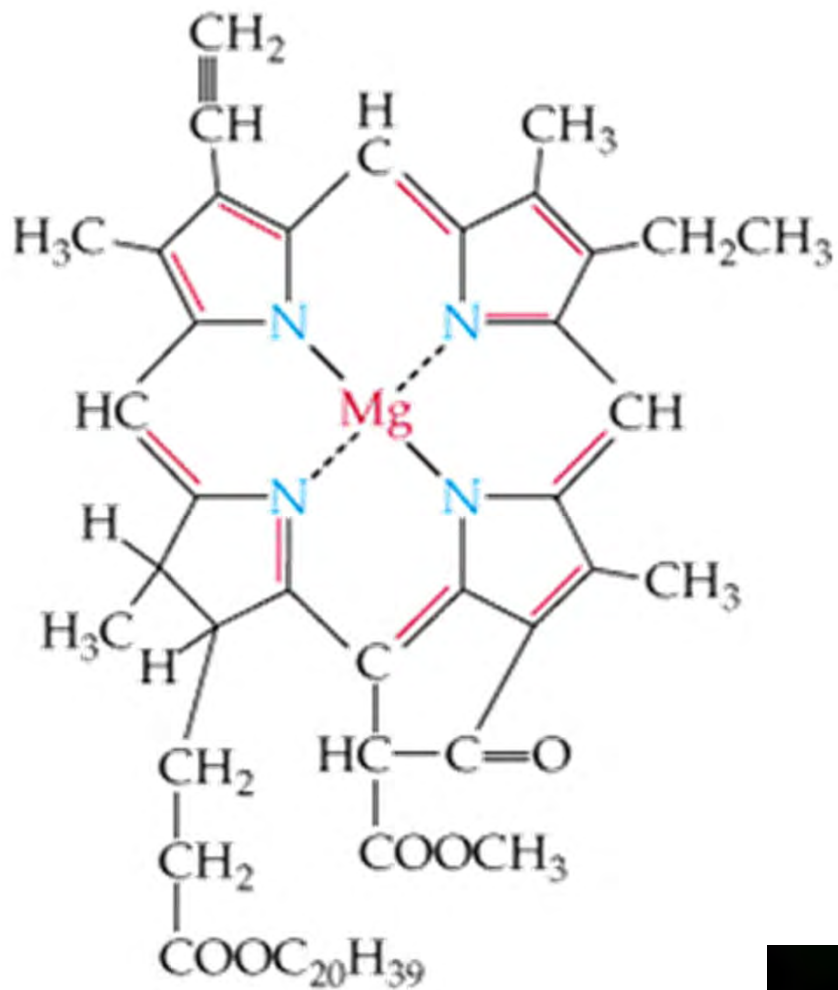
(1) 碱金属离子接受电子对的能力较差，难形成普通配合物，形成一些螯合物；

(2) 铍离子的电荷密度较高，易形成配合物，如 $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 、 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ 和 $[\text{BeF}_3]^-$ 等

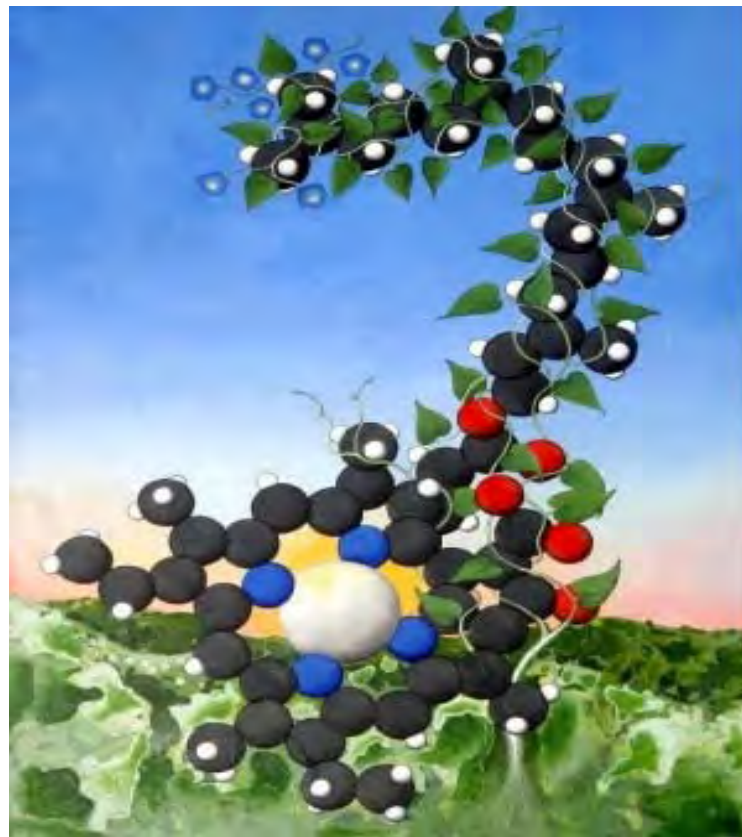
Ca^{2+} / Mg^{2+} ：EDTA/焦磷酸盐或多聚磷酸盐形成稳定的螯合物，降低水的硬度

Mg^{2+} ：如叶绿素中的镁卟啉

Sr/Ba 的配合物：报道较少



镁卟啉的结构



9.2-9.4 P区金属概述

H																		He																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne													He					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	114	116	118																					
s block		d block										p block																							
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																			
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																			
		f block																																	

						He												
						B	C	N	O	F	Ne							
						Al	Si	P	S	Cl	Ar							
						Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
						In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
						Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
						114			116			118						
						p block												

在周期表中的位置
p区 IIIA ~ VIA族

p区金属概述

包括Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Po (放射性)等元素。

(i) 价电子构型： $ns^2 np^{1\sim 4}$ ，外层电子数多，与s区金属差异大。

(ii) 有效核电荷增多，电负性增大，金属性较弱：Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb等单质、氧化物及氢氧化物表现一定的两性

Tl, Pb 和 Bi: 金属性较强

(iii) 成键特征

- ◆ 内层电子不参与成键；常见2种氧化态，如 +3, +1; +4, +2 +5, +3 (失去ns/np或np电子, 相差2)
- ◆ 明显的共价性 高氧化态化合物多显共价性(如 AlCl_3 , SnCl_4)，低氧化态化合物中离子性较强；
- ◆ 大多数p区离子易发生水解，如 BiCl_3 , SbCl_3 和 AlCl_3 等。

p区元素的常见氧化态

低氧化态趋于稳定

Al	+3	IVA		VA
Ga	+1,+3	Ge	+2,+4	
In	+1,+3	Sn	+2,+4	Sb +3,+5
Tl	+1,+3	Pb	+2,+4	Bi +3,+5



6s²惰性电子对效应

红色为稳定氧化态

9.2.1 铝分族金属的基本性质



铝分族金属：**Al, Ga, In, Tl**，银白色，延展性好。价电子构型为 ns^2np^1 ，缺电子原子，失去外层电子形成阳离子；部分化合物显共价性，从铝到铊，共价性减弱，离子性增强。

9.2.2 铝分族单质

1. 存在和冶炼

铝：亲氧元素。在地球含量仅低于O/Si，主要以硅铝酸盐存在于矿物岩石中(如长石、高岭土、云母、铝土矿、冰晶石等)

Ga/In/Tl：以硫化物存在于铅锌矿中，或氧化物等形成存在于铝矾土矿。



铝矾土矿



红铈矿

从铝矾土矿获得金属铝 (p 292):

碱溶铝矾土矿

↓ 过滤

通 CO_2 至滤液析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$

↓ 煅烧

纯三氧化二铝
 Al_2O_3

冰晶石
 Na_3AlF_6

石墨阳极

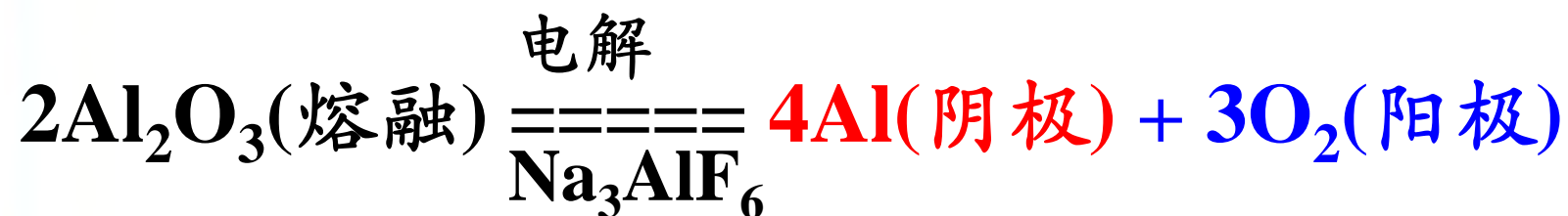
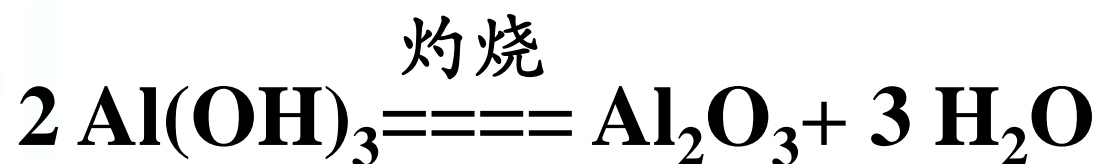
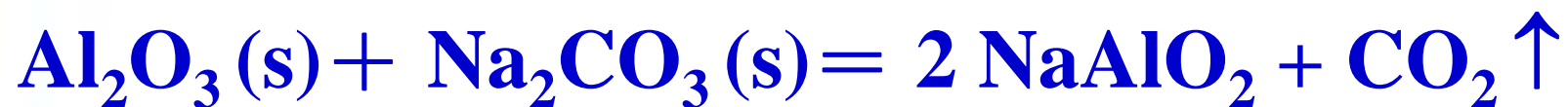
铁槽
(阴极)

熔融金属铝

电解混合
熔液

金属铝

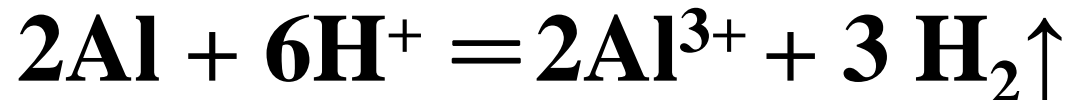
相关化学反应式:



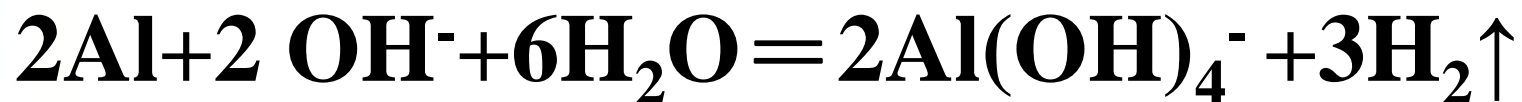
2. 铝单质的化学性质

(1) 两性

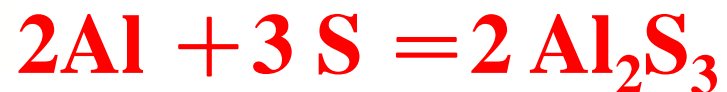
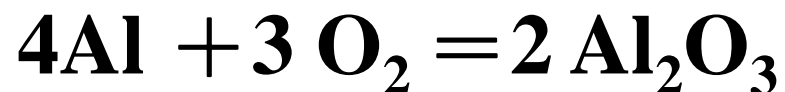
铝易溶于稀酸，置换氢；在冷的浓硫酸及浓HNO₃中钝化



溶于强碱，生成铝酸盐(或偏铝酸盐)



(2) Al容易与非金属单质(如O₂、X₂等)反应



铝的亲氧性：接触空气后，表面立即形成一层致密氧化膜；破坏氧化膜后，活性增强。

铝还能夺取化合物中的氧且大量放热

—— 铝热反应

(3) 与水反应:



用汞盐处理铝表面(形成Al-Hg齐),
在空气中迅速长出铝毛(Al_2O_3), 放
在水中会剧烈反应放出氢气。

9.2.3 铝分族化合物

1. 氧化物/氢氧化物

Al_2O_3 : 难溶于水的白色粉末, 熔点很高 (2273 K, 难熔)、硬度很大; 两性氧化物, 可与酸/碱反应

多种变体, α -、 β -和 γ - Al_2O_3

刚玉: α - Al_2O_3 , 掺杂后显现不同颜色。

氧化铝晶体因含有杂质而呈现鲜明颜色



红宝石(Cr^{3+}) 蓝宝石($\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$) 黄玉/黄晶(Fe^{3+})

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
六方密堆积，熔点高，硬度大，难溶于水、酸和碱。用作高硬度材料、研磨及耐火材料。	具有离子传导能力，用于蓄电池中	颗粒小，表面积大，稳定性比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稍差，可溶于酸和碱，良好的吸附能力和催化活性——活性氧化铝

铝盐(Al^{3+})和铝酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

铝盐溶液因 Al^{3+} 水解呈酸性:



铝酸盐水解使溶液呈弱碱性:



通入 CO_2 促进 Al^{3+} 水解得到氢氧化铝沉淀。
工业上通过该反应从铝土矿制取 $\text{Al}(\text{OH})_3$
和 Al_2O_3 。

氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$:

两性

与酸生成铝盐(Al^{3+})

与碱生成铝酸盐 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

不溶于氨

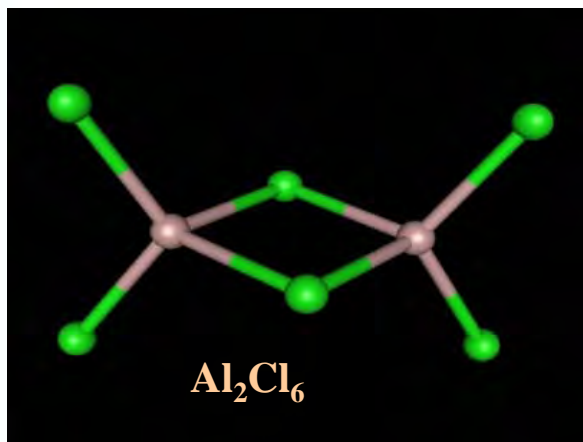
2. 卤化物



离子键

共价键

熔点低，易挥发，易溶于有机溶剂



三氯化铝通常以二聚体
(Al_2Cl_6)形式存在。

Al: sp^3 杂化，四面体结构

氯桥($\text{Al}-\text{Cl}-\text{Al}$)键连接

AlCl_3 的性质：

- (1) 气态/非极性溶剂中，二聚体
- (2) 发生强烈水解
- (3) 缺电子，路易斯酸，易与路易斯碱形成配离子，如 $[\text{AlCl}_4]^-$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$



AlCl_3 在有机化学中**Friedel—Crafts**烷基化反应中用作催化剂。

https://en.wikipedia.org/wiki/Friedel%E2%80%93Crafts_reaction

http://chem.xmu.edu.cn/teach/yjhx/onr/Friedel_Crafts1.htm

比较 Al_2Cl_6 与 B_2H_6 的结构异同

相同点：中心原子 sp^3 杂化，二聚体

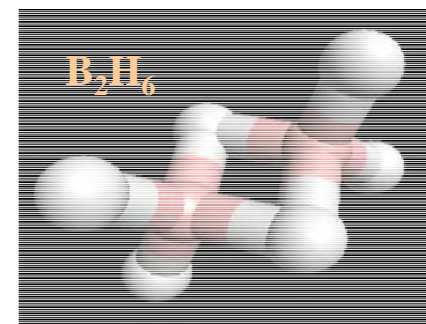
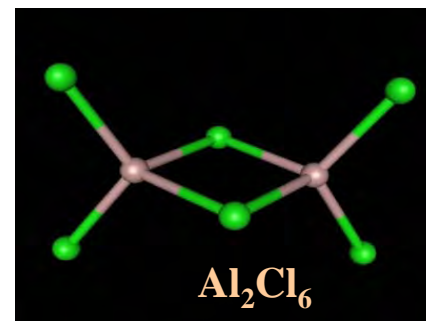
不同点： B_2H_6 中硼氢硼桥键为 $3\text{c} - 2\text{e}$ 键

Al_2Cl_6 中氯桥键为 $3\text{c} - 4\text{e}$ 键

原因：B/Al半径不同、

H/Cl电子层结构不同

$\text{AlF}_3 \sim \text{BF}_3$ ：结构差异明显。



3. 其他重要的盐

碱式氯化铝：介于 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之间形成的一系列水解产物聚合而成的高分子化合物 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ (多羟基多核配合物)：极强的吸附性能，作为**高效的净水剂**

硫酸铝和明矾：**泡沫灭火器**中的常用试剂

http://en.wikipedia.org/wiki/Fire_extinguisher



明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ：净水剂。

9.3 锗分族金属 (Ge/Sn/Pb)

★ 9.3.1 锗分族金属的基本性质

★ 9.3.2 锗分族单质

★ 9.3.3 锗分族化合物

9.3.1 锗分族金属的基本性质

锗分族金属包括 Ge、Sn和Pb

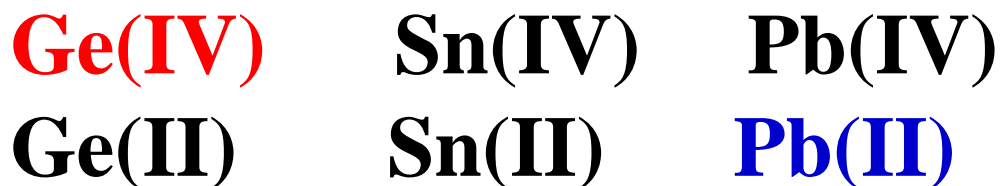
价电子构型： ns^2np^2 。

锗分族金属活泼性偏弱，从Ge到Pb逐渐增强。

常见氧化态：**+IV 和 +II** (ns^2np^2)

Ge/Sn：共价化合物为主，从**Ge到Pb**，
低价趋于稳定；**Pb²⁺**：离子化合物

氧化性增强，稳定性减弱



还原性增强，稳定性减弱

9.3.2 锗分族单质

1 存在与冶炼



锗石



硫银锗矿

锗常以硫化物伴生；
锡以氧化物如锡石
 SnO_2 存在；
铅：存在多样



锡石



方铅矿

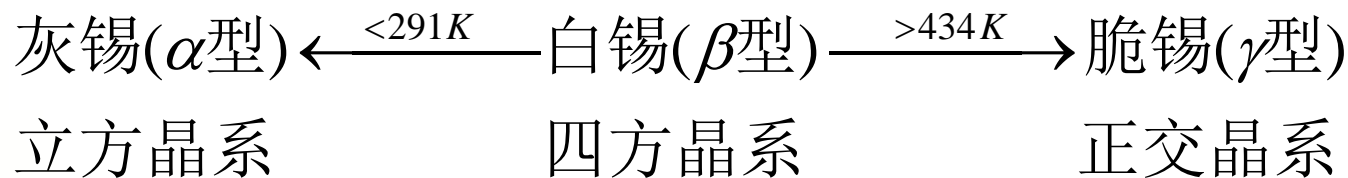


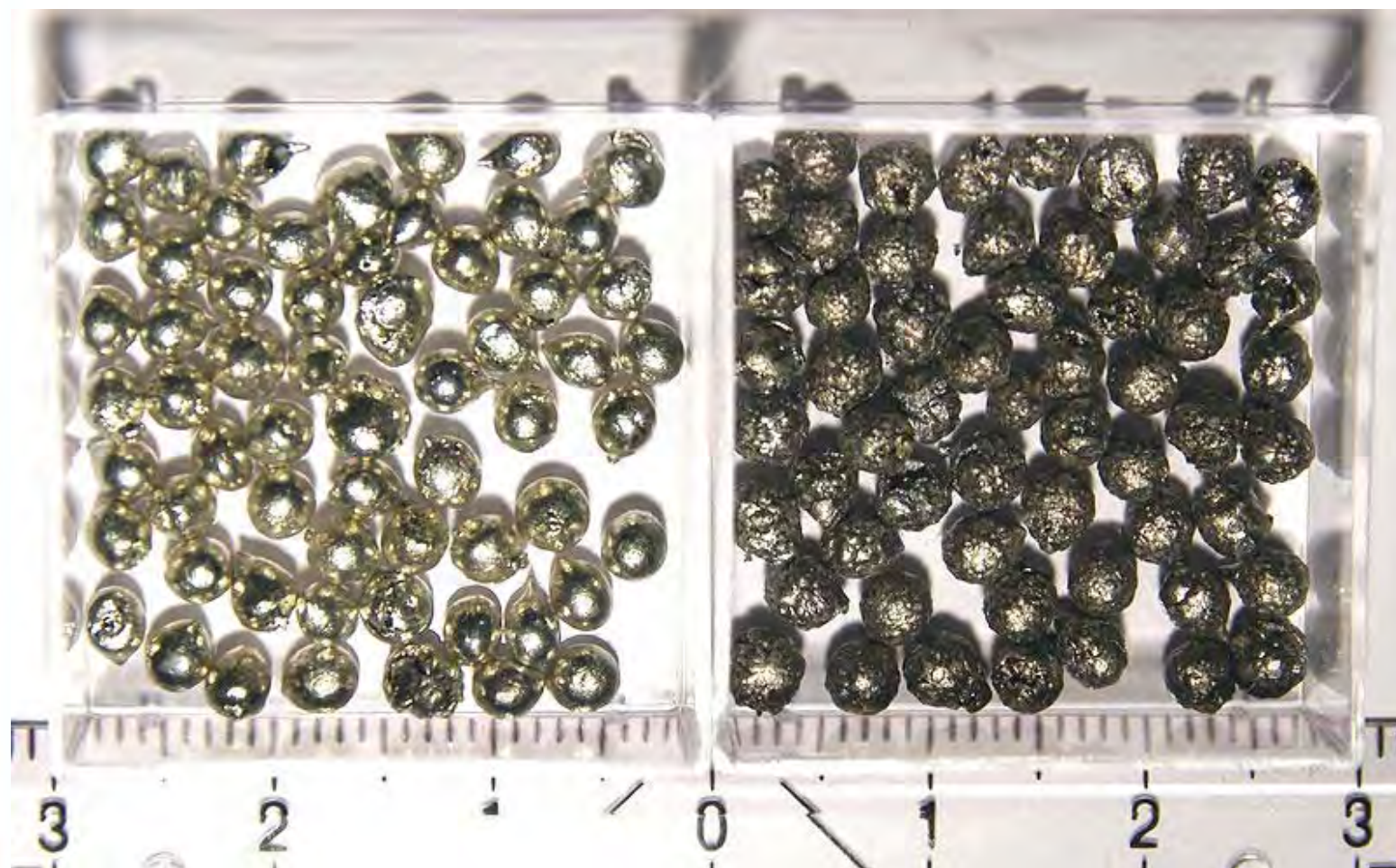
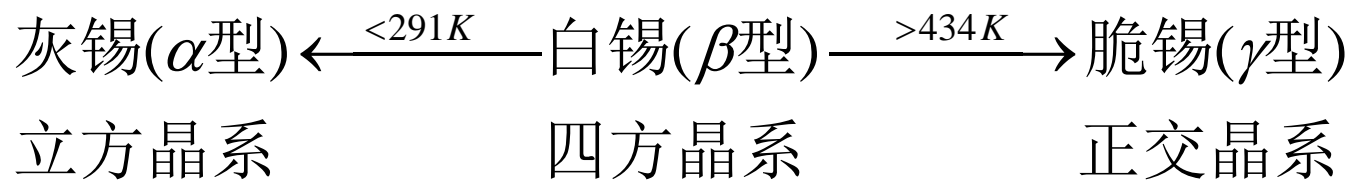
白铅矿

2. 单质的物理性质



- 锗为银白色的脆性金属、重要的半导体材料；晶态锗具有类似金刚石结构；
- 铅为暗灰色，重（密度 11.35 g/cm^3 ）而软；
- 锡有三种同素异形体



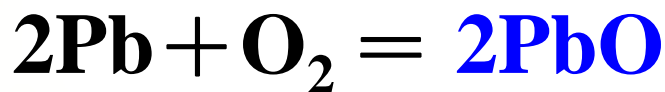


3. 单质的化学性质

属于中等活泼金属，有一定的化学惰性。

(1)与氧反应：铅在空气中被氧化，表面生成氧化铅或碱式碳酸铅；通常条件下，空气中的氧与锗和锡不反应

在高温下它们能与氧反应生成氧化物。



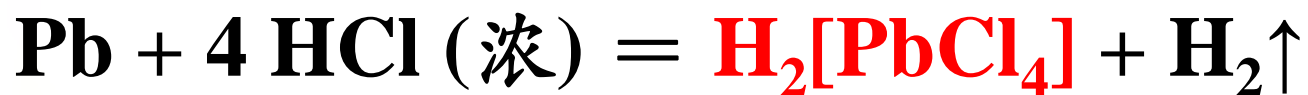
(2) 与酸的反应

Ge 不与非氧化性酸 (如**HCl**) 作用;

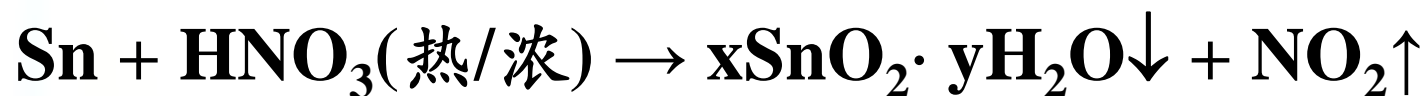
Sn 与非氧化性浓酸反应生成 **Sn(II)** 化合物;

Ge和**Sn**与氧化性酸反应生成+4价化合物;

Pb与酸反应产生**Pb(II)**，但由于**Pb(II)**盐(如**PbCl₂**, **PbSO₄**)溶解性较差，反应趋于停止；形成配合物(**[PbCl₄]²⁻**)或酸式盐(**Pb(HSO₄)₂**)后，**Pb**在酸中的溶解速度加快。

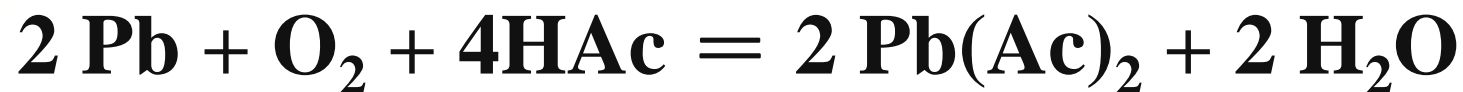


Ge、Sn、Pb与HNO₃反应:



有氧存在时，Pb与非氧化性的弱酸(如HAc)作用生成可溶性盐；

醋酸铅[Pb(Ac)₂]易溶于水，在水中不发生电离(弱电解质)

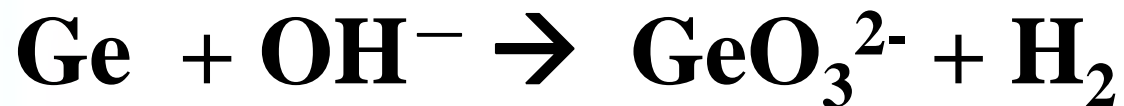


醋酸铅 ([https://en.wikipedia.org/wiki/Lead\(II\)_acetate](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead(II)_acetate)):

应用：用醋酸从含铅矿石中浸取铅



(4) 与强碱的反应



亚锡酸盐



亚铅酸盐

9.3.3 锆分族化合物

1、氧化物

- 两类： $M^{IV}O_2$ 和 $M^{II}O$ 。

MO_2 ：共价型、偏酸性化合物

MO ：两性，偏碱性。

MO 化合物的离子性略强，但不属于典型的离子化合物；所有氧化物均不溶于水

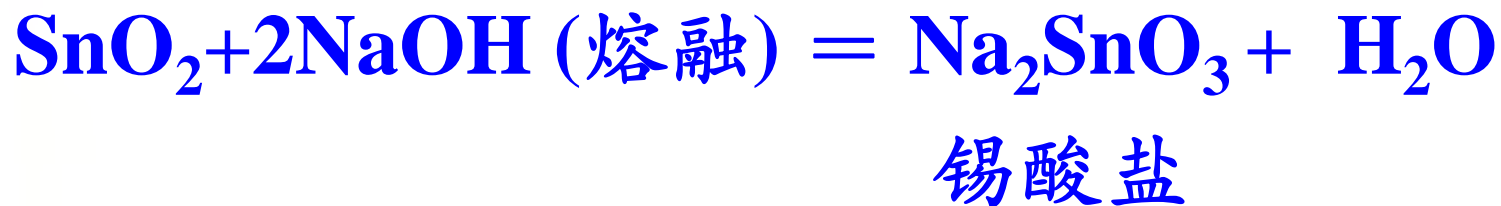
氧化物性质

	MO_2	颜色与状态	MO	颜色与状态
↑ 酸性 增强	GeO_2 弱酸性	白色固体	GeO 两性	黑色固体
	SnO_2 偏酸性	白色固体	SnO 略偏碱性	黑色固体
	PbO_2 略偏酸性	棕黑色固体	PbO 偏碱性	黄或黄红色固体

←酸性增强

(1)锡的氧化物:

二氧化锡(SnO_2), 难溶于酸或碱的水溶液, 熔融下与碱反应形成可溶性盐。



应用: 非整比 SnO_2 是n型半导体材料, 吸附如 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_4$ 等气体时, 电阻发生显著变化, 用于制备半导体气敏器件。

家庭用煤气报警器

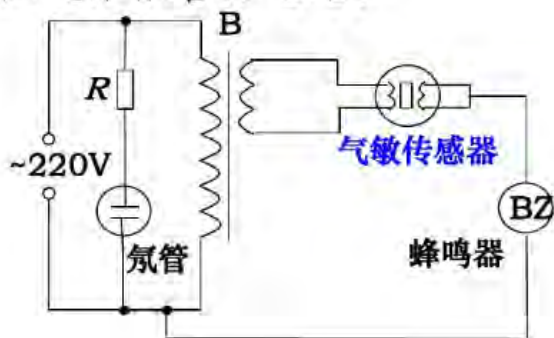


酒精传感器

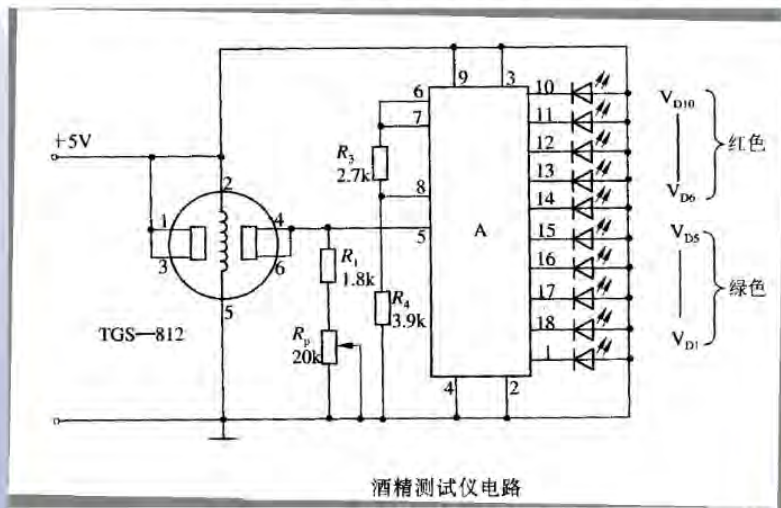


二氧化碳传感器

家用可燃性气体报警器电路。



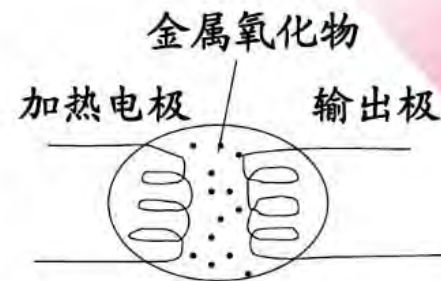
例2: 实用酒精测试仪 (测试驾驶员醉酒的程度)。



酒精测试仪电路

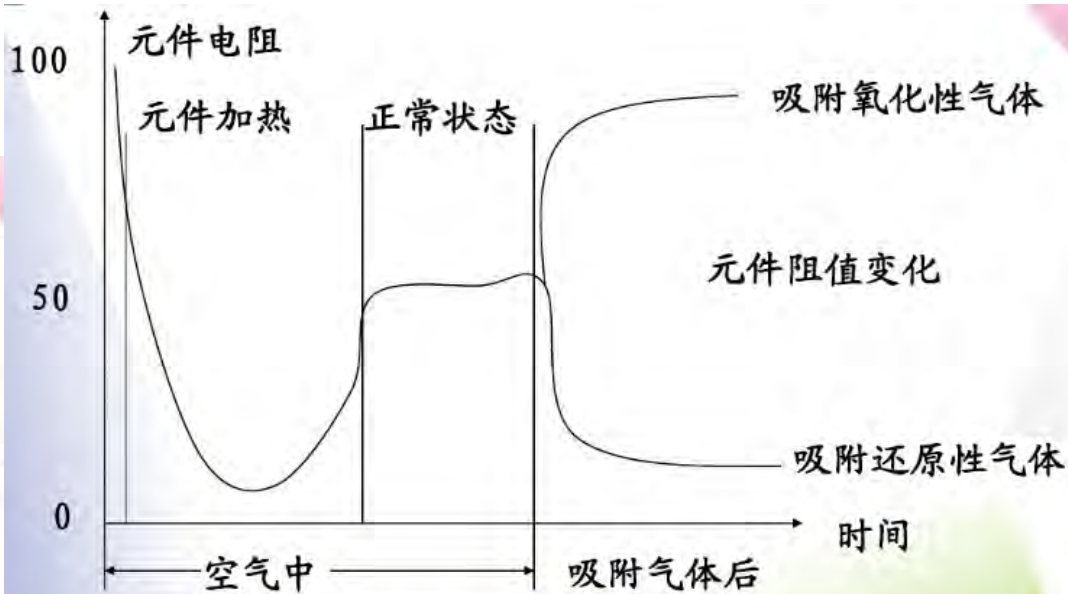
(1) 烧结型

➤ 将元件的电极和加热器均埋在金属氧化物气敏材料中, 经加热成型后低温烧结而成。



烧结型

➤ 目前最常用的是氧化锡 (SnO_2) 烧结型气敏元件, 它的加热温度较低, 一般在 $200-300^\circ\text{C}$, SnO_2 气敏半导体对许多可燃性气体, 如氢、一氧化碳、甲烷、丙烷、乙醇等都有较高的灵敏度。



气敏电阻的原理图

(2) 铅的氧化物： PbO 、 PbO_2 和 Pb_3O_4 (混合氧化物，铅丹或红丹, $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$)。

(i) PbO (密陀僧): 红色四方晶体和黄色正交晶体；常温下红色晶体比较稳定。

PbO 易溶于醋酸或稀硝酸得到 Pb(II) 盐，难溶于碱；在**铅酸蓄电池**中应用

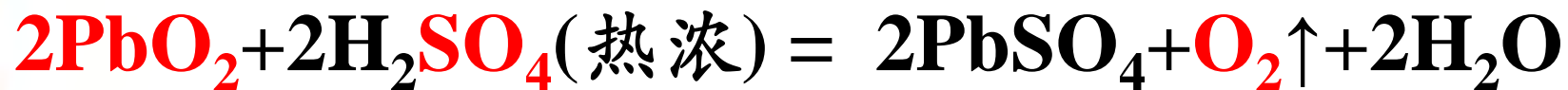
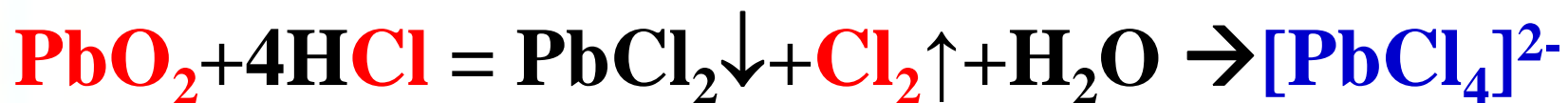
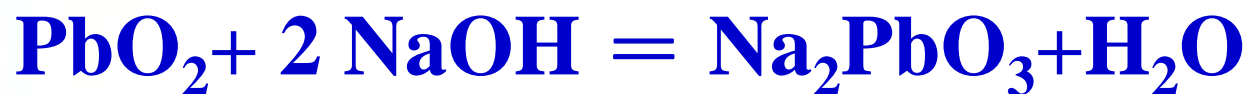


黄丹



PbO (红)

(ii) 二氧化铅：棕黑色，偏酸性，强氧化剂



(iii) 四氧化三铅(Pb_3O_4): 铅丹或红丹, 红色粉末, 具有氧化性



如何证明 Pb_3O_4 中存在**Pb(IV)**和**Pb(II)**?

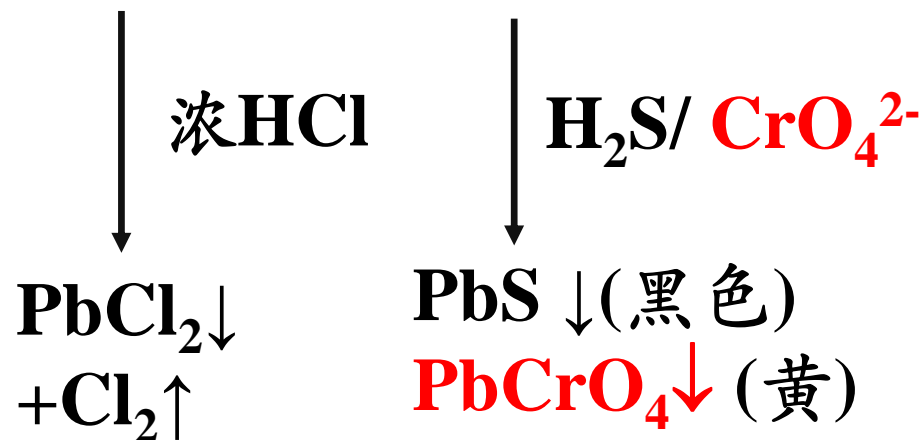
(a) Pb_3O_4 与稀 HNO_3 共热:



(b) 洗净沉淀, 在酸性溶液中与 Mn^{2+} 反应:

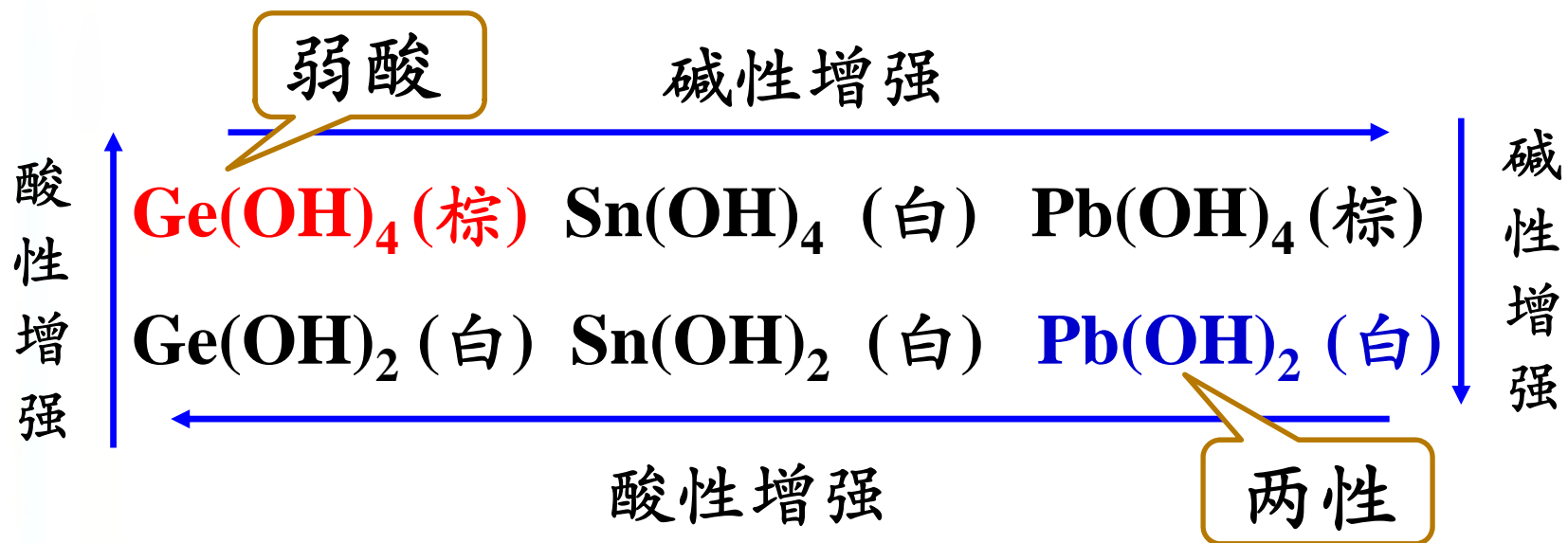


(c) 对滤液中检验 Pb^{2+}

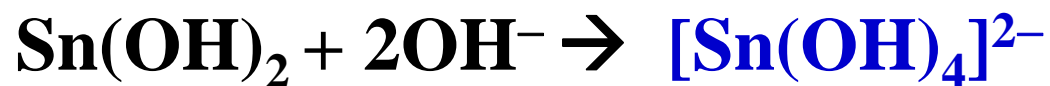


2. 氢氧化物

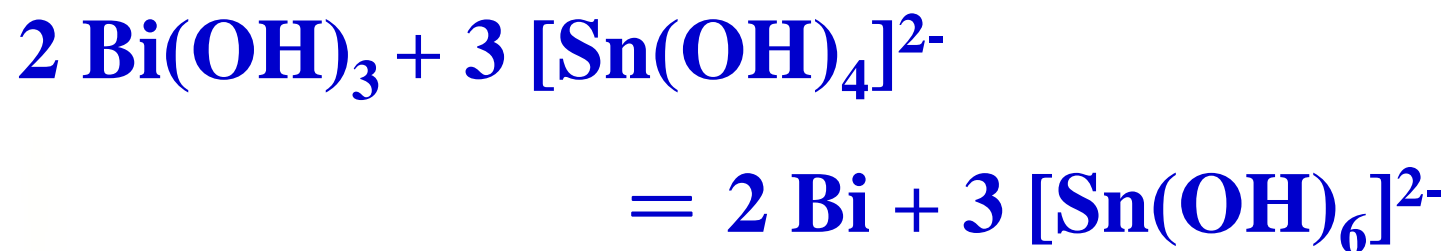
$M(OH)_n$: 由对应的盐与碱反应制得



$M(OH)_2$: 两性, 与酸/碱反应



碱性介质中的 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 可将 $\text{Bi}(\text{OH})_3$
还原为铋(黑色):



鉴定溶液中是否有 Bi^{3+} 离子存在.

3. 卤化物 MX_4/MX_2

■ **C/Si**: 只有 CX_4 和 SiX_4

■ **Ge/Sn/Pb**: 形成 MX_4 和 MX_2

■ MX_4 (Ge/Sn): 共价化合物, 熔沸点低、升华

MX_2 (Ge/Sn/Pb): 离子化合物、熔点较高

卤化物易水解, 在过量 HX 或 X^- 存在下易

形成配合物 (如 $[\text{SnX}_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$)

PbX_4 (Br/I): 不存在

- 二卤化物

SnCl_2 (氯化亚锡): 一种较强的还原剂

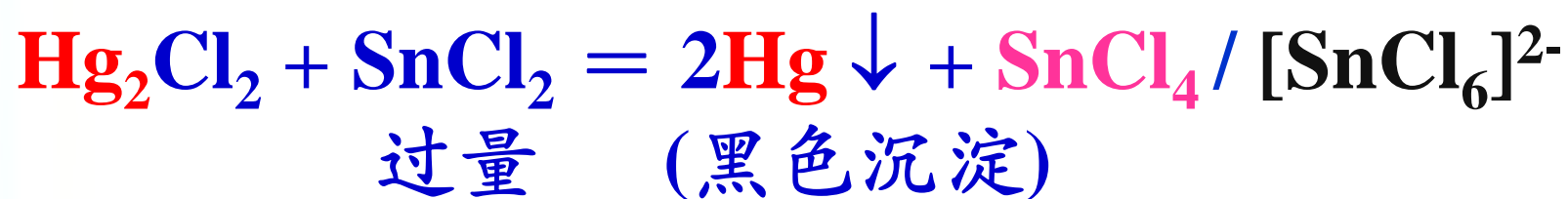
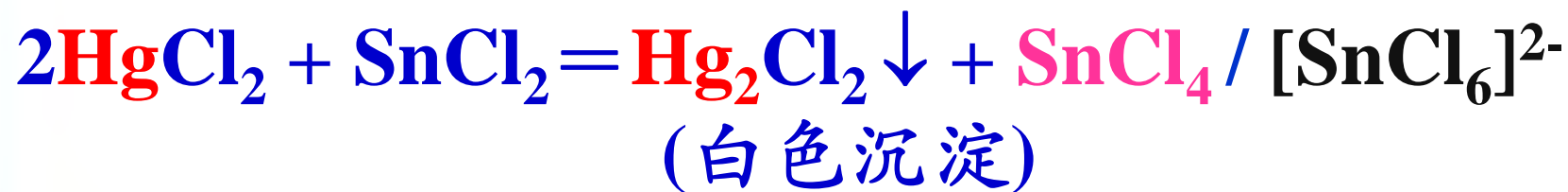
Sn^{2+} 易水解生成 Sn(OH)Cl , 易被氧化。



产物不溶于水

配制溶液时, 加浓 HCl 溶解以抑制水解, 同时加金属锡抑制 Sn^{2+} 的氧化。

SnCl_2 : 具有较强的还原性。

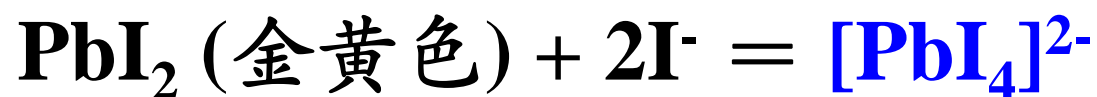
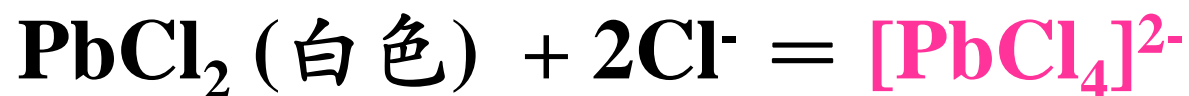


非常灵敏的反应，用于 $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ 或 $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ 的鉴别和相互检验

$\text{PbX}_2 (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$

PbX_2 盐难溶于水，在沸水中溶解度增大

形成配离子后，其溶解度显著增大。



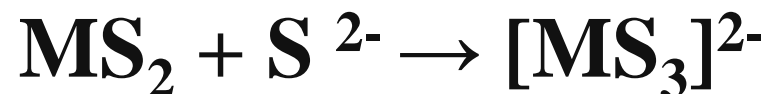
氯化铅



黄金雨

4. 硫化物：难溶于水

1) **SnS₂/GeS₂显酸性**，溶于硫化物[如Na₂S、(NH₄)₂S]生成硫代锡/锗酸盐[MS₃]²⁻；



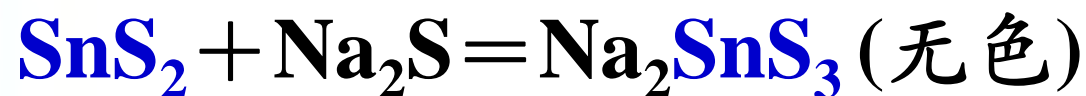
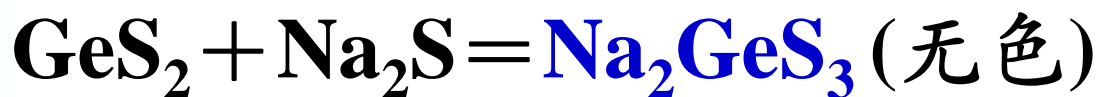
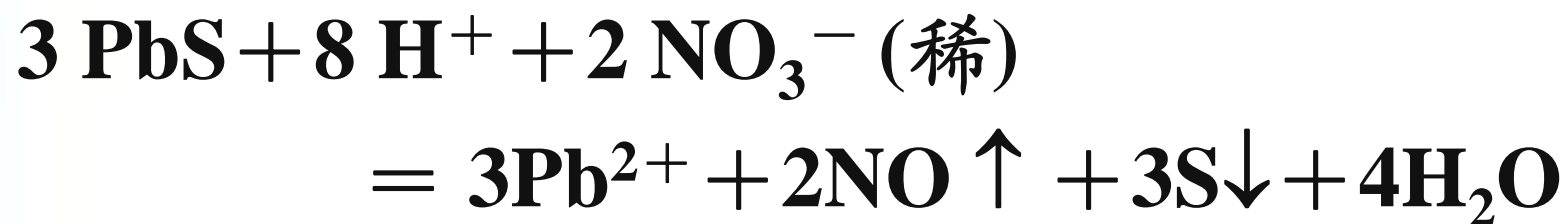
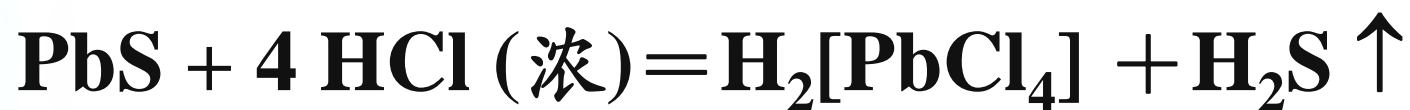
2) **SnS/GeS显碱性**，不溶于Na₂S，还原性，被多硫化物 S₂²⁻氧化生成硫代酸盐 [MS₃]²⁻

3) **PbS**不溶于硫化物或多硫化物。

PbS₂：不存在



在酸(浓HCl / 稀HNO₃)中溶解:

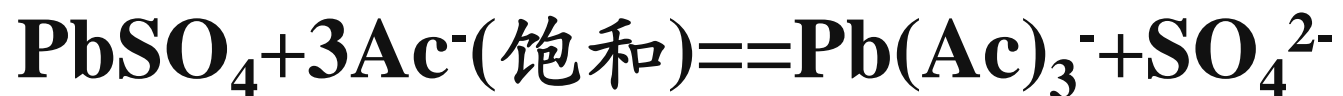


5. 铅(II)的含氧酸盐

(1) 可溶盐: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$

(2) 难溶盐: PbCO_3 (白色) / $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

PbSO_4 : 白色固体, 溶于浓硫酸和 NH_4Ac 溶液



PbCrO_4 : (铬黄/黄色), 溶于硝酸和 NaOH .



难溶性铅盐用作油漆或涂料, 但可能引起铅中毒。

9.4 锑分族金属 (Sb/Bi)

★ 9.4.1 锑分族金属的基本性质

★ 9.4.2 锑分族单质

★ 9.4.3 锑分族化合物

9.4.1 锑分族金属基本性质

- 锑、铋属VA族的金属元素 (ns^2np^3)。
- 主要氧化态为+III/V, +III氧化态较稳定; +V氧化态的氧化性较强; +III离子与水发生强烈水解, 形成 SbO^+ / BiO^+ 离子
- 形成共价化合物时, 杂化形式多样
 sp^3, sp^3d, sp^3d^2

9.4.2 锑分族单质

1 存在与冶炼

Sb/Bi: 亲硫元素, 自然界主要以**硫化物存在**, 如 Sb_2S_3 (辉锑矿) / Bi_2S_3 (辉铋矿)。

我国锑矿蕴藏量居世界第一

冷水江锡矿山——最大锑矿



辉锑矿(Sb_2S_3)



辉铋矿(Bi_2S_3)



2. 单质的化学性质

- 常温下锑、铋在水和空气中比较稳定；高温下与氧、硫、卤素反应，显+3氧化态
- 锑 / 铋不溶于稀酸和非氧化性酸，能与氧化性酸(硝酸、热浓硫酸和王水等)反应



9.4.3 锑/铋的分族化合物

1. 氧化物/含氧酸盐

两种形式，即+III氧化态的 $\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Bi}_2\text{O}_3$ 和+V氧化态的 $\text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{Bi}_2\text{O}_5$ 。

Sb_2O_3 (锑白)，白色颜料，遮盖率仅次于钛白(TiO_2)，用于油漆工业，制备其他锑化物；做透明的珐琅质白颜料和催化剂

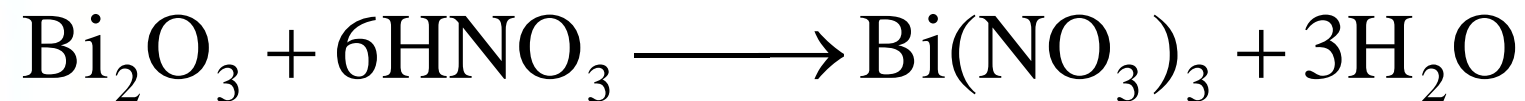
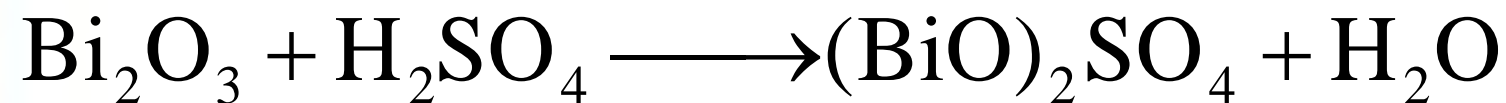
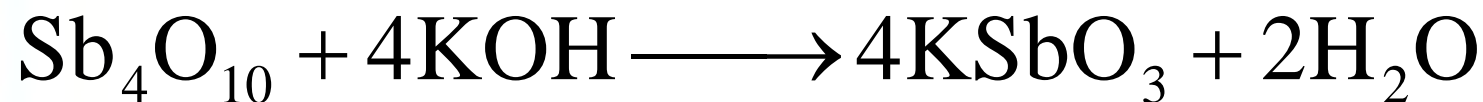
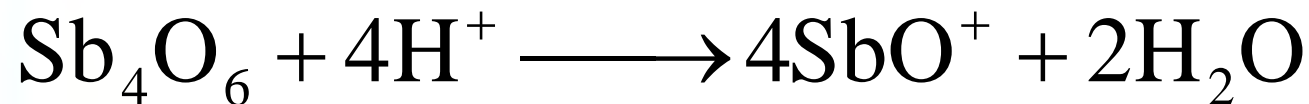
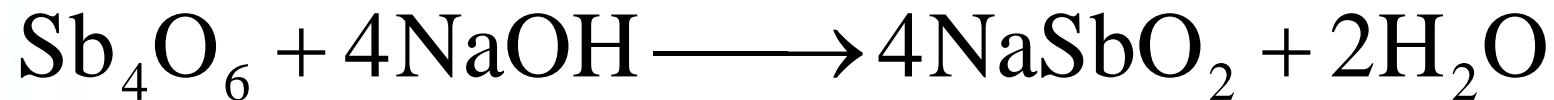
Sb_4O_6 : 两性氧化物, 可溶于酸和碱;

在酸中: SbO^+ ; 在碱中: SbO_2^-

Sb_4O_{10} : 淡黄色、酸性, 溶于碱生成 SbO_3^-

Bi_2O_3 : 弱碱性, 仅溶于酸形成 $\text{BiO}^+/\text{Bi}^{3+}$

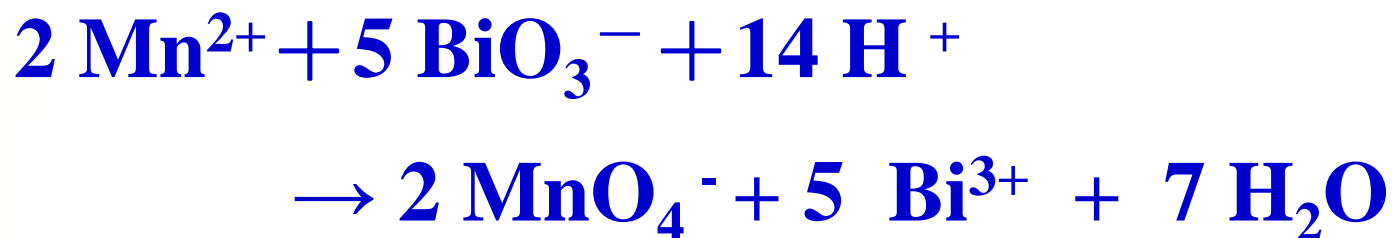
Bi_2O_5 : 加酸处理 BiO_3^- 可得到 Bi_2O_5 , 但极不稳定而易分解



锑、铋：氧化态为+III的化合物较稳定

氧化态为+V的化合物具有一定氧化性。

如**Bi(V)**能将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- ；



Sb(V)的氧化性较弱：与溶液酸碱性有关。

在碱性介质中**Sb(V)**无氧化性；在酸性介质中，**Sb(V)**可将 I^- 氧化为 I_2 。

2. 卤化物

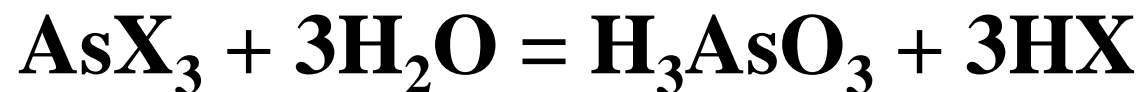
锑、铋的三卤化物均得到，而五卤化物只有三种(即 SbF_5 、 SbCl_5 和 BiF_5)；

SbCl_3 、 BiCl_3 等为强 X^- 的接受体，形成配合物(如 $[\text{SbF}_4]^- / [\text{SbCl}_5]^{2-}$)

MX_5 (Sb, Bi) : 强氧化剂，易分解。易形成配合物



- 锑/铋的三卤化物在溶液中会强烈地水解，随着**As-Sb-Bi**顺序，碱性逐渐增强，其水解程度逐渐减弱



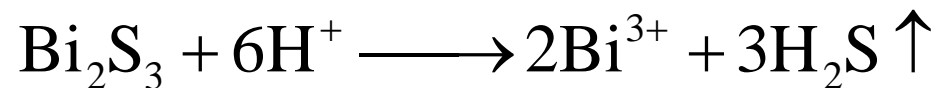
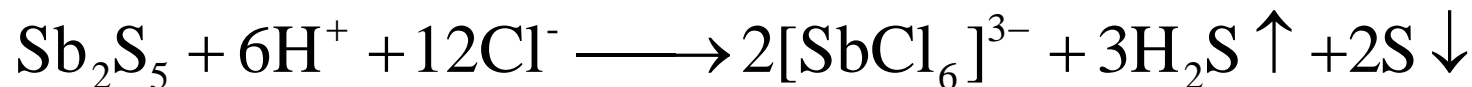
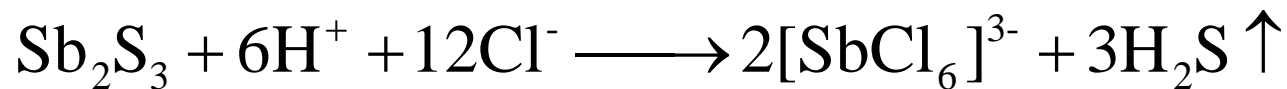
3. 硫化物

锑/铋盐溶液中或用强酸酸化的 MO_3^{3-} 、 MO_4^{3-} 液中通入 H_2S 可得到硫化物沉淀

	Sb_2S_3	Sb_2S_5	Bi_2S_3
颜色	黑色	橙红色	棕黑色
酸碱性	两性	两性	碱性
在浓HCl中	溶	溶, Sb(V)变成Sb(III)	溶
在NaOH中	溶	溶	不溶
在 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中	溶	易溶	不溶
多硫化物	溶, SbS_4^{3-}	不溶	不溶



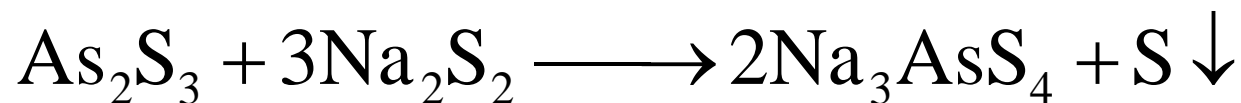
硫化物的溶解性: 与浓 HCl 反应、配位溶解



与浓 HNO₃ 反应

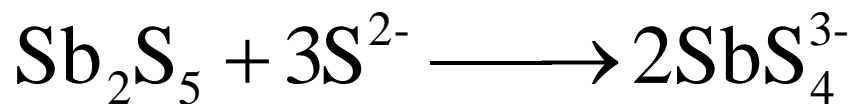
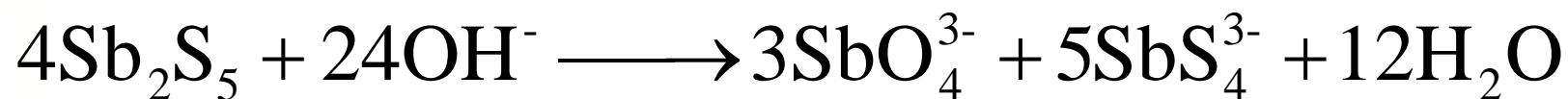
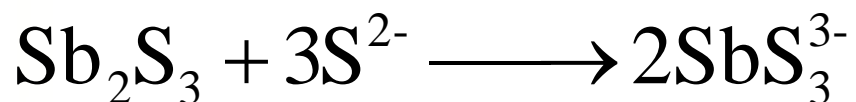
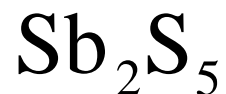
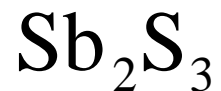


与多硫化物的反应



Bi(III) 稳定, 不能被多硫化物氧化

● 碱溶 (用 NaOH 或 Na₂S)



9.5 铜族金属

- ★ 9.5.1 铜族金属通性
- ★ 9.5.2 铜族单质
- ★ 9.5.3 铜的化合物
- ★ 9.5.4 银的化合物
- ★ 9.5.5 金化合物

9.5.1 铜族金属通性

1. **ds区IB族，铜、银和金**，价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$ ，最外层电子构型与IA族相同，**次外层电子数为18、32**；

2. **主要氧化态**：

Cu: +II, +I; Ag: +I, +II

Au: +III, I

Au(I)/Cu(I): 不稳定，易发生歧化

碱金属: +1价

铜族元素表现变价？

(n-1)次外层填充 10 个 d 电子，d 电子云对核的屏蔽效应较差，有效核电荷增多，核对外层电子吸引力增大，ns 和 np 轨道的能量降低，使 (n-1)d, ns, np 轨道能量相近，部分 (n-1)d 电子参与成键，表现出多种氧化态。

铜族元素的通性:

3. 化学活泼性远比碱金属差，按铜—银—金的顺序递减(有效核电荷数增加明显);
4. 铜族元素易形成共价型化合物(或不完全的离子化合物)——外层: 16, 17~18 e, 变形性和极化作用大, 共价性增大;
5. 形成配合物的能力/趋势: 较多的空轨道(ns/np/nd), 容易形成配位键
碱金属离子很难形成配合物



9.5.2 铜族单质

1、存在和冶炼

铜族离子易与硫作用，属亲硫元素；

铜(Cu)：少见游离态铜；主要以硫化物/氧化物、碳酸盐(如孔雀石)存在；

银(Ag)：游离态或辉银矿(Ag_2S)，角银矿(AgCl)、与硫化物矿石共存；以氰化法提纯

金(Au)：非常稀少，以游离态存在，如岩脉金、冲积金和砂金等；采用氰化法提纯

常见矿物



辉铜矿



黄铜矿
(CuFeS_2)

孔雀石
($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)



铅矿



矿

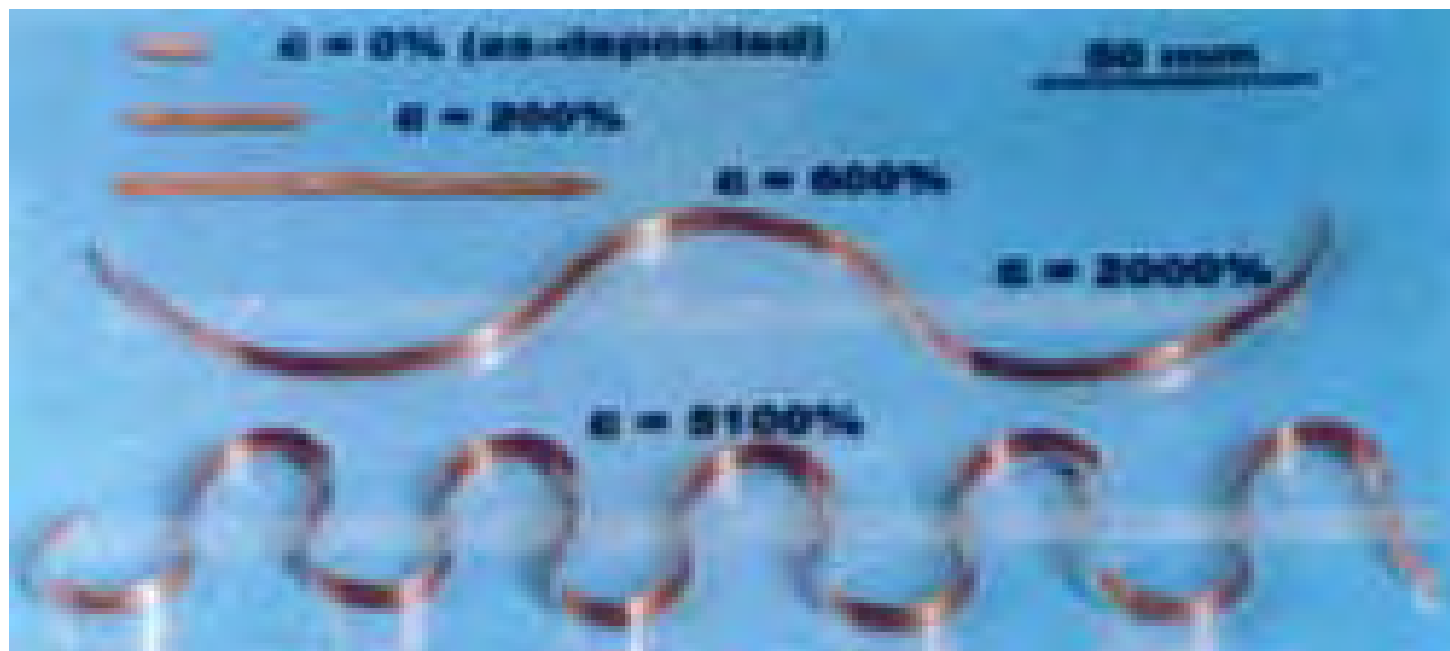
2、单质的性质

1) 物理性质



- ◆ 颜色: **Cu** (紫红铜), **Ag**(白银), **Au** (黄金)
- ◆ 单质熔沸点较高, 比碱金属高很多;
- ◆ 优良的导电性/导热性, **Ag** > **Cu** > **Au**
- ◆ 延展性好
 - Au**: 展性最好, 延性第二, 仅次于Pt
- ◆ 形成合金, 如青铜、黄铜及白铜等

铜的超延展性

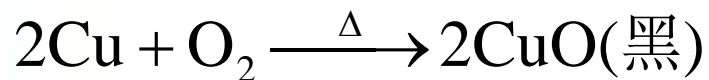


Au的延展性:

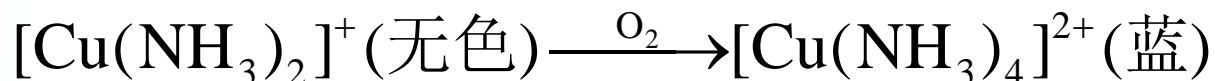
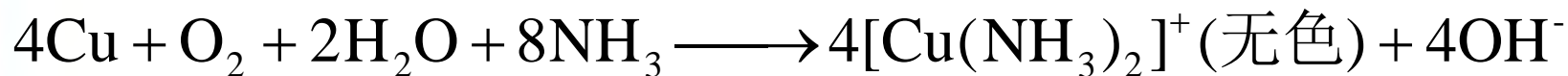
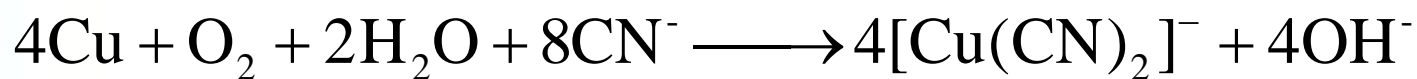
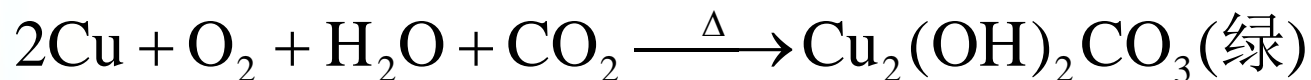
1 g 金可以拉成165 m、直径20 μm的金线；最薄的金箔厚度约为1/10000 mm

2) 化学性质

● 与O₂作用: 在纯净干燥空气中稳定; 铜加热时与氧作用生成CuO; 银、金加热下不与氧作用。

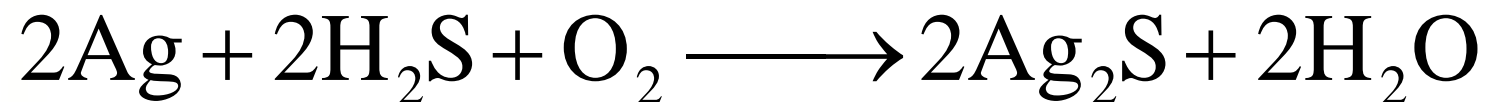


碱式碳酸铜



铜器内不可盛装氨水

- 与 X_2 反应：铜在常温反应形成 CuX_2 ；银常温缓慢反应生成 AgX ；加热下金与 X_2 作用生成 AuX ；（按Cu-Ag-Au下降）
- 铜/银加热下与硫反应形成 Cu_2S/Ag_2S ；金与硫不作用
- 银对硫/ H_2S 极为灵敏，容易生成 Ag_2S 而使银失去银白色光泽—空气 H_2S 含量超标征兆

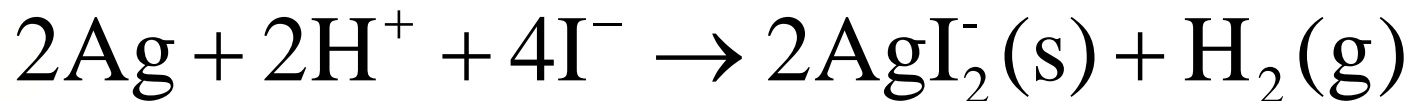


● 金属单质与酸作用

Cu, Ag, Au: 在金属活动性顺序中排在氢后面，不能置换稀酸中的 H^+ 离子。



生成**难溶物或配合物**，还原能力增强



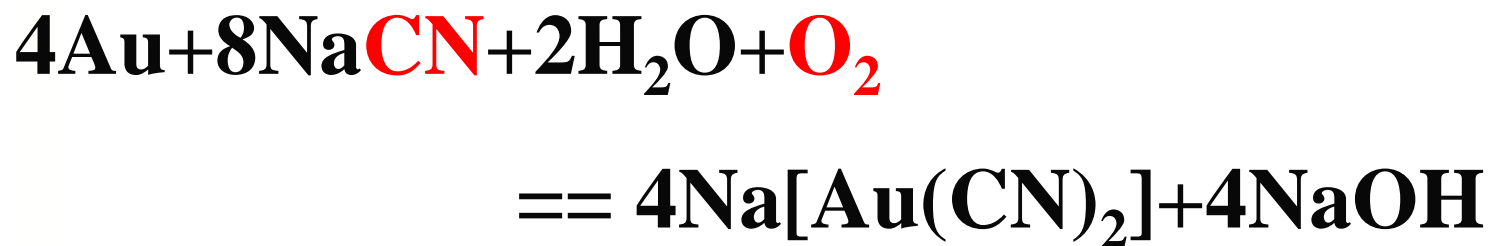
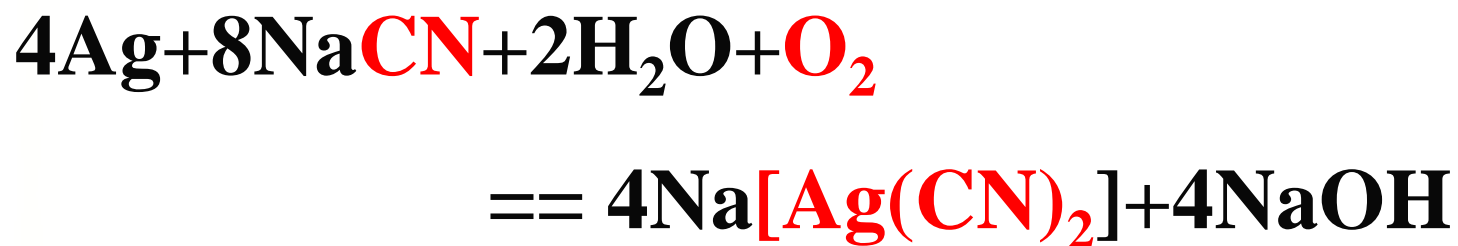
● 金属单质与氧化性酸作用

▼ Cu, Ag可溶于氧化性酸；Au溶于王水



氰化物浸取法提取Au/Ag (p_{302/303}):

存在氰化物时, Ag/Au与空气中O₂反应,
形成含氰配离子而溶解



9.5.3 铜的化合物

铜的化合物: Cu(I) 和 Cu(II)

■ 氧化物: 氧化铜, 黑色 CuO (黑铜矿)

氧化亚铜, 红色 Cu_2O (赤铜矿)

■ 卤化物: CuX (除F外) / CuX_2 (除I外)

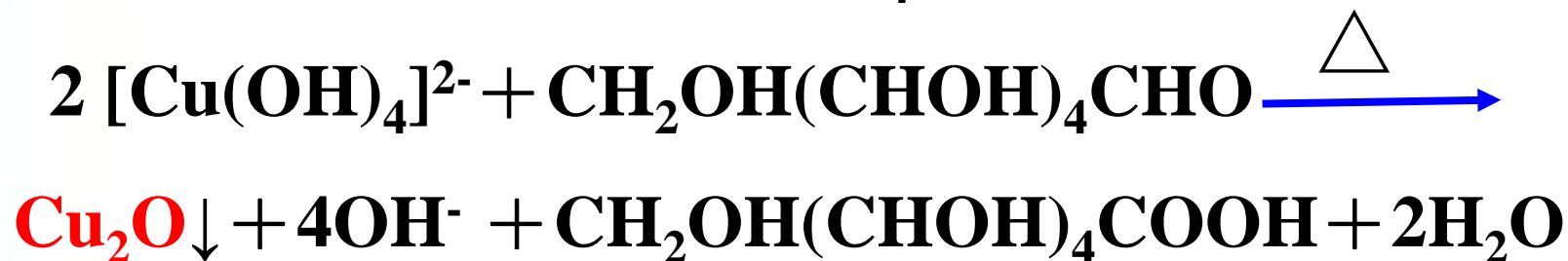


1. 氧化物、氢氧化物和含氧酸盐

1) Cu_2O 制备



(b) 葡萄糖与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 反应



Cu_2O 晶粒大小不同而呈现黄、红、深棕色

——检测醛的存在、医学上定性检测 **尿糖**

糖尿病病人如何自己观察病情?

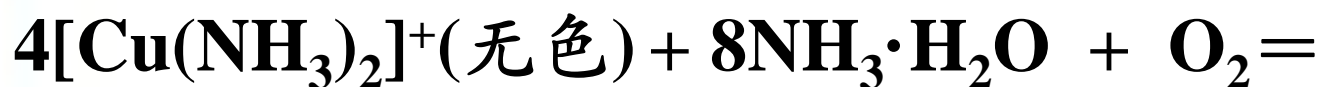
<http://12345web.gzonline.gov.cn/gzweb12345/info/content.jsp?id=13856082345007FE6C85F13F&fromDir=1000105410001005>

Cu₂O的性质：① 难溶于水，热稳定性高

② 在稀硫酸中不稳定歧化分解



③ 溶于氨水生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (无色)，
迅速与氧气反应形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (蓝色)



(4) 与浓HCl反应： $[\text{CuCl}_2]^- \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-}$

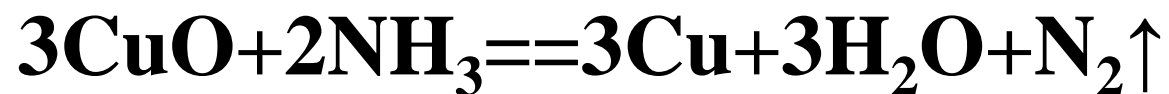


合成氨工业中常用醋酸二氨合铜(I),
[Cu(NH₃)₂]Ac溶液吸收对氨合成催化剂
有毒的CO气体 (p₂₃₂, 第八章):



2) CuO

黑色粉末，难溶于水，易溶于稀酸。
加热下易被氢气、C、CO等还原为铜。

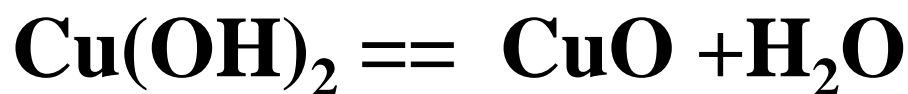


CuO：超过1273 K时，分解变为Cu₂O.



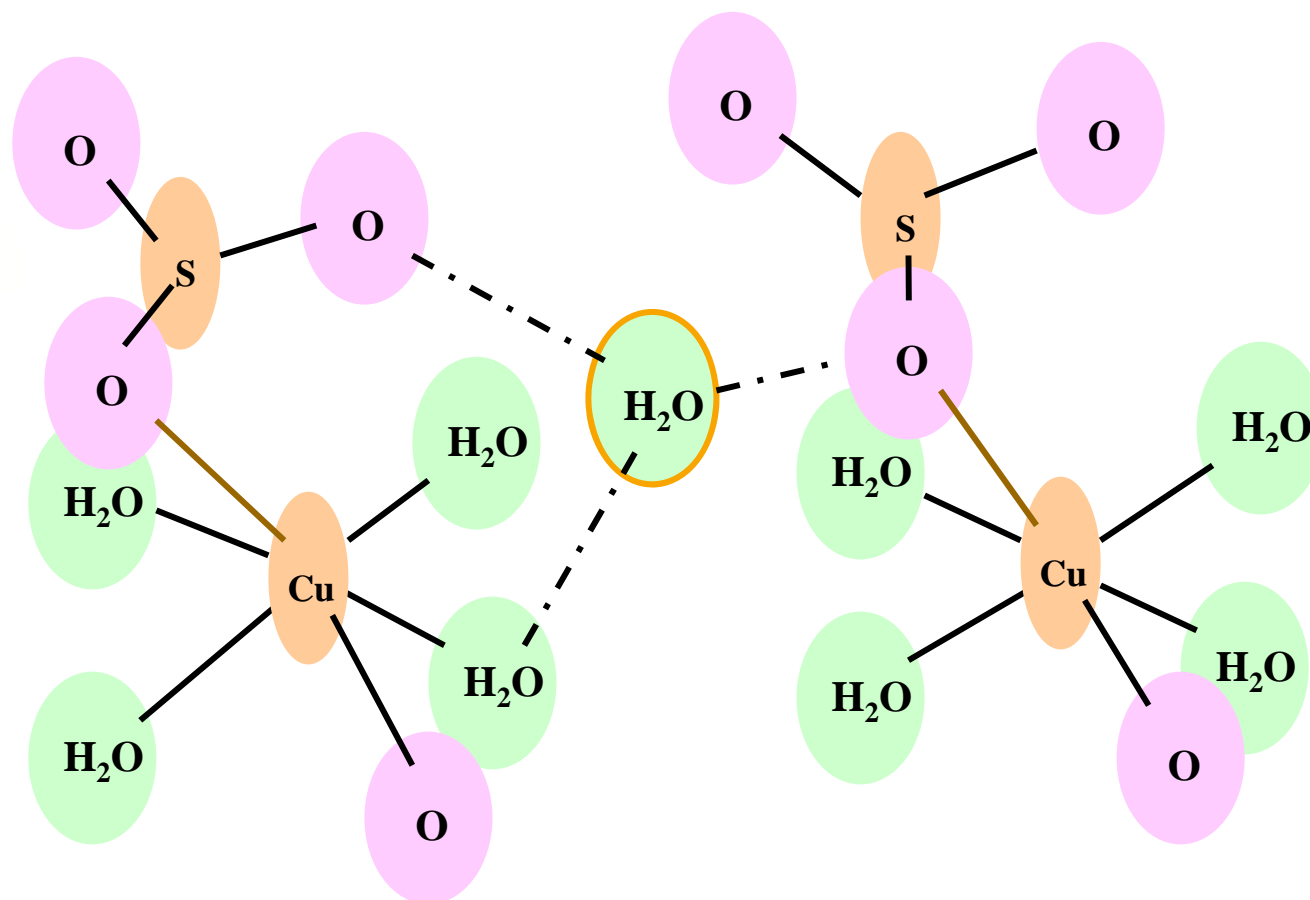
3) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

略显两性，溶于酸，溶于浓的强碱生成 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ，溶于氨水生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ；热稳定性差，加热 $353\sim 363\text{ K}$ 后脱水得到 CuO



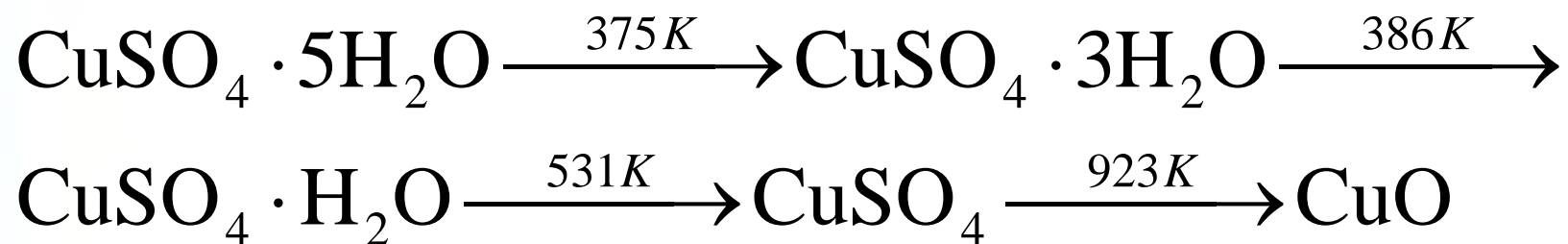
4) 硫酸铜晶体 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

蓝矾、胆矾，蓝色晶体



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构示意图

胆矾受热后逐步脱去水分子，形成无水 CuSO_4 ，说明水分子的结合方式存在差异。

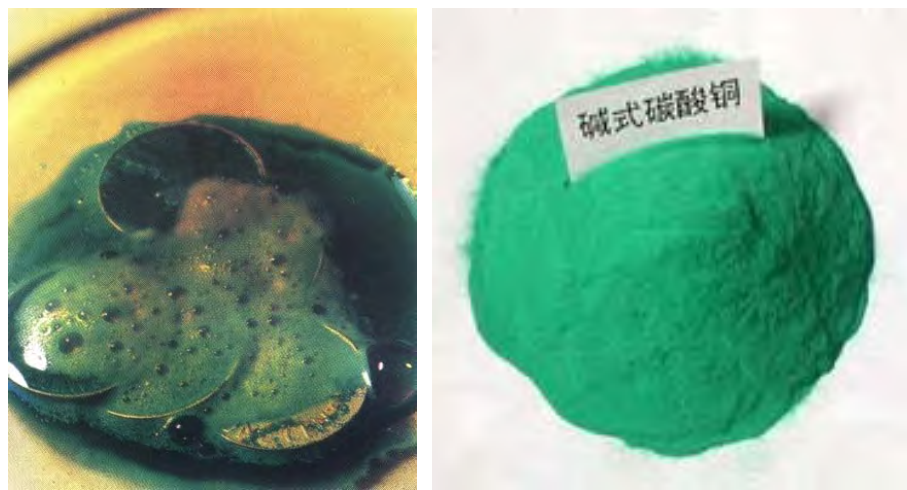
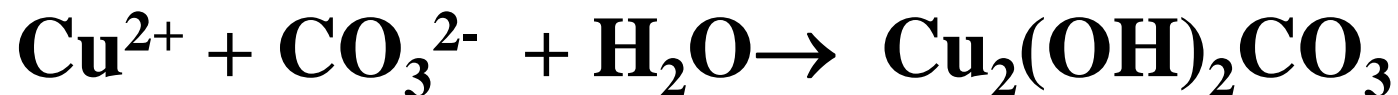


无水硫酸铜 CuSO_4 ：白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，吸水性后显蓝色，用于检验或除去乙醇或乙醚中的微量水分(或干燥剂)

5) 硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

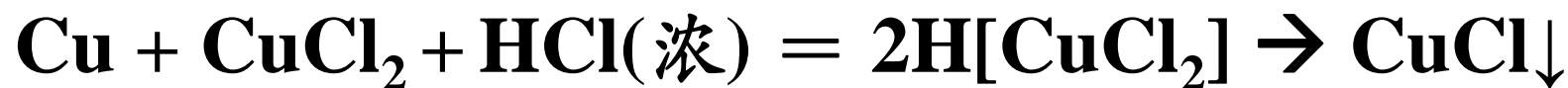
加热脱水不能得到无水盐, 硝酸铜受热分解变为 CuO ; 无水盐的制备: N_2O_4

6) 碱式碳酸铜, 孔雀石, 铜锈(铜绿)



2. CuX 白色，难溶于水(除F外)

制备： Cu^{2+} 与还原剂如**Cu, I⁻, Sn²⁺, SO₂**反应得到



CuCl可溶于浓盐酸和氨水



CuX

CuI 的应用：具氧化性，易与**Hg**反应生成**Hg₂I₂** (由白色变为亮黄色到暗红色)，反映空气中**Hg**含量是否超标 ($> 0.1 \text{ mg/m}^3$)



卤化铜 CuX_2 (F, Cl, Br)

CuCl_2 : 溶液颜色多变?

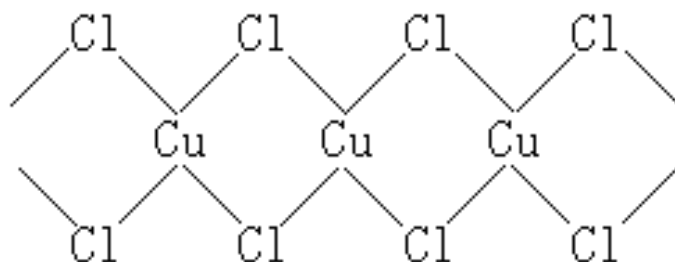
黄绿色 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

蓝色 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

绿色

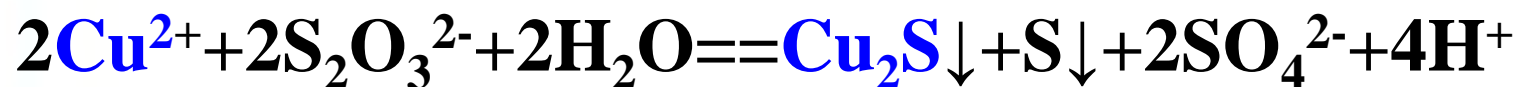


性质: 共价化合物, 链状结构, 易潮解、易溶于水、乙醇和丙酮; 与碱金属氯化物形成配盐 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, 与 HCl 形成 $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ (配酸)



3. 硫化物

Cu_2S (黑色)	CuS (黑色)
不溶于水,非氧化性稀酸	不溶于水和非氧化性酸
溶于硝酸和KCN	溶于硝酸/ KCN



4. 配合物

Cu(I) 的配合物多为2配位，呈直线型

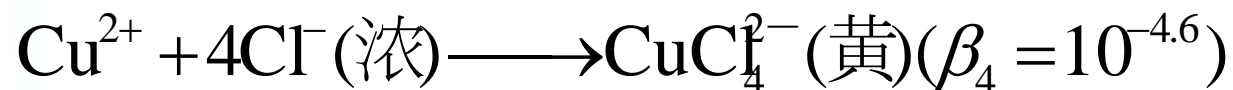
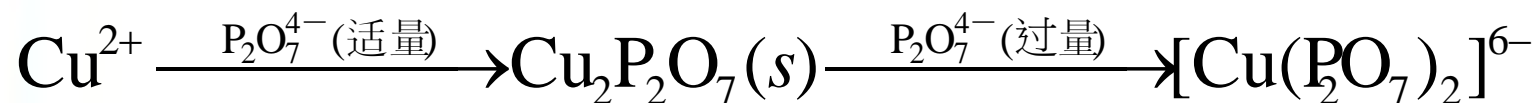
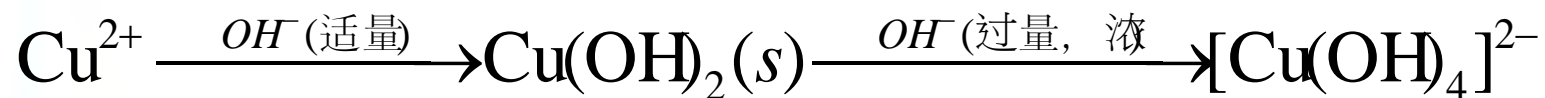
配合物： CuCl_2^- , CuBr_2^- , CuI_2^- , $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$

K_f 小 \longrightarrow 大

Cu²⁺的配合物：易与卤素、羟基、焦磷酸根、硫代硫酸根、氨等稳定性不同的配合物；常见的配位数：4, 5和6

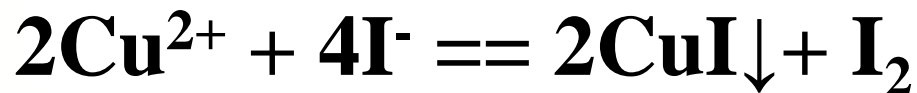
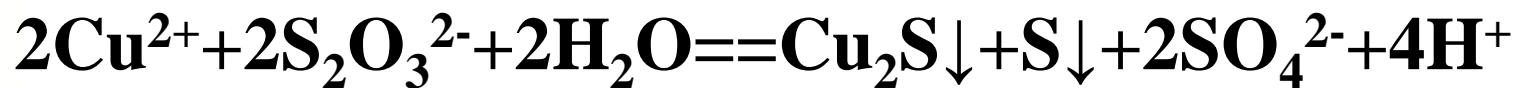
螯合物：稳定性比简单配合物高

Cu^{2+} 典型配合物: 多为4配位



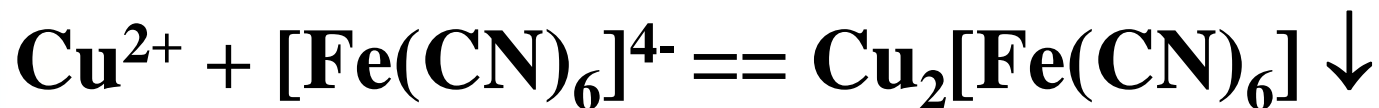
用 Cu^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , CN^- 反应,能否得到对应的配离子 $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$, CuI_4^{2-} 和 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$?为什么?

解:均不能.因 Cu^{2+} 具有氧化性,而这些配体 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , I^- 均具有还原性.两者相遇,会发生氧化还原反应.



Cu²⁺的鉴定

在中性或稀酸溶液中Cu²⁺与K₄[Fe(CN)₆]生成红棕色沉淀Cu₂[Fe(CN)₆]。



此红棕色沉淀可溶于NH₃-NH₄Cl中，生成深蓝色的Cu(NH₃)₄²⁺配离子，与强碱作用时被分解为Cu(OH)₂沉淀；Fe³⁺和大量的Co²⁺、Ni²⁺会干扰反应。

5. Cu(I)和Cu(II)的相互转化

Cu^{I} 和 Cu^{II} 的稳定性差异:

从电子构型比较, Cu^{I} 稳定 (3d^{10} 构型)

从电极电势比较, Cu^{II} 更稳定 (3d^9 构型)



$E^{\ominus}(\text{右}) > E^{\ominus}(\text{左})$, Cu^+ 易歧化, 不稳定。

热力学计算表现 Cu^+ 歧化趋势很大(1.4×10^6)

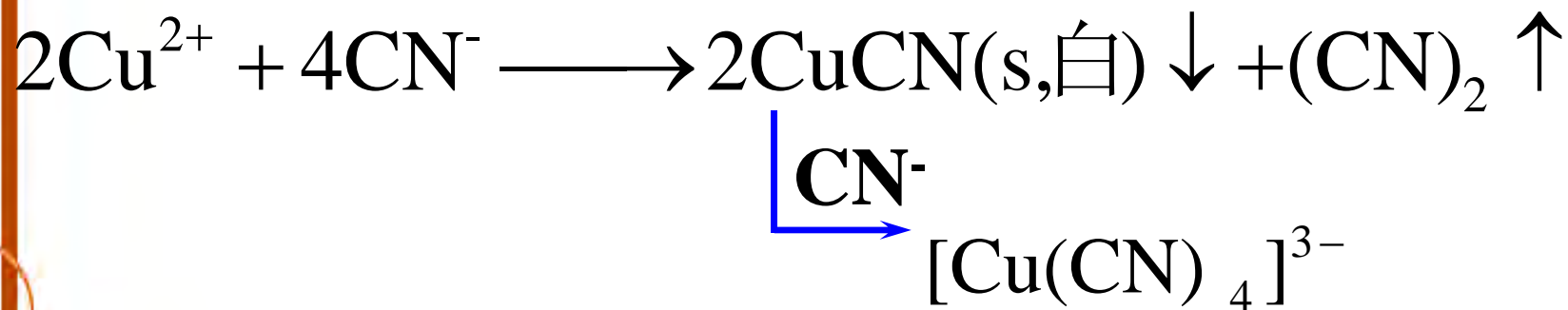
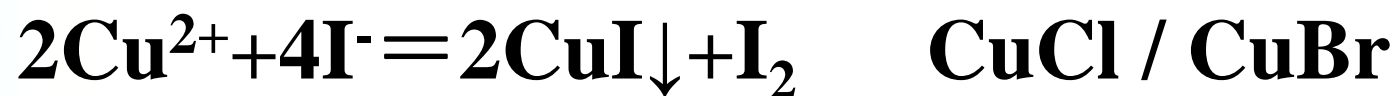
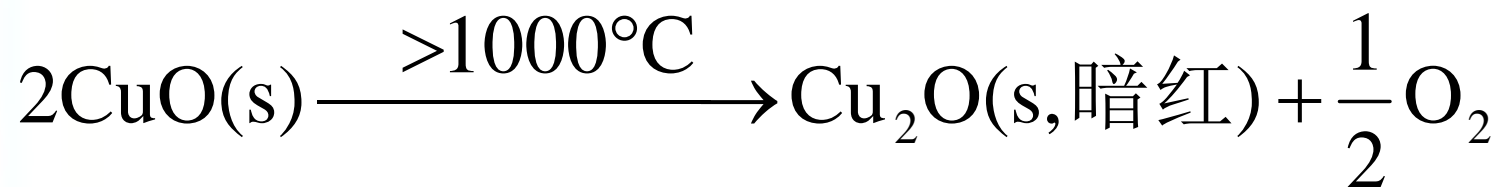
▼ 有配合试剂或沉淀剂存在时，Cu(I) 稳定性提高



如何实现Cu(II)→ Cu(I)的转变:

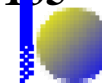
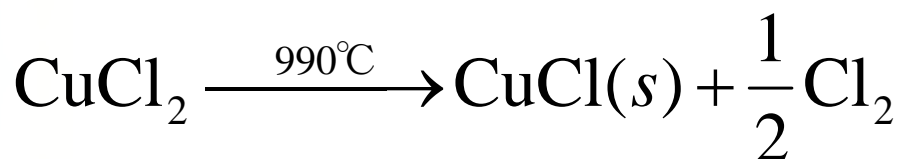
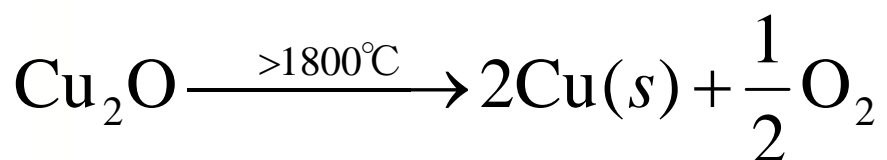
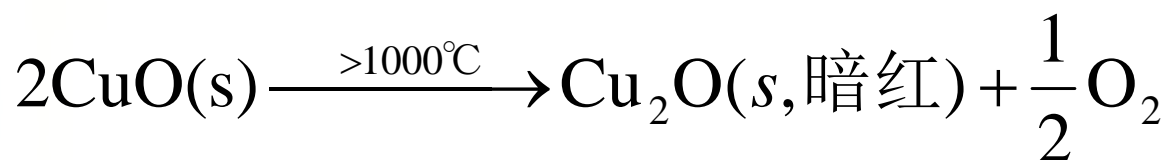
(1) 高温下Cu(II)化合物转变为Cu (I) 化合物

(2) 水溶液中，生成Cu (I) 的难溶物或配合物



▼ 高温，固态时：

稳定性 $\text{Cu(I)} > \text{Cu(II)}$



9.5.4 银的化合物

Ag(I) 化合物:

(1) 溶解性: 少数盐溶于水, AgNO_3 , AgClO_4

AgF 溶解度非常高(2220 (20°C)、5570

(25°C)和 $1800 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (20°C); AgCl , AgBr ,

AgI 等则难溶。

(2) 容易形成配合物

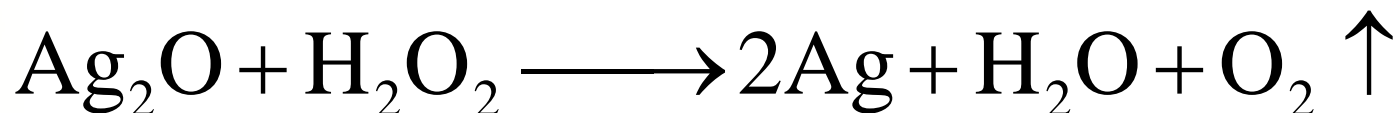
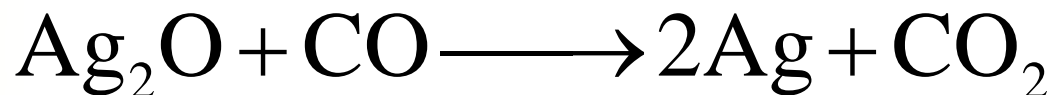
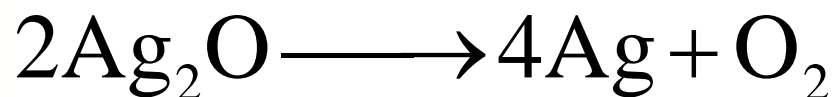
难溶盐的溶解: 形成可溶性的配合物

1. 氧化银



性质：微溶于水、微碱性

不稳定(> 573 K 受热分解)、氧化性

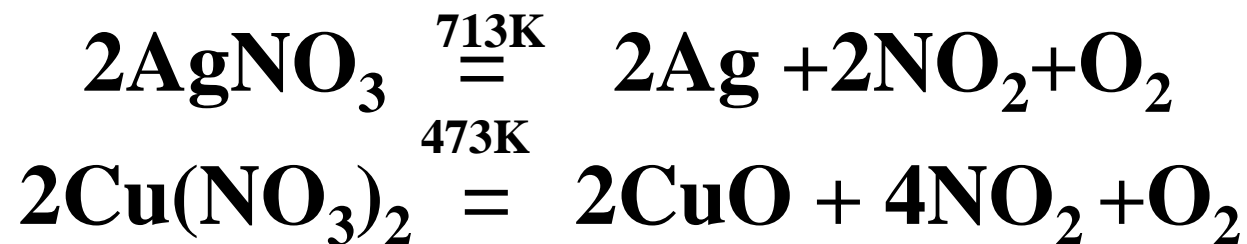


2. 硝酸银

硝酸银的化学性质：

- (1) 受热分解
- (2) 见光分解：应保存在棕色瓶
- (3) 一定的氧化性：与强还原剂(H_3PO_2 , H_3PO_3 等)反应，生成Ag单质
- (4) 重要沉淀试剂：形成 $\text{AgX}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 沉淀

如何从AgNO₃ 除去Cu(NO₃)₂杂质？



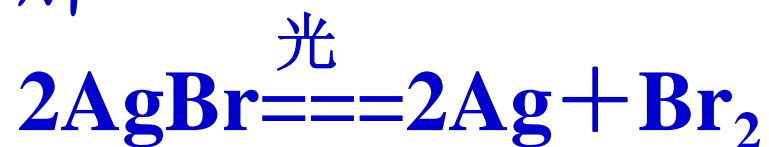
- 热稳定性差异：将其加热473~573 K之间，硝酸铜分解为CuO，而AgNO₃不分解
- 溶解，滤除CuO，再重结晶提纯AgNO₃

3. 卤化银: AgF / AgCl / AgBr / AgI

键类型从离子键向共价键过渡

颜色按 Cl - Br - I 顺序而加深

见光易分解



AgX : 除 AgF 外, 其余不溶于水和稀硝酸

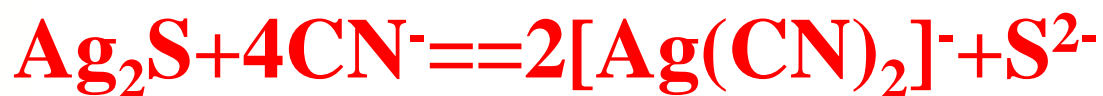
AgI : 固体电解质 电池材料

■ AgCl / AgBr / AgI 具有感光性, 作感光材料; AgI 用于人工降雨

4. 硫化银

银与硫加热直接形成 Ag_2S

Ag_2S 为黑色，在水中的溶解度很小，溶于热浓硝酸或氰化钠溶液。



5. 银的配合物

Ag^+ 与配体形成种类繁多的配合物

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ / $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ / $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 等;

$K_{\text{稳}}$: 1.1×10^7 , 1.3×10^{21} , 2.9×10^{13}

难溶盐 AgCl / AgBr / AgI 的溶解/分离?

K_{sp} 1.77×10^{-10} 、 5.35×10^{-13} 、 8.51×10^{-17}

加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / NaCN 形成配离子



$$K_1 = \frac{([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)[\text{Br}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$= K_{\text{稳}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \times K_{sp}(\text{AgBr})$$

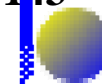
$$= 1.77 \times 10^{10} \times 5.35 \times 10^{-13} = 9.5 \times 10^{-3}$$



$$K_2 = \frac{([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})[\text{Br}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

$$= K_{\text{稳}}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) \times K_{sp}(\text{AgBr})$$

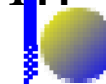
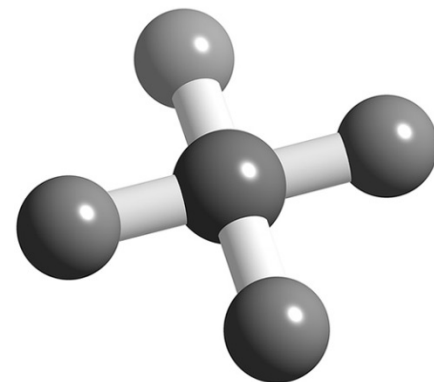
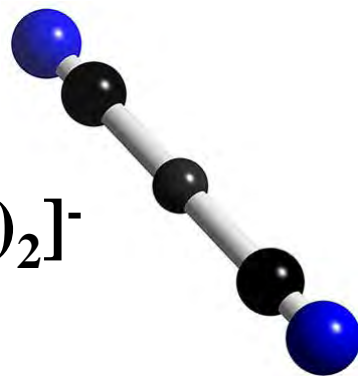
$$= 2.9 \times 10^{13} \times 5.35 \times 10^{-13} = 15.52$$



9.5.5 金的化合物

Au(III)最稳定，**Au(I)**容易发生歧化，易形成配合物 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / [\text{AuCl}_4]^-$

Au(III)的化合物：一定的氧化性，易被草酸/甲醛/葡萄糖等还原成**Au**的溶胶。



9.6 锌族金属

- ★ 9.6.1 锌族金属通性
- ★ 9.6.2 锌族单质
- ★ 9.6.3 锌族化合物

9.6.1 锌族金属的基本性质

IIB 族元素的某些性质类似于 p 区金属

● 锌族原子结构特征为 $(n-1)d^{10}ns^2$,

氧化态情况: Zn +2 Cd +2 Hg +1 +2



● 成键特征: 有一定的共价成分
容易形成配合物

- IIB(Zn/Cd/Hg) 的活泼性依次减弱，与 IIA 金属(Be-Mg- Ca-Sr-Ba)活泼性顺序相反
 - 从 IB→IIB 族，金属活泼性增强
 - IA(碱金属)→II A (碱土金属) 活泼性减弱
- Zn > Cd > H > Cu > Hg > Ag > Au**



9.6.2 锌族单质

1. 存在与冶炼

锌族(亲硫元素), 主要以硫化物存在

闪锌矿 ZnS , 菱锌矿 ZnCO_3 ; 辰砂 HgS/CdS



闪锌矿(ZnS)



菱锌矿(ZnCO_3)



辰砂(HgS)

2. 单质的性质



锌、镉、汞：为银白色金属， $(n-1)d$ 电子不参与形成金属键，熔沸点比铜族金属低，按 $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$ 降低(金属键减弱)

$Zn: 419\text{ }^{\circ}\text{C}; Cd: 321\text{ }^{\circ}\text{C} Hg: -39\text{ }^{\circ}\text{C}$

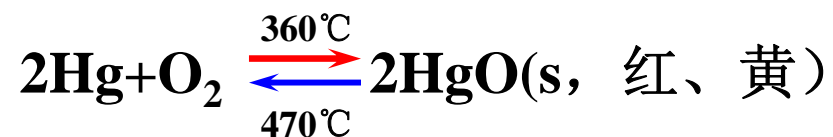
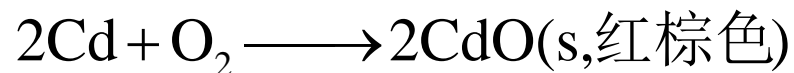
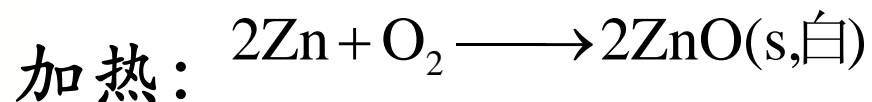
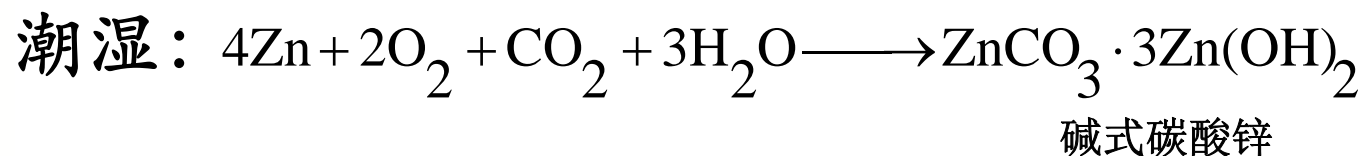
● 易形成合金 黄铜： $Cu-Zn$

汞齐： $Na-Hg / Al-Hg / Ag-Hg$

单质的化学性质

Zn/Cd性质比较相似，Hg较特殊

● 与O₂反应，在干燥空气中稳定

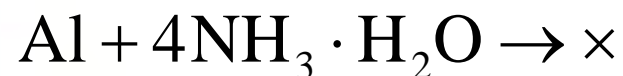
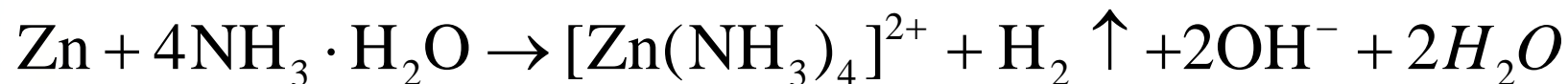
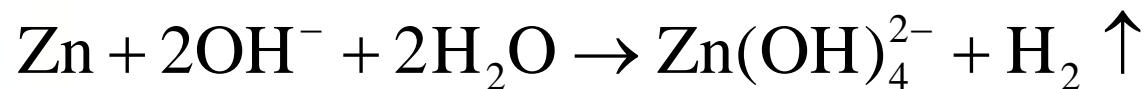


↓ 稳定性下降

- 与 S 作用 $M + S \longrightarrow MS$
 - ZnS (白)
 - CdS (黄)
 - HgS (红, 朱砂)
 - (黑, 辰砂)

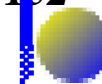
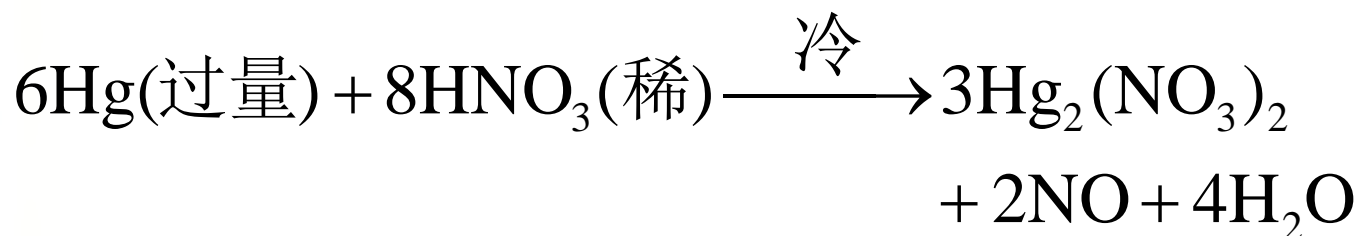
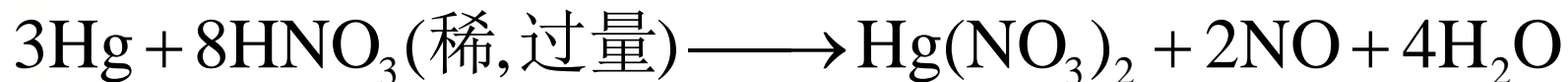
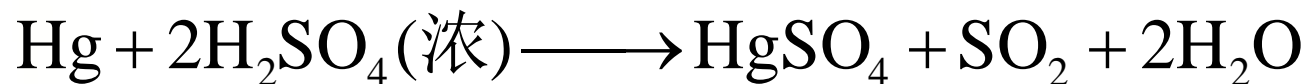
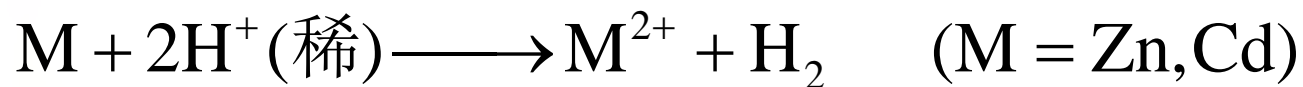
- 锌(两性金属): 与NaOH/氨水反应

与Al 区分: 形成配合物



● 与酸反应

Zn与酸/碱反应；Hg/Cd只与酸反应



9.6.3 锌族化合物

氧化物、硫化物、卤化物和配合物

- M^{2+} 离子：外层18电子，无色；与变形性大的阴离子形成的化合物显共价性质、颜色较深与溶解度极低 ($CdS/HgS/HgI_2$)
- 离子化合物：抗磁性(无成单电子)
- 常见盐：含有结晶水
- 容易形成配离子/配合物

1. 氧化物、氢氧化物及含氧酸盐

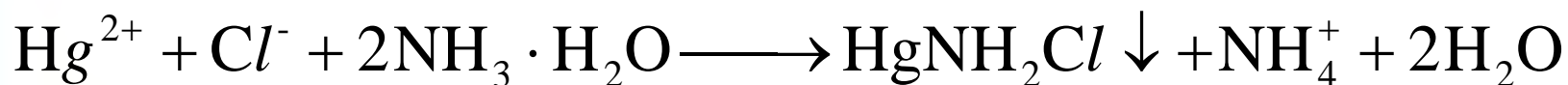
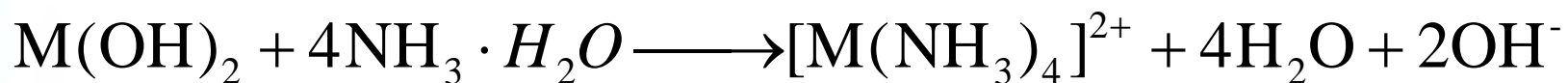
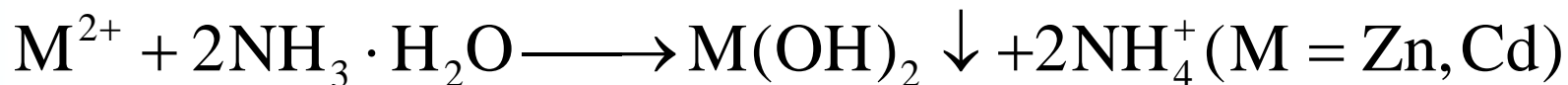
1) 氧化物

物质	ZnO	CdO	HgO
颜色	白色	棕黄色	黄色或红
酸碱性	两性	碱性	碱性
溶解性	溶于酸和碱, 溶于氨水	溶于酸,溶 于氨水	溶于酸,氨 水中不溶

2) 氢氧化物

化合物	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Hg(OH) ₂
稳定性	稳定	稳定	不稳定,立即分解为黄色HgO
酸碱性	两性	碱性	碱性
酸碱中溶解性	溶于酸生成Zn ²⁺ ,溶于碱形成 锌酸盐	溶于酸生成Cd ²⁺ ,缓慢溶于热、浓强碱中	HgO溶于酸形成Hg ²⁺
氨水中溶解性(配位性)	在氨水生成[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	在氨水生成[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	不溶

● 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的作用



氨解反应(与水解类似)

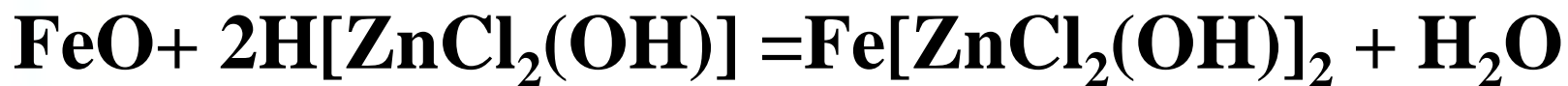
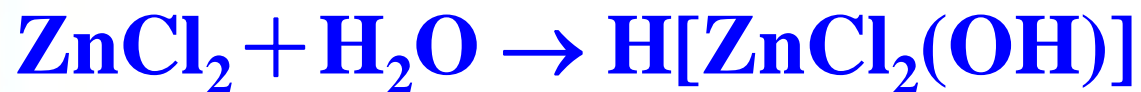
3) 含氧酸盐: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 皓矾

$\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ (锌钡白), 白色涂料

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶于水

2. 卤化物

ZnCl₂: 白色固体，熔点低，易溶于酒精、丙酮等有机溶剂；很强的吸水性，在固体盐中溶解度较大 (283 K, 333 g/100 g H₂O)；溶于水形成**配位酸**，溶解金属氧化物，作为焊接金属的清洗剂和助熔剂。



无水ZnCl₂: 不可湿法制备

汞的氯化物

性质	氯化汞(HgCl_2)	氯化亚汞(Hg_2Cl_2)
分子构型	共价分子, 直线型	共价, 直线型 Cl-Hg-Hg-Cl
俗名, 物性	升汞, 白色针状 晶体, 溶于水, 熔点较低, 易 升华, 剧毒	甘汞, 白色固体, 难溶于水
形成配 合物的 能力	Hg^{2+} 易形成稳 定配合物	Hg_2^{2+} 不易形成配 合物(歧化)

汞的氯化物

● 与氨水的反应



升汞，易升华， 氯化氨基汞
溶于水，剧毒

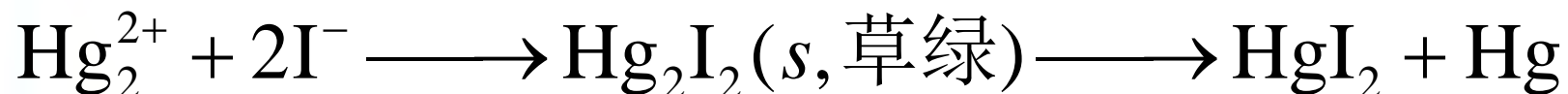
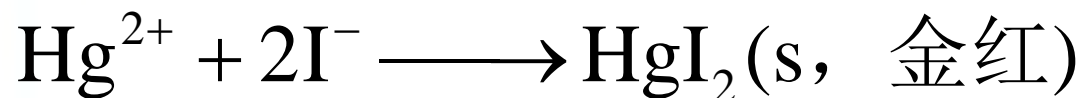
氯化亚汞(Hg_2Cl_2): 难溶于水, 与 NH_3 反应

发生歧化 $\text{Hg} + \text{Hg(II)}$:

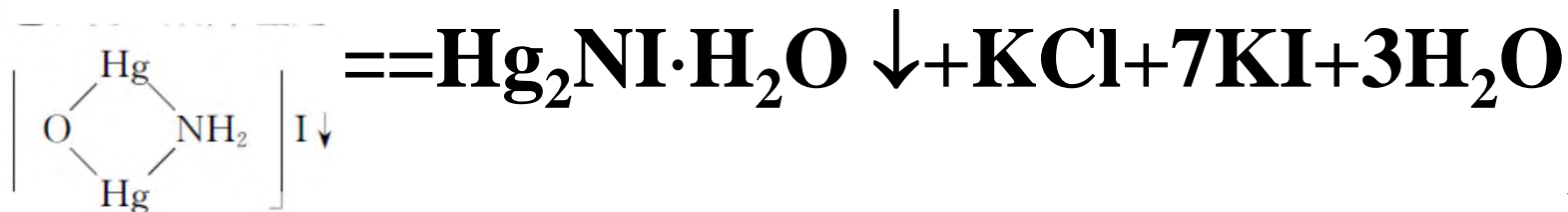


(歧化反应)




● 与 I⁻ 的反应



K₂[HgI₄] + KOH 溶液为奈斯勒试剂，检出微量 NH₄⁺ 离子；与 NH₄⁺ 离子反应立刻生成红棕色的碘化氧合·氨基二汞(II)沉淀。



3. 硫化物

化合物	ZnS	CdS	HgS
颜色			
溶解性	溶于稀HCl	溶于浓HCl	溶于王水或浓Na ₂ S

注意：天然矿物HgS为红色，从溶液中沉淀出的HgS为黑色。

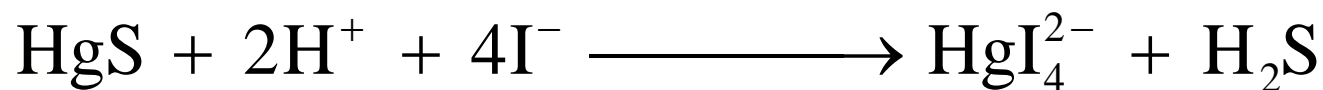
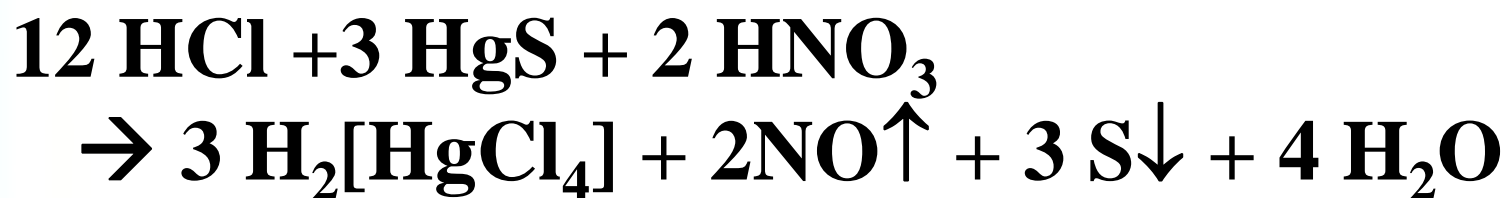
● 与 S^{2-} 作用： 硫化物的溶解性差异较大；
对锌族离子进行逐步分离

$Zn^{2+} + H_2S \longrightarrow ZnS (s, \text{白})$ ，在氨碱性条件下沉淀完全，溶于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的HCl；

$Cd^{2+} + H_2S \longrightarrow CdS(s, \text{黄})$ ，稀酸性条件下沉淀完全，溶于较浓HCl中

$ZnSO_4(aq) + BaS(aq) \longrightarrow ZnS \cdot BaSO_4(s, \text{白})$
锌钡白(立德粉)

▼ HgS : $K_{\text{sp}}=1.6 \times 10^{-52}$, 难溶于水, 不溶于浓盐酸, 也不溶于浓 HNO_3 , 溶于王水或 HCl / KI 混合物、过量 Na_2S 溶液



4. 配合物

常见配位数为4或6, sp^3/sp^3d^2 杂化.

(1) 与氨形成的配合物: Zn^{2+}, Cd^{2+} 与氨水形成 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, 而 Hg^{2+} 形成白色沉淀 $Hg(NH_2)Cl$, Hg_2^{2+} 形成灰色沉淀;

(2) 与 CN^- 形成配合物

$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ 均形成稳定的 $[M(CN)_4]^{2-}$ 配合物, 且从上到下稳定性依次增强

(3) 与 X^- (F^- 除外) 形成配合物: Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 与 X^- 形成配合物不稳定, 而 Hg^{2+} 的卤素配合物稳定性按 $Cl^- < Br^- < I^-$ 增加.

$K[HgI_4]$ 和 KOH 溶液: 奈斯勒试剂

(4) Hg^{2+} 与 SCN^- 形成稳定的无色

$[Hg(SCN)_4]^{2-}$ 配合物: 检验 Zn^{2+} 。

5. Hg(I)和Hg(II)的转化

$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}\downarrow + \text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ 正向进行？

反应平衡常数很小(8.36×10^{-3})，加入可沉淀 Hg^{2+} 离子的试剂如 OH^- , NH_3 , S^{2-} 等或配合剂如 I^- , CN^- 等，平衡向右移动(歧化反应)



9.6.4 锌族的生物作用

锌在体内的含量为1.5~2.5克，是人体必不可少的微量元素之一，参与人体的免疫、认知、调节人体生命活动等多种功能。

缺锌症以慢性的、非炎性皮炎为特征，皮肤增厚。当摄入锌过多时引起锌中毒。表现为胃部不适、眩晕、恶心。

镉/汞 剧毒： Cd： 肝肾累积 — 骨痛病；

Hg及有机Hg中毒： 水俣病

https://en.wikipedia.org/wiki/Minamata_disease

https://en.wikipedia.org/wiki/Itai-itai_disease

问题

如何鉴别和分离 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} ?

解:

鉴别: 滴加 SnCl_2 溶液,先有白色沉淀,过量转成灰 \rightarrow 黑色沉淀的是 Hg^{2+} ; 立即有黑色沉淀生成的是 Hg_2^{2+} .

分离: 加入过量的浓 HCl , Hg^{2+} 以 HgCl_4^{2-} 形式转入溶液相而 Hg_2^{2+} 以 Hg_2Cl_2 沉淀形式存在.

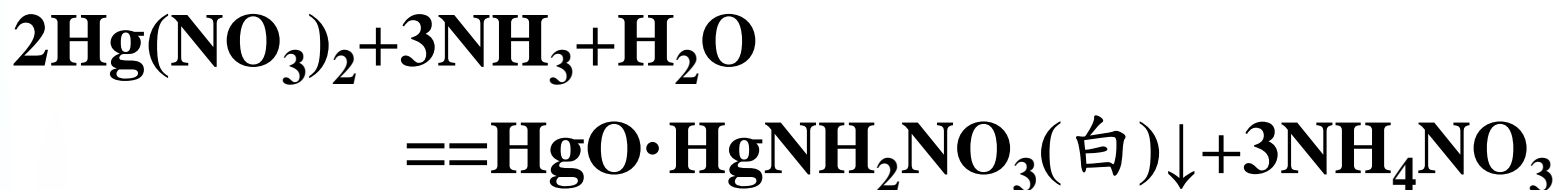
现有 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 加入以下试剂, 写出现象和方程式.

	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
氨水		
浓HCl		
NaOH		
KI		
H_2S		
SnCl_2		

试剂	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
氨水	白色沉淀	灰色沉淀
浓HCl	无色溶液	黑色沉淀
NaOH	黄色沉淀	棕褐色沉淀
KI	洋红色沉淀,过量 变无色溶液	黄褐色沉淀,过量沉淀溶 解,有黑色沉淀生成
H_2S	黑色沉淀	黑色沉淀
SnCl_2	先有白色沉淀后转 为黑色沉淀	黑色沉淀

相关反应:

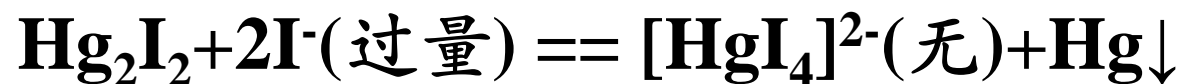
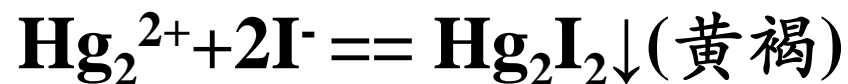
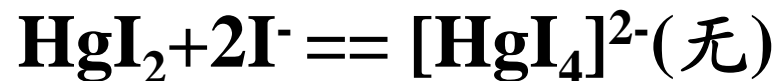
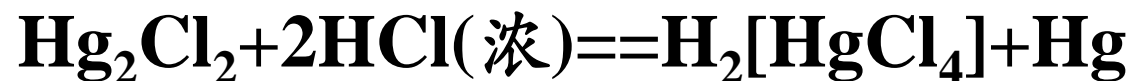
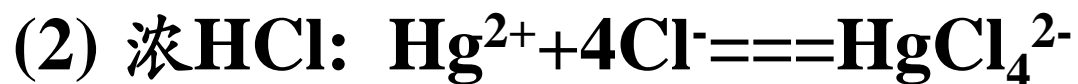
(1) 氨解:



如果是 HgCl_2 , 产物仍为白色沉淀



相关反应:



相关反应：

