

第10章 过渡金属元素

✿ 10.1 配合物的结构和异构现象

✿ 10.2 配合物的价键理论

✿ 10.3 配合物的晶体场理论

✿ 10.4 3d过渡金属

✿ 10.5 4d和5d过渡金属

IIIB族

~

VIII族

ds block

21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.39
39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^5s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.94	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ [99]	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4
57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6
89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭎* $(6d^27s^2)$ [261]	105 Db 𨭏* $(6d^37s^2)$ [262]	106 Sg 𨭐* $(6d^47s^2)$ [263]	107 Bh 𨭑* $(6d^57s^2)$ [262]	108 Hs 𨭒* $(6d^67s^2)$ [265]	109 Mt 𨭓* $(6d^77s^2)$ [266]	110 Ds 𨭔* $(6d^97s^1)$ [269]	111 Rg 𨭕* $(6d^{10}7s^1)$ [272]	112 Cn 𨭖* $(6d^{10}7s^2)$ [285]

d block

过渡金属元素: 电子未完全充满n-1层的d轨道或n-2层f轨道的金属元素, 包括第一/二/三过渡系元素

Ln(镧系)/An(锕系): 见第11章

10.1 配合物的结构和异构现象

10.1.1 配合物的空间构型

10.1.2 配合物的异构现象

10.1.1 配合物的空间构型

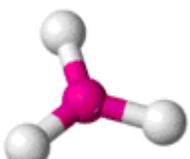
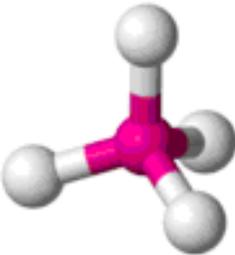
配合物的空间构型(即配位多面体的构型):

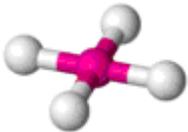
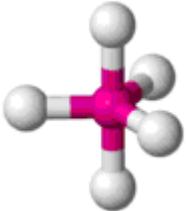
中心离子+配位原子, 将配位原子看作点, 以线连接各点, 形成配位多面体。

其空间构型与中心离子的配位数的多少密切相关。

要求: 各配位原子之间斥力最小

表10.1 过渡金属配合物的常见空间构型

CN	中心原子轨道杂化类型	空间构型	结构示意图	实例
2	sp	直线		$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	sp ²	平面三角形		$[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{HgI}_3]^-$
4	sp ³	四面体		$[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$

4	dsp^2	平面正方形		$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ $[PtCl_4]^{2-}$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$
5	dsp^3 (sp^3d)	三角双锥		$Fe(CO)_5$ $[CuCl_5]^{2-}$ $[Cu(bipy)_2I]^+$
5	d^2sp^2 (d^4s)	正方锥形		$[Co(CN)_5]^{3-}$ $[TiF_5]^{2-}$
6	d^2sp^3 (sp^3d^2)	正八面体		$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[PtCl_6]^{2-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

10.1.2 配合物的异构现象

有机物的同分异构： C_4H_{10}

配合物的异构：组成相同而结构不同。常见有两类：结构异构和立体(或空间)异构。

1. 结构异构

配合物内外界不同、或键合异构等。

各异构体间的物理和化学性质差异很大。

配体异构：

例：配合物的组成为 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，可能有三种结构异构体：



键合异构：



2. 立体异构

立体异构：是指配合物的化学组成相同，配体在空间的排列位置不同而产生异构现象。

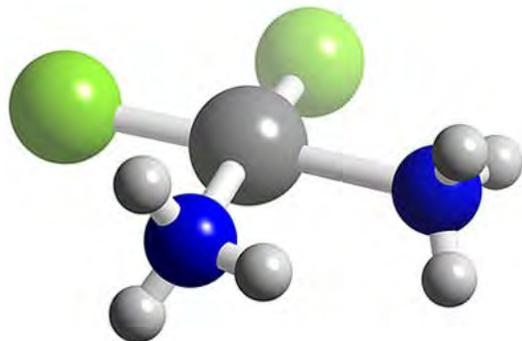
包括几何异构和旋光异构。

1) 几何异构：顺反异构最常见

四配位的 MA_2B_2 ：平面四边形

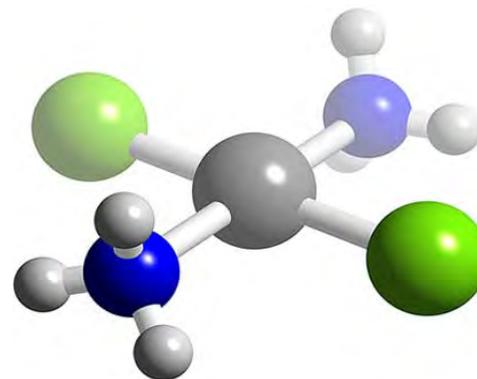
六配位的 MA_2B_4 ：八面体

平面四边形配合物 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$



cis- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

偶极矩 $\mu \neq 0$



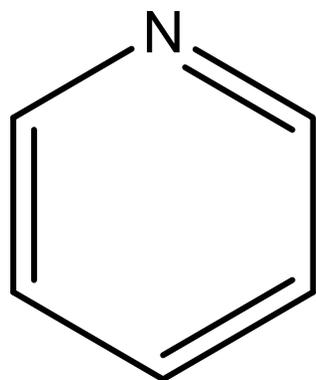
trans- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$

偶极矩 $\mu = 0$ (无抗癌活性)

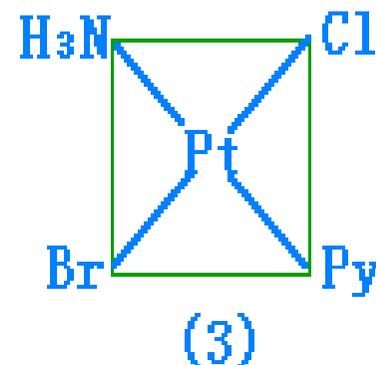
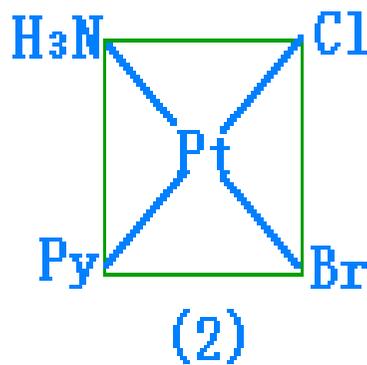
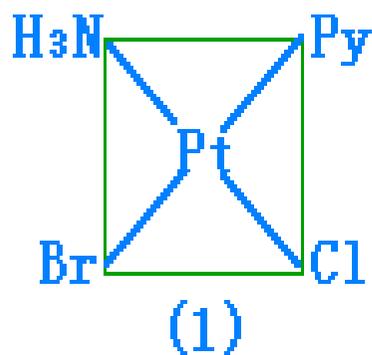
平面正方形配合物的几何异构体数目

类型	MA_1B_3	MA_2B_2	MABC_2	MABCD
异构体数目	1	2	2	3

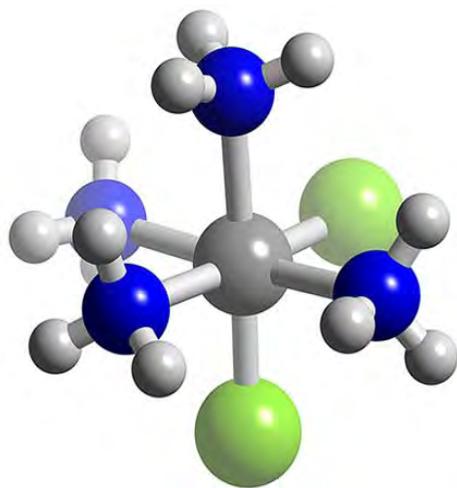
[PtBrCl(NH₃)Py]的几何异构体:



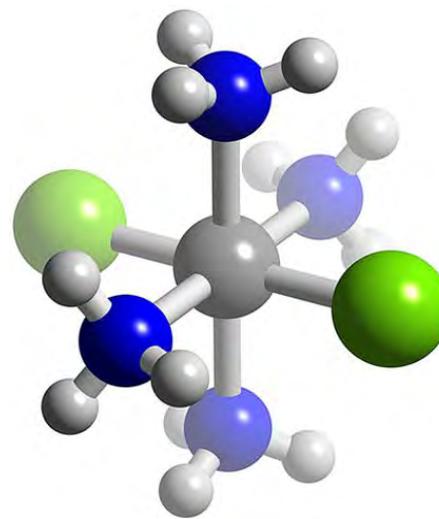
Py == pyridine
(吡啶)



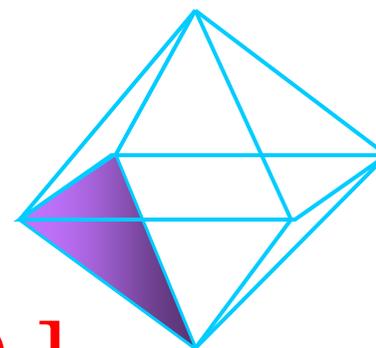
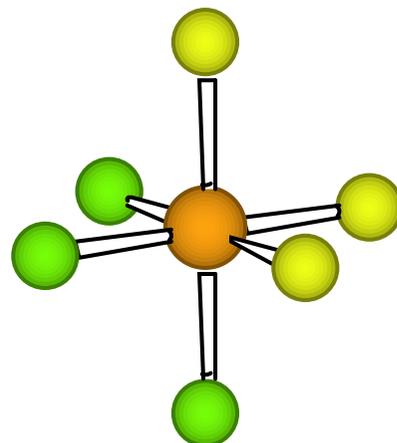
例：八面体配合物 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$



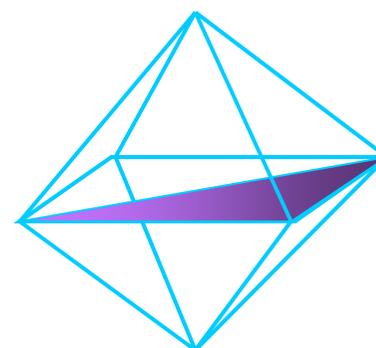
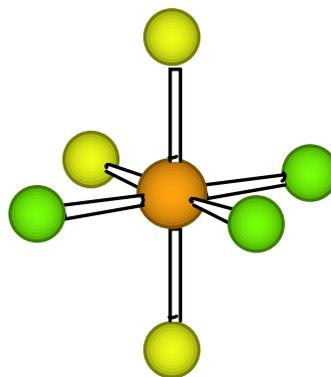
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$
顺式



$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$
反式



面式-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]



经式-[Co(NO₂)₃(NH₃)₃]

八面体配合物的几何异构体数目

类型	MA_5B	MA_4B_2	MA_3B_3	$\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$	$\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$
异构体数目	1	2	2	3	5

2) 对映异构

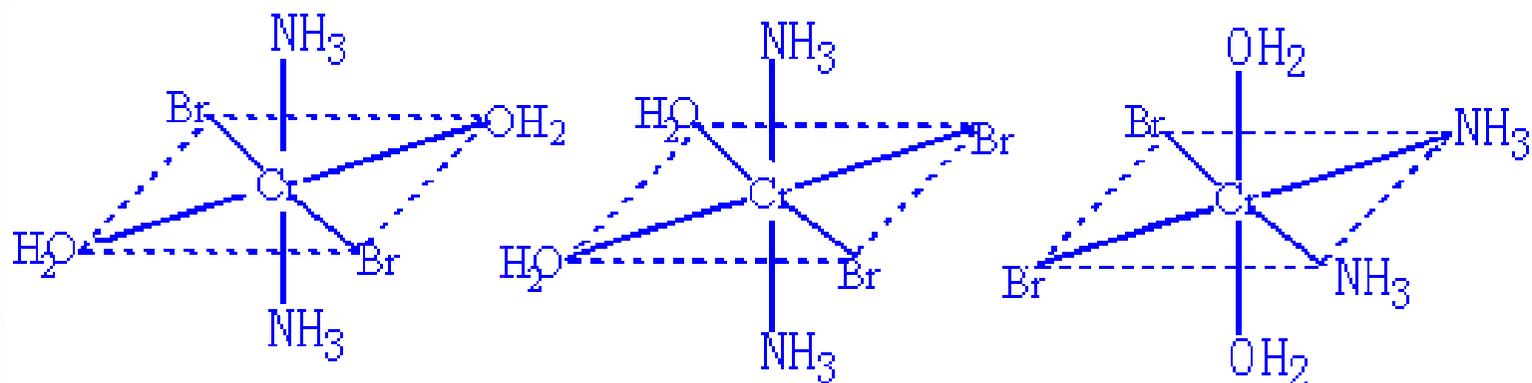
对映异构是指两种异构体的对称关系类似于人的左手和右手，互成镜像关系。

互为旋光异构体的化合物熔点、折光率、溶解度、热力学稳定性等几乎无差异，仅在使用偏振光偏转的方向上不同——右旋异构体(用 + 表示)和左旋异构体(用 - 表示)。

有机： R/S ， 无机配合物： Λ/Δ

L -氨基酸和 D -糖：自然界存在

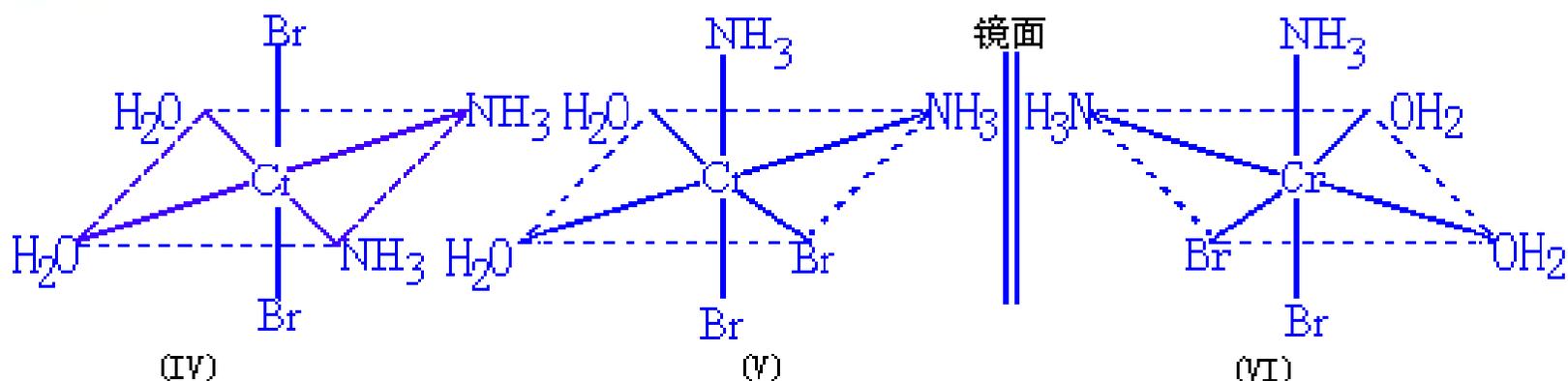
例：八面体配合物 $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^+$



(I) 同种配体全在对位

(II) NH_3 在对位
 $\text{H}_2\text{O}, \text{Br}$ 在邻位

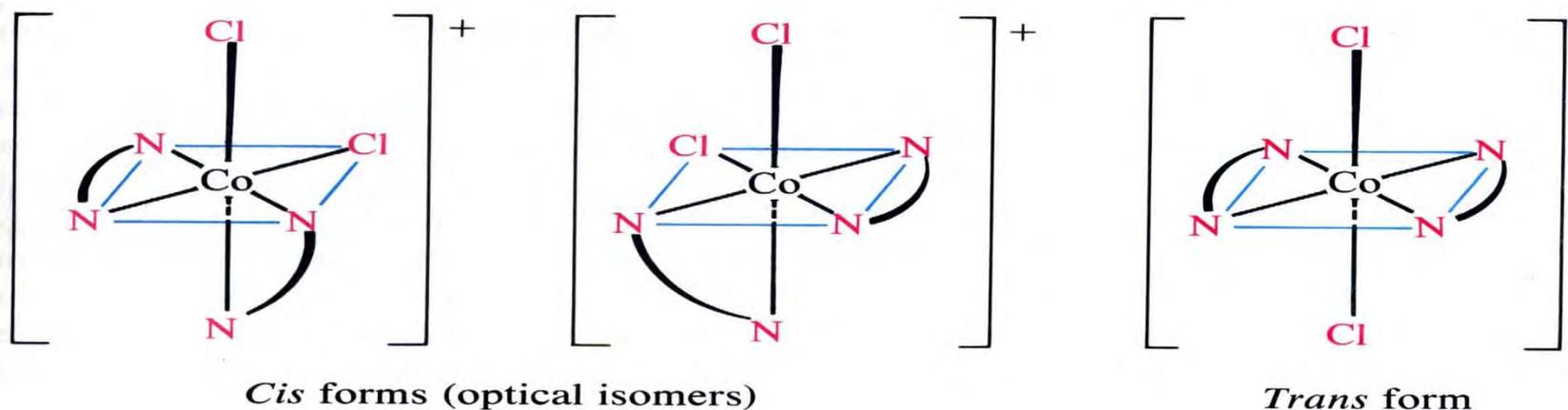
(III) H_2O 在对位
 NH_3, Br 在邻位



(IV)
 Br 在对位
 $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ 在邻位

(V) (VI)
同种配体全在邻位, 二者互成镜像

例：顺式- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$



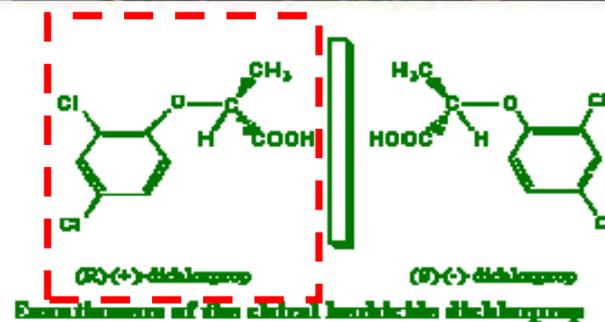
旋光异构体在生物体内的功能差异明显。
如烟草中左旋尼古丁的毒性要比右旋尼古丁(合成)毒性大的多

手性异构体的生物活性、毒性和降解过程等在手性环境下表现显著不同

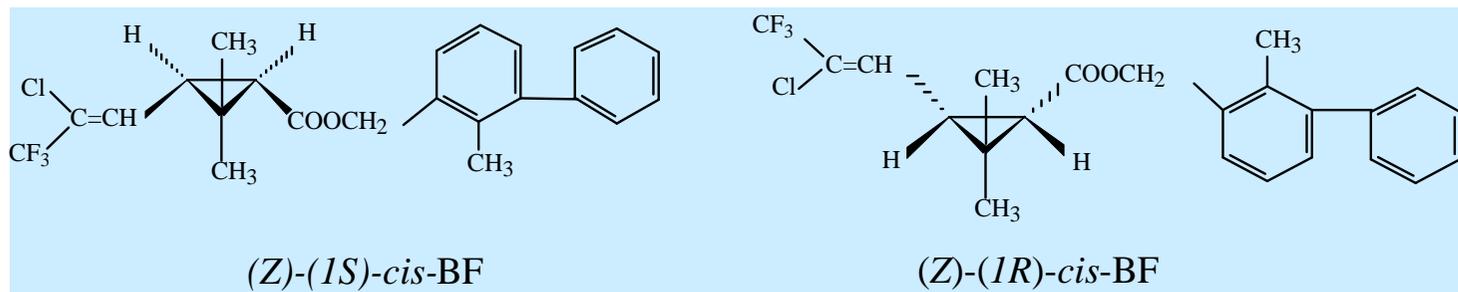


反应停：*R*-沙利多胺具有镇静作用，而*S*-异构体致畸。

多巴、氯胺酮、心得安、青霉素胺、乙胺丁醇等



联苯菊酯 (bifenthrin)

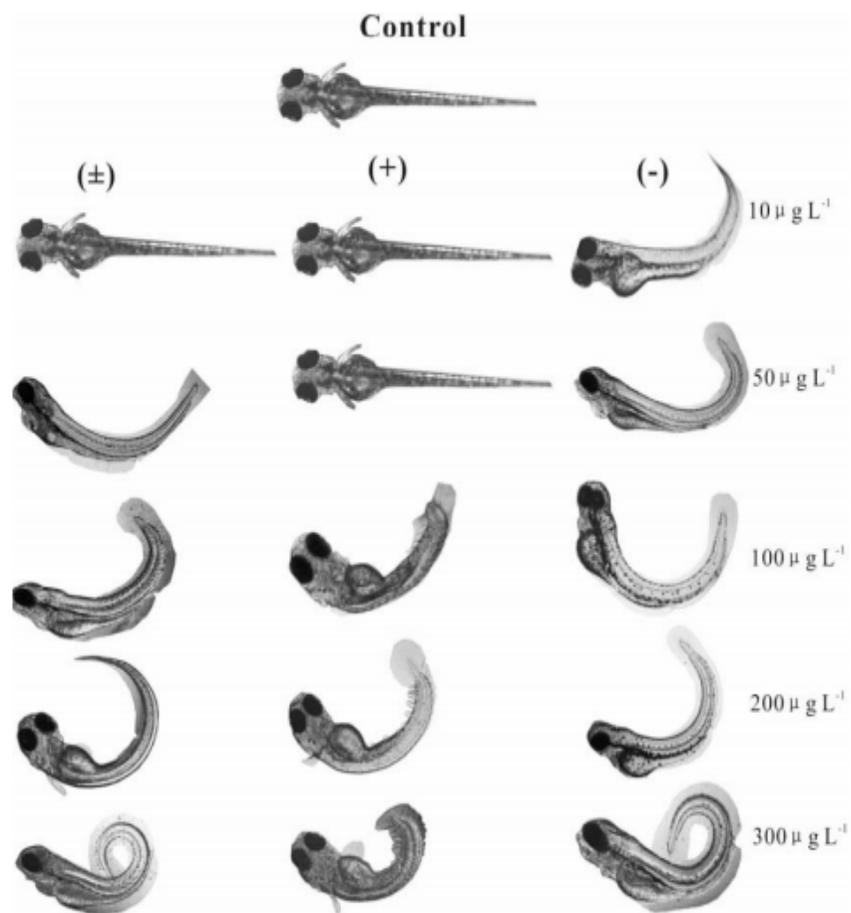


杀虫活性 (active)

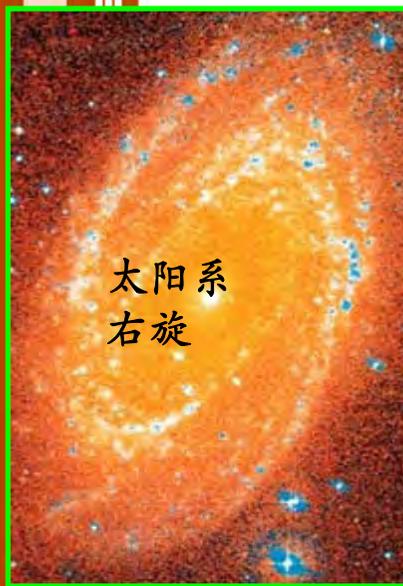
(inactive)

毒性(内分泌干扰) —

+++++



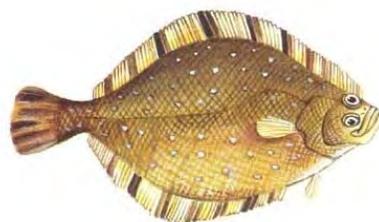
功夫菊酯对斑马鱼胚胎发育的致畸效应
(-)-LCT > (+)-LCT



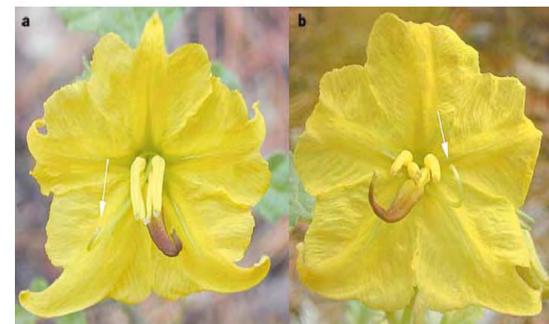
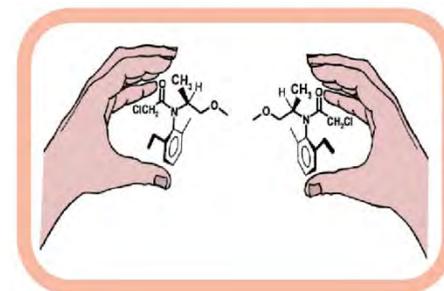
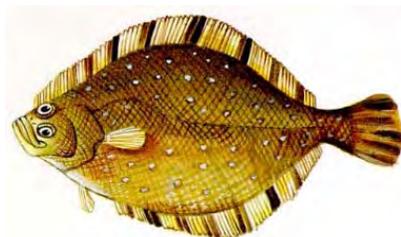
太阳系
右旋



大西洋上的阿尔贝托
飓风右旋



鲽鱼 鲆鱼



无机化学电子教案



右螺旋核酸



右手性螺线



日本左手性紫藤



中国右手性紫藤

Chirality: It's the same thing...only different.

Smith SW *Toxicol. Sci.* May 15, 2009

Chirality: A challenge for the environmental scientists

Ali I et al. *Science*, July 25, 2003

10.2 配合物的价键理论

10.2.1 基本要点

10.2.2 中心原子轨道杂化类型 与配合物的磁性

10.2.3 外轨型(高自旋)和内轨型 (低自旋)配合物

10.2.4 价键理论的局限性

10.2.1 基本要点

杂化轨道理论

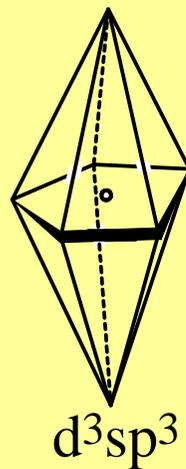
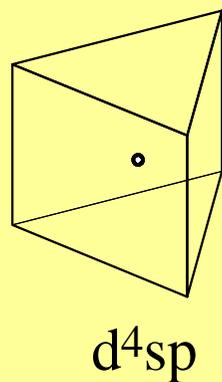
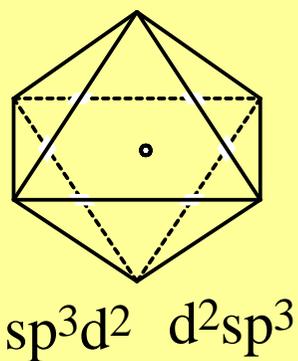
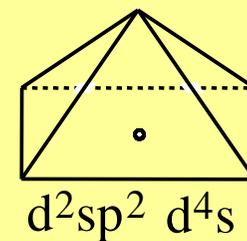
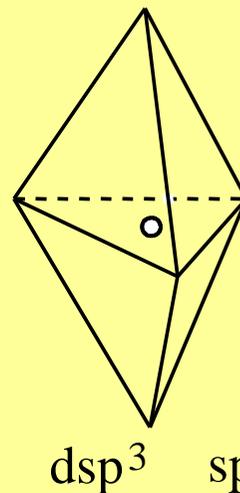
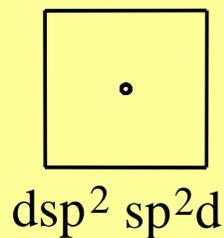
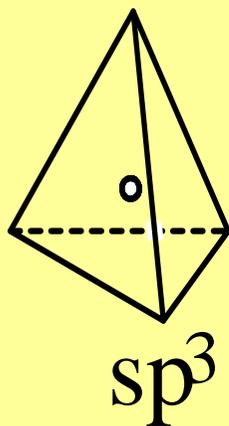
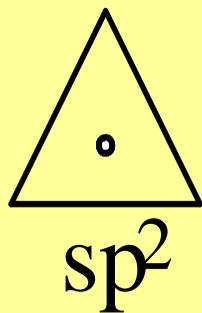
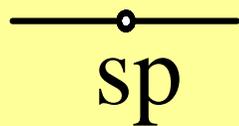
(1) 形成配位键：中心原子以空轨道接受配体的孤对电子，形成 σ 配键，即 $M \leftarrow L$ 共价键；

(2) 轨道杂化：能量相近的价层空轨道进行杂化，形成具有一定空间伸展方向的、能量相同的杂化轨道，每一个空的杂化轨道接受配位原子的一对孤对电子形成配位键；

(3) 空间构型：中心原子杂化轨道的伸展方向决定了配位键的方向和空间构型。

10.2.2 中心原子杂化类型和磁性

1. 杂化轨道和空间构型



2 配合物的磁性

有成单电子时表现顺磁性，无成单电子则为抗(反)磁性；磁矩大小反映磁性的强弱。

磁矩： $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ (B.M.)玻尔磁子

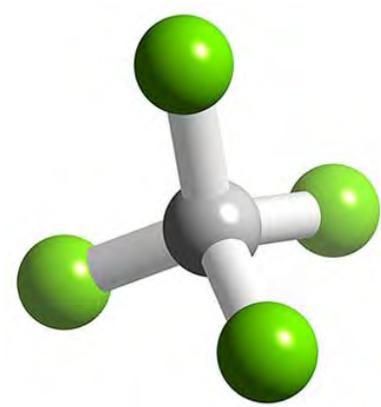
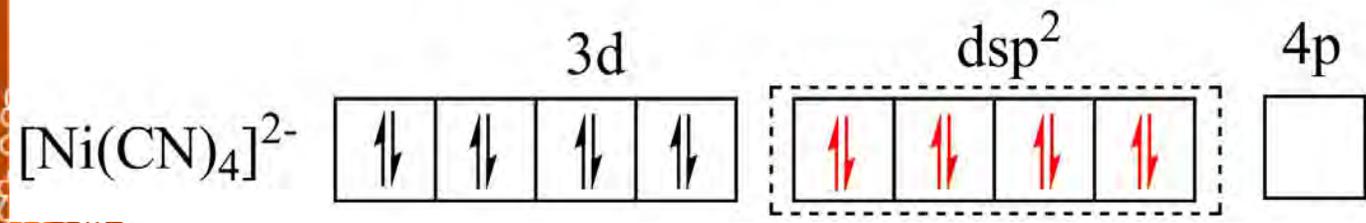
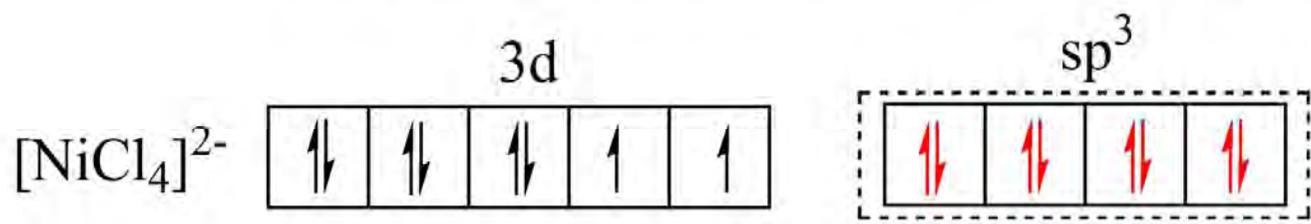
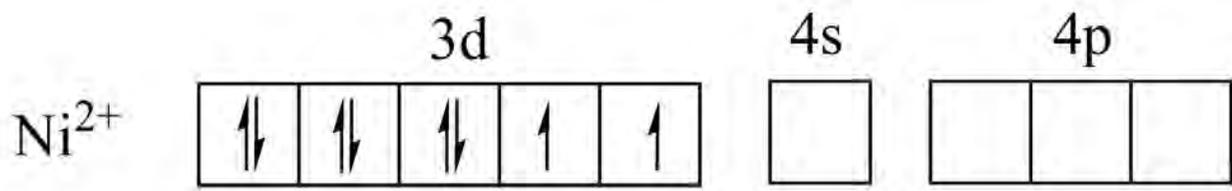
n —— 未成对电子数

n	0	1	2	3	4	5
$\mu/\text{B.M.}$	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

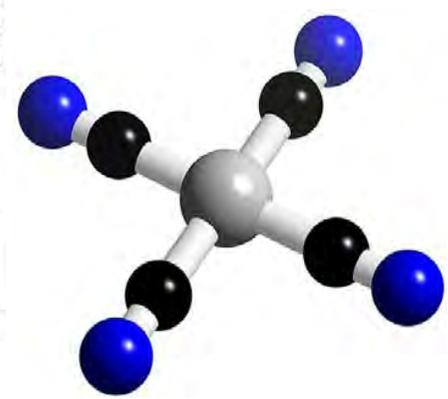
例 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\text{Ti}^{3+}: 3d^1$ $\mu = 1.73$ $n=1$

$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ $\text{Mn}^{3+}: 3d^4$ $\mu = 3.18$ $n=2$

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{Fe}^{3+}: 3d^5$ $\mu = 2.40$ $n=1$



$[\text{NiCl}_4]^{2-}$



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 的空间构型：**正四面体**

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的空间构型：**平面正方形**

10.2.3 外轨型和内轨型配合物

1. 外轨型配合物

在形成配合物时，中心离子的电子构型不发生改变，仅用外层空轨道 $ns/np/nd$ 进行杂化，生成杂化轨道与配体结合。

典型配体：常为电负性大的配位原子，如卤素、氧等，不易给出孤对电子，倾向于占据中心离子的最外层轨道，形成**外轨型配合物**，如 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 。

2. 内轨型配合物

中心离子的 $(n-1)d$ 空轨道参与杂化后形成的配合物称为内轨型配合物。

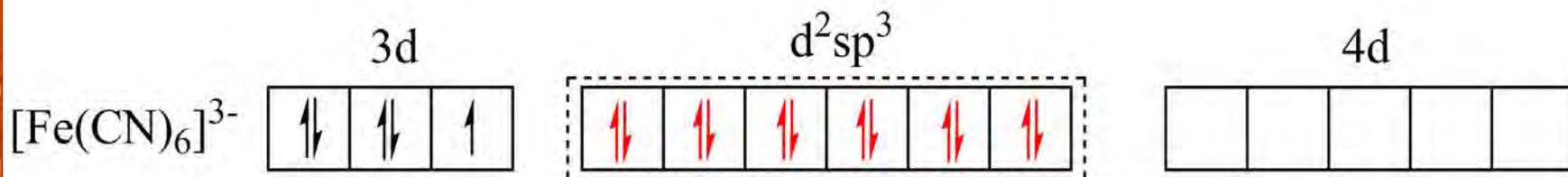
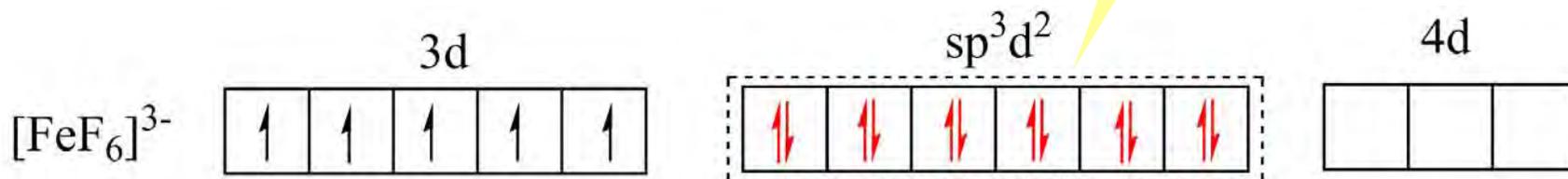
典型配体：电负性小的配位原子，容易给出孤对电子，如 CN^- 、 NO_2^- 等，使中心离子的 $(n-1)d$ 电子重排而空出部分 d 轨道。

由于 $E_{(n-1)d} < E_{nd}$ ，对于同一中心离子，

稳定性：内轨型配合物 $>$ 外轨型配合物

外轨型

例：



内轨型

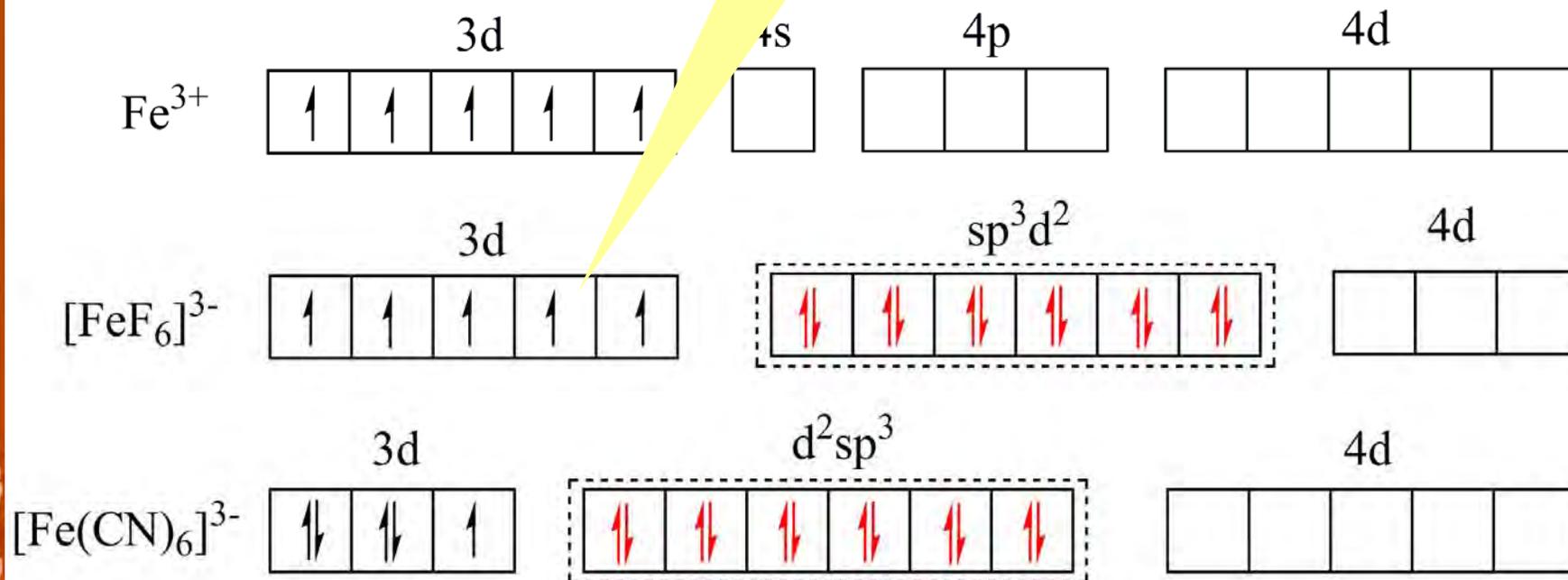
3.高自旋和低自旋配合物

对同一中心原子(离子)与配体形成配合物，
成单电子多的状态，高自旋态，磁矩较大
成单电子少的状态，低自旋态，磁矩较小

注意：配合物的高、低自旋是相对的，仅对同一中心离子而言。

例：

高自旋



[FeF₆]³⁻ 成单电子数为5

低自旋

[Fe(CN)₆]³⁻ 成单电子数为1

4.判断配合物空间构型的方法

- (1) 由磁矩 μ 或潜在条件(如配体强、弱/离子状态)计算/推出中心离子的成单电子数, 写出中心离子的价电子排布式;
- (2) 由配位数结合电子排布推断中心离子的杂化类型, 确定参与杂化的原子轨道;
- (3) 由杂化类型确定配合物的空间构型。

杂化类型	sp	sp^2	sp^3	dsp^2	sp^3d dsp^3	sp^3d^2 d^2sp^3
空间构型	直线型	三角形	正四面体	正方形	三角双锥	正八面体

(4) 由杂化类型确定配合物类型。

是内轨型还是外轨型配合物？

低自旋或高自旋配合物？

由价键理论分析配离子的结构特征

配离子	磁矩 /BM	杂化 轨道 类型	空间 构型	内或 外轨	高或 低自 旋
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.8	d^2sp^3	八面体	内	低
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	0	sp^3	四面体	外	低
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	5.9	sp^3d^2	八面体	外	高
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0	sp^3	四面体	外	低
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0	dsp^3	三角双锥	内	低

10.2.4 价键理论的局限性

成功之处：

- (1) 来源于经典的共价键理论，容易被接受；
- (2) 解释配合物的空间构型和磁性问题的；
- (3) 解释内轨型和外轨型配合物的相对稳定性问题

不足之处:

1. 不能定量或半定量说明配合物的稳定性。如不能说明第4周期八面体配离子的稳定性： $d^0 < d^1 < d^2 < d^3 < d^4 > d^5 < d^6 < d^7 < d^8 < d^9 > d^{10}$
2. 配离子/配合物的颜色和特征光谱
3. 特殊构型的配合物的构型与杂化:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$: 无法解释为平面四方形构型; $3d^9$ 组态很难形成 dsp^2 杂化

形成某些非经典配合物, 如夹心结构式配合物(二茂铁和二茂铬等)

10.3 配合物的晶体场理论

- ★ 10.3.1 基本要点
- ★ 10.3.2 晶体场中的能级分裂
- ★ 10.3.3 晶体场中的d电子排布
—高自旋与低自旋
- ★ 10.3.4 晶体场稳定化能
- ★ 10.3.5 晶体场理论的应用

10.3.1 基本要点

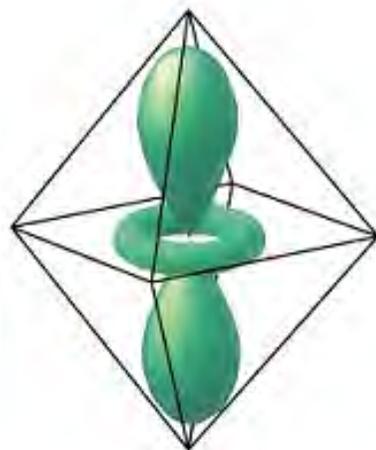
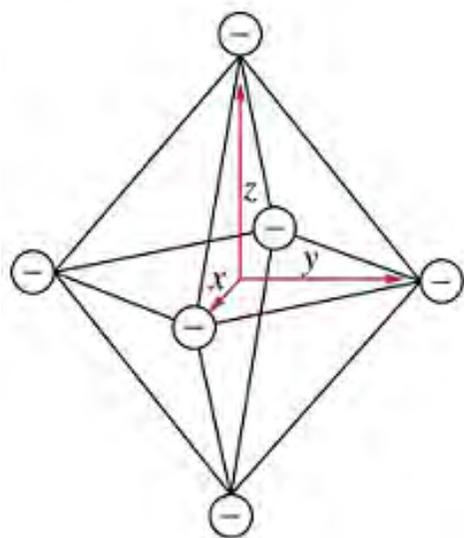
- (1) 将配体看成点电荷；中心离子与配体之间为典型静电作用力；
- (2) 晶体场是指配体对中心离子产生的静电场。在晶体场作用下，中心离子简并的5条d轨道分裂为2组或2组以上能级不同的新轨道 → 晶体场分裂能(Δ)；
- (3) d电子在新的轨道和能级上重新排布，产生晶体场稳定化能(CFSE)。

10.3.2 晶体场中的能级分裂

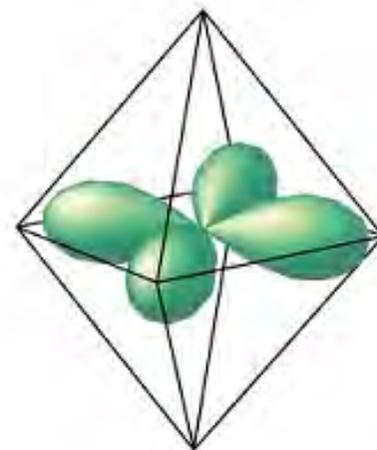
1. d轨道在八面体场中的分裂

在八面体配合物中，6个配位体分别占据6个顶点 → 形成八面体场。

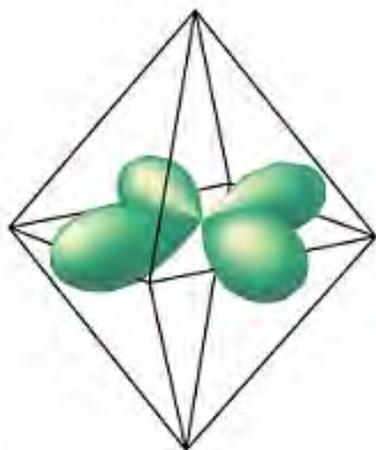
d轨道在八面体场中的分裂



d_z^2



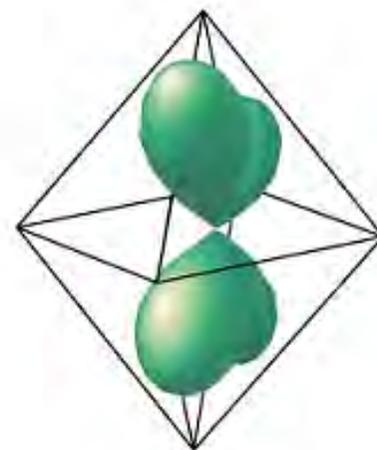
$d_{x^2-y^2}$



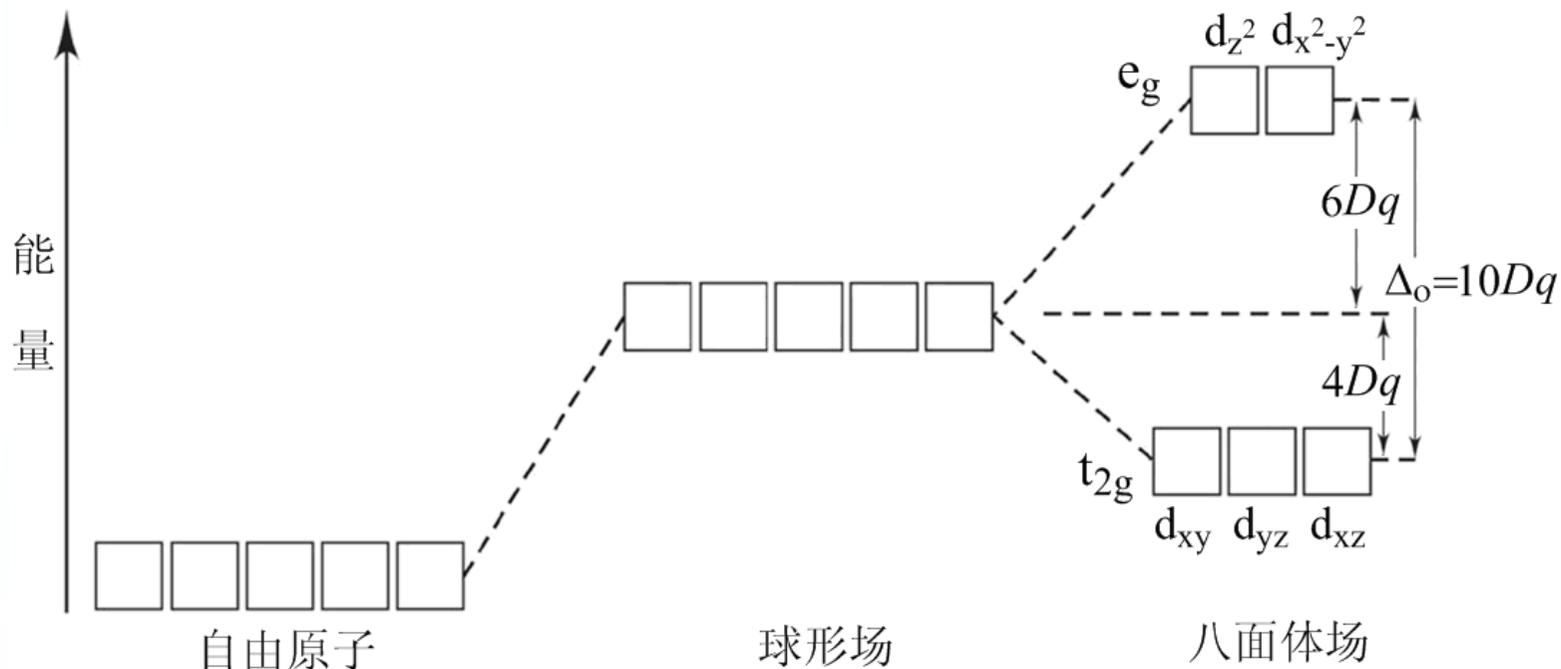
d_{xy}



d_{yz}



d_{xz}



八面体场中的d轨道分裂

分裂能(Δ): 指中心离子的d轨道发生分裂后, 最高d轨道的能量与最低d轨道的能量差。令 $\Delta_o = 10 Dq$, t_{2g} 轨道能量降低 $4 Dq$, 而 e_g 轨道能量则上升 $6 Dq$ 。

2.影响分裂能大小的因素

中心离子、配位体、晶体场类型

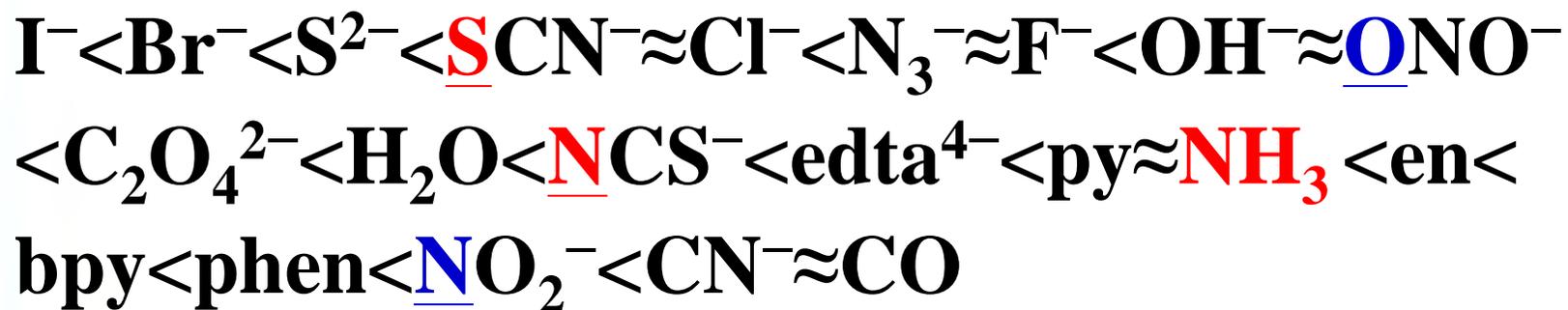
(1) 氧化态：中心离子的氧化态越高，晶体场分裂能越大； $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$

(2) 周期表中位置：中心离子的周期数越大，晶体场分裂能越大； $\text{Co}^{3+} < \text{Rh}^{3+} < \text{Ir}^{3+}$

(3) 配位体：对相同中心离子、相同构型时，分裂能的大小与配体密切相关

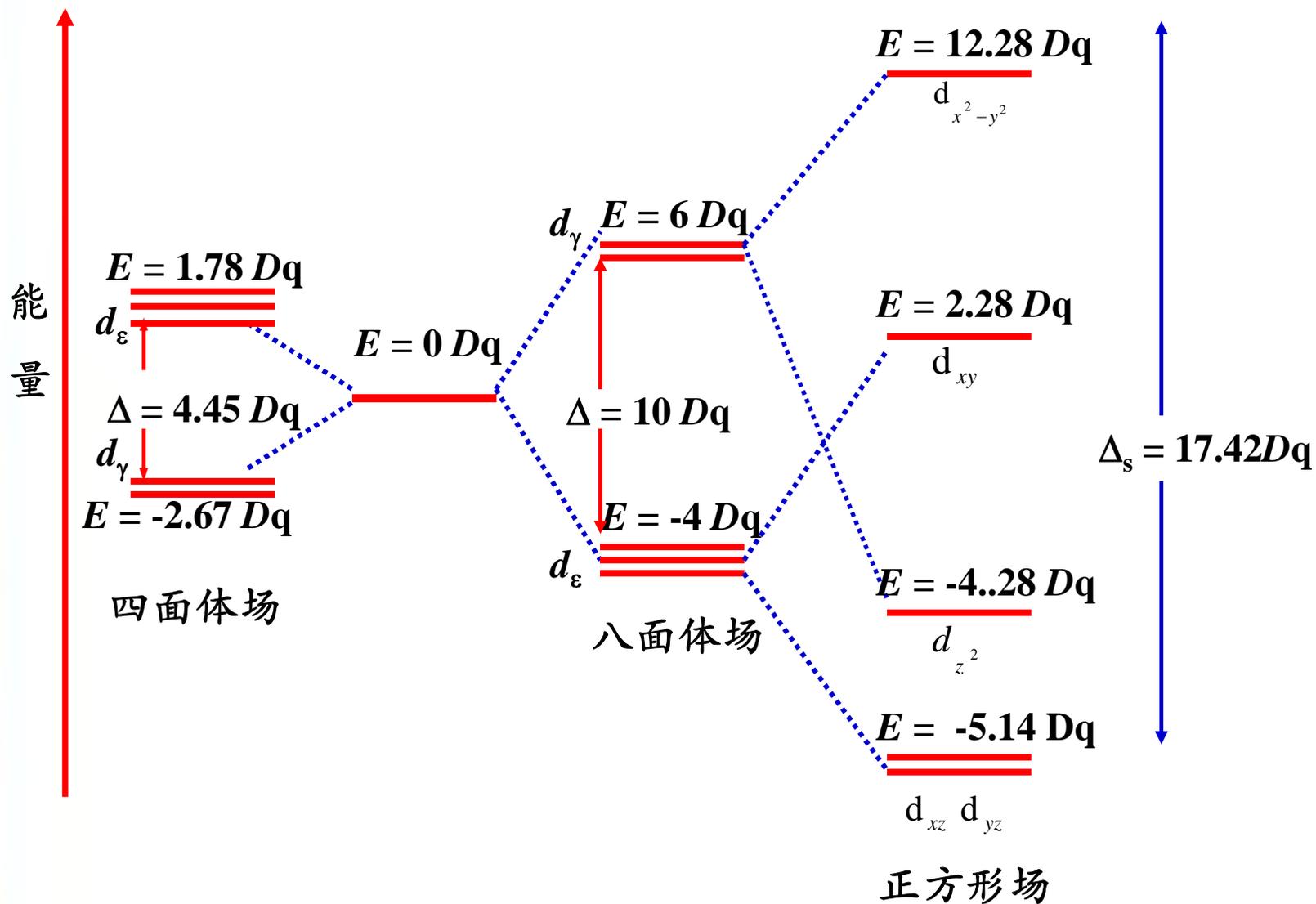
—— 光谱化学序列

光谱化学序列：配体从弱到强的顺序



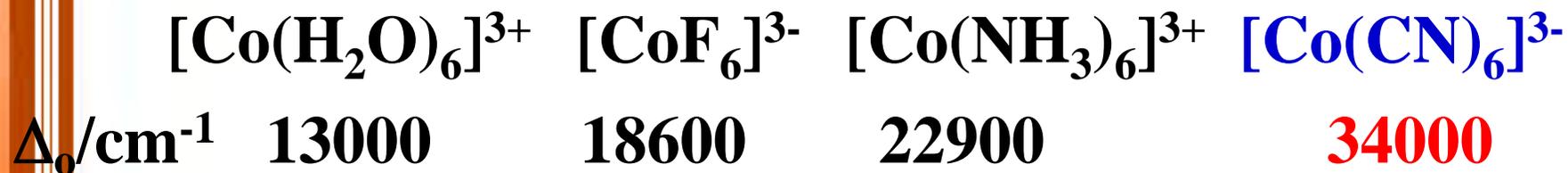
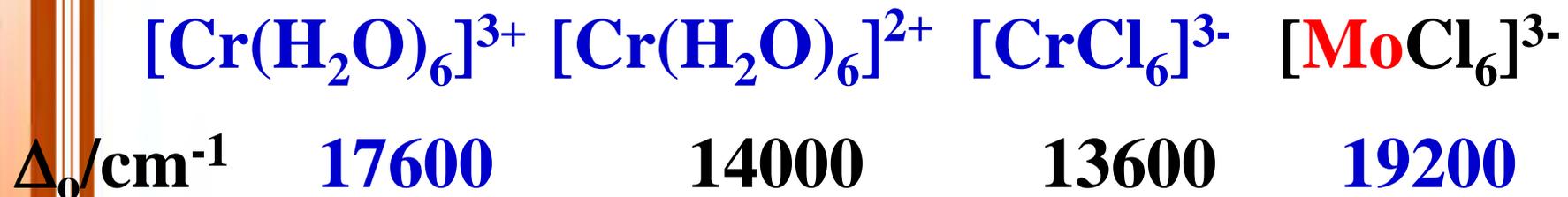
(4) 晶体场：对于中心离子和配体都相同，但空间构型不同的配合物，由于所受配体的斥力存在差异，分裂后各d轨道的能级分布和晶体场分裂能不同。

四面体场和八面体场



不同晶体场中 Δ 相对大小示意图

例：



四面体场 $4.45 Dq$ CoCl_4^{2-} 的 $\Delta_t = 3100 \text{ cm}^{-1}$

八面体场 $10 Dq$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的 $\Delta_o = 33800 \text{ cm}^{-1}$

正方形场 $17.42 Dq$ $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 的 $\Delta_s = 35500 \text{ cm}^{-1}$

10.3.3 晶体场中d电子排布

——高自旋和低自旋

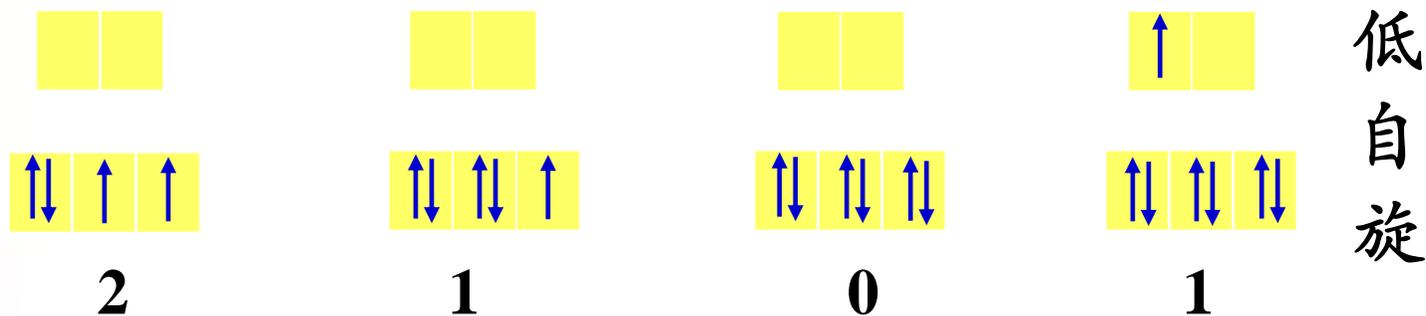
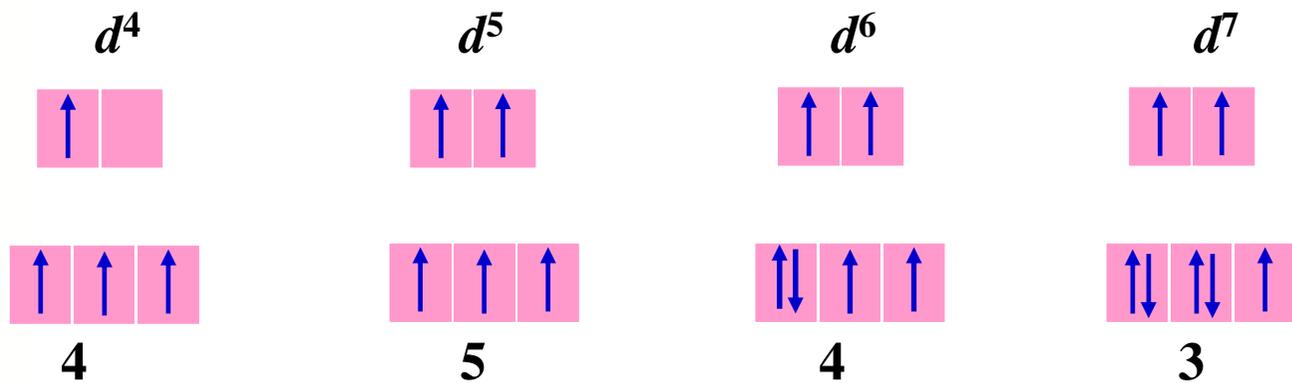
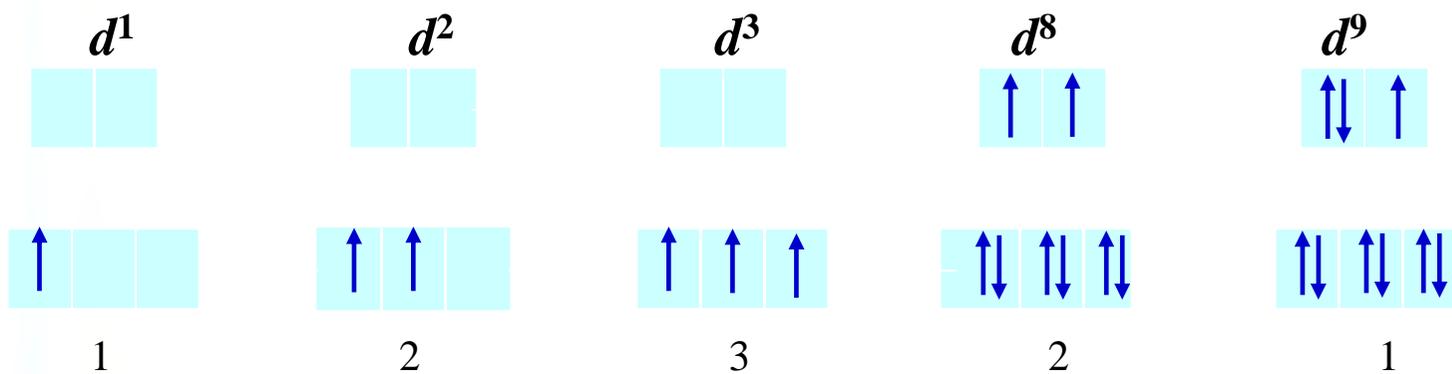
在分裂后d轨道中，d电子的排布原则：

- ①能量最低原理
- ②泡利不相容原理
- ③洪特规则

电子成对能(P)：两个电子进入同一轨道时需要消耗的能量。

强场： $\Delta > P$ 弱场： $\Delta < P$

八面体场中电子在 t_{2g} 和 e_g 轨道中的排布方式



- (1)对弱场配体, $\Delta_o < P$, 电子成对能量更大, d 电子尽量分占轨道, 即高自旋状态;
- (2)对强场配体, $\Delta_o > P$, d 电子优先成对占据 t_{2g} 轨道, 再进入 e_g 轨道, 即低自旋状态;
- (3)对于四面体场, 分裂能较小 ($\Delta_t = 4/9 \Delta_o$) (相同中心离子和配体), 即 $\Delta_t < P$, d 电子处于高自旋状态。

10.3.4 晶体场稳定化能(CFSE)

CFSE: d电子从未分裂的d轨道进入分裂后的d轨道所产生的总能量下降值。

计算**CFSE**的方法:

$$\text{CFSE} = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P \quad (\text{八面体场})$$

n_1 : 八面体场中, t_{2g} 轨道中的电子个数;

n_2 : 八面体场中, e_g 轨道中的电子个数;

m_1 : 分裂后的d轨道中的成对电子对数;

m_2 : 分裂前的d轨道中的成对电子对数。

d^n	八面体弱场		八面体强场	
	高自旋排布	CFSE	低自旋排布	CFSE
d^1	t_{2g}^1	$-4 Dq$	t_{2g}^1	$-4 Dq$
d^2	t_{2g}^2	$-8 Dq$	t_{2g}^2	$-8 Dq$
d^3	t_{2g}^3	$-12 Dq$	t_{2g}^3	$-12 Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-6 Dq$	t_{2g}^4	$-16 Dq+P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$0 Dq$	t_{2g}^5	$-20 Dq+2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-4 Dq$	t_{2g}^6	$-24 Dq+2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-8 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-18 Dq+P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-12 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-12 Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-6 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-6 Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	$0 Dq$	$t_{2g}^6 e_g^4$	$0 Dq$

10.3.5 晶体场理论的应用

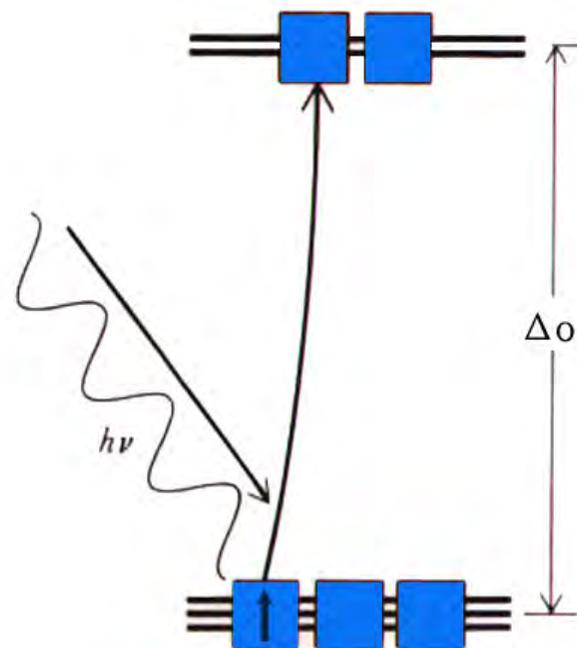
- 由d-d跃迁解释配离子的颜色
- 依据电子的自旋状态解释配离子的磁性
- 根据配合物的空间结构，解释稳定性
- 根据晶体场稳定化能解释离子水合热变化规律

.....

1. 配合物的颜色

在配合物中，中心离子的d电子吸收可见光，在分裂后的d轨道间发生d-d 跃迁

—— 配离子显一定的颜色



- 吸收光子的频率与分裂能大小有关。

$$\Delta = h\nu = hc/\lambda$$

- 颜色的深浅与跃迁电子数目有关。

配合物吸收可见光中的某特定波长部分，就显示被吸收光的互补波长颜色。

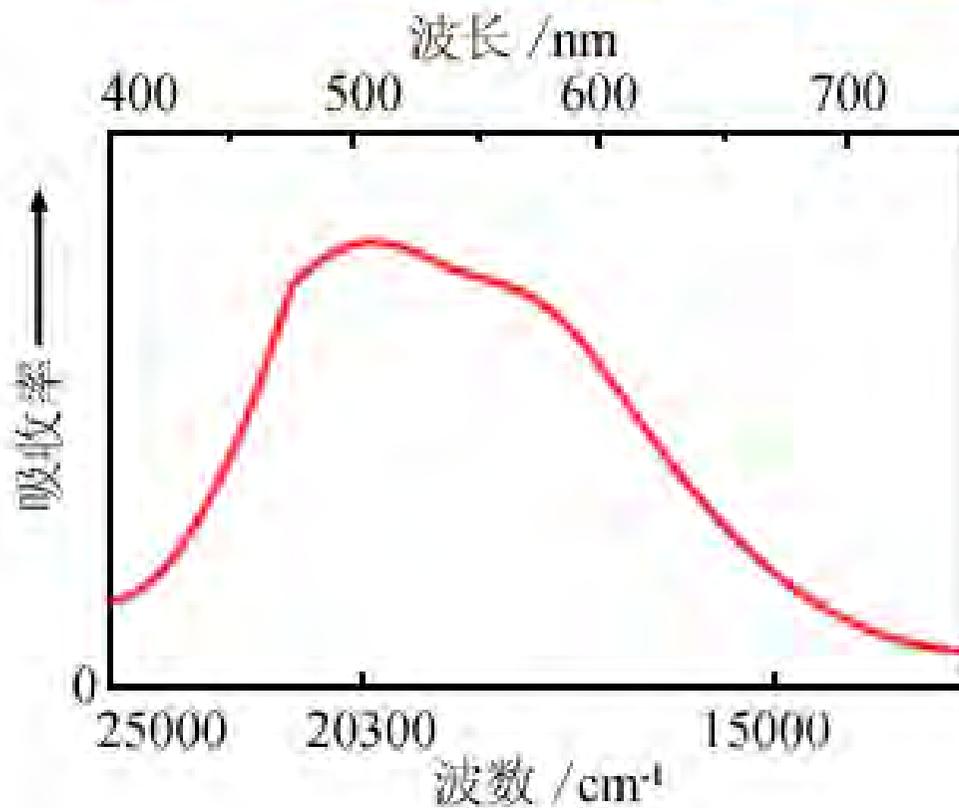


除d-d跃迁外，其它电子跃迁也将影响配合物的颜色。如在 VO_4^{3-} 离子，还存在从 O^{2-} 向 V^{5+} 的荷移跃迁，显现黄色。

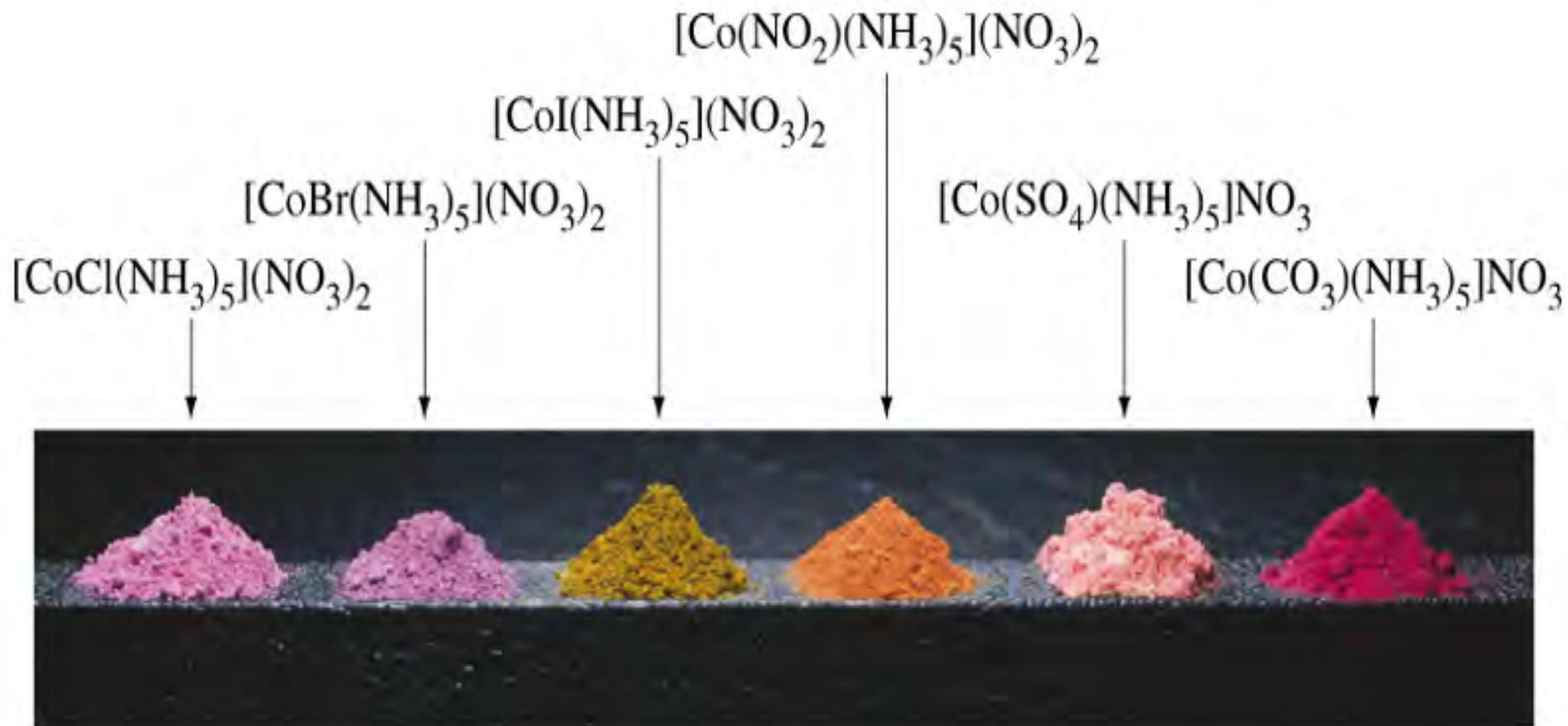
物质吸收波长与显现颜色的对照表

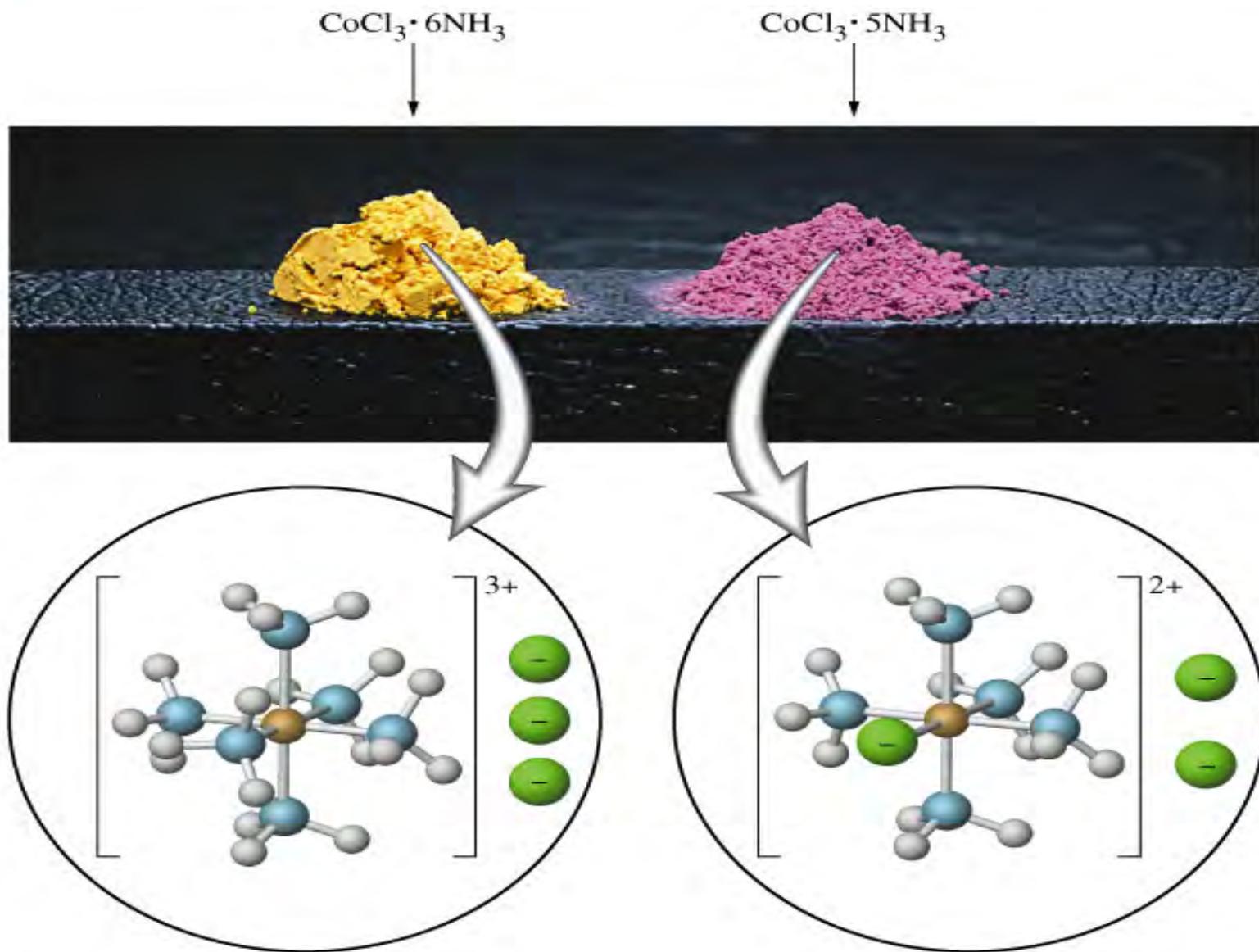
吸收波长 /nm	波数/cm ⁻¹	被吸收 颜色	物质显 现颜色
400~435	25000~23000	紫色	黄绿色
435~480	23000~20800	蓝色	黄色
480~490	20800~20400	蓝绿色	橙色
490~500	20400~20000	蓝绿色	红色
500~560		绿色	紫红色
560~580		黄绿色	紫色
580~595		黄色	蓝色
595~605		橙色	蓝绿色
605~750		16500~13333	红色

例： $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收光谱图



配离子的颜色





2. 配合物的磁性

由配体属强场或弱场来判断中心原子电子采取排布方式(即低自旋还是高自旋), 得到成单电子数目和磁矩值(μ)。

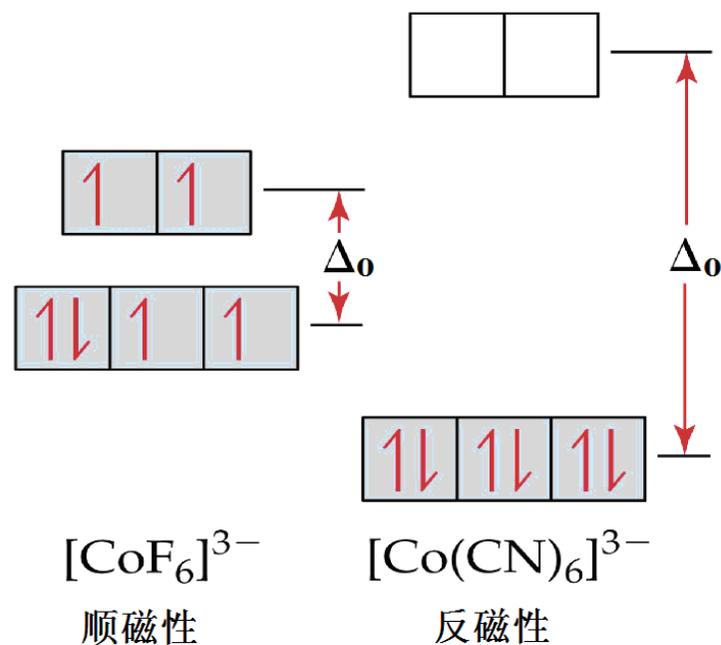
例: $\text{Co}^{3+} \ 3d^6$

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ 与

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

F^- 为弱场配体,

CN^- 为强场配体



3.配合物的稳定性

从晶体场稳定化能判断过渡金属配合物的稳定性。

$$[\text{CoF}_6]^{3-} \text{ 的 } \text{CFSE}_1 = -4Dq \times 4 + 6Dq \times 2 = -4Dq$$

$$\begin{aligned} [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \text{ 的 } \text{CFSE}_2 &= -4Dq \times 6 + 2P \\ &= -24Dq + 2P \end{aligned}$$

$$\text{CFSE}_2 \gg \text{CFSE}_1, \quad [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \text{ 更稳定}$$

10.4 3d过渡金属

- ★ 10.4.1 3d过渡金属的基本性质
- ★ 10.4.2 3d过渡金属的单质
- ★ 10.4.3 3d过渡金属的氧化还原性
- ★ 10.4.4 3d过渡金属的重要化合物
- ★ 10.4.5 3d过渡金属离子的鉴定

过渡金属元素

铁系

族数	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			系
第四周期	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	第一过渡系 (轻过渡系)
第五周期	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	第二过渡系 (重过渡系)
第六周期	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	第三过渡系 (重过渡系)

铂系

10.4.1 3d过渡金属的基本性质

1. 价层电子结构

原子的价电子层构型： $3d^{1-8} 4s^{1-2}$

3d 价电子层未充满，电离能和电负性都比较小，属活泼金属，容易失去电子，较强的还原性，可从非氧化性酸中置换氢。

2. 金属的性质



Sc



Ti



V



Cr



Mn



Fe

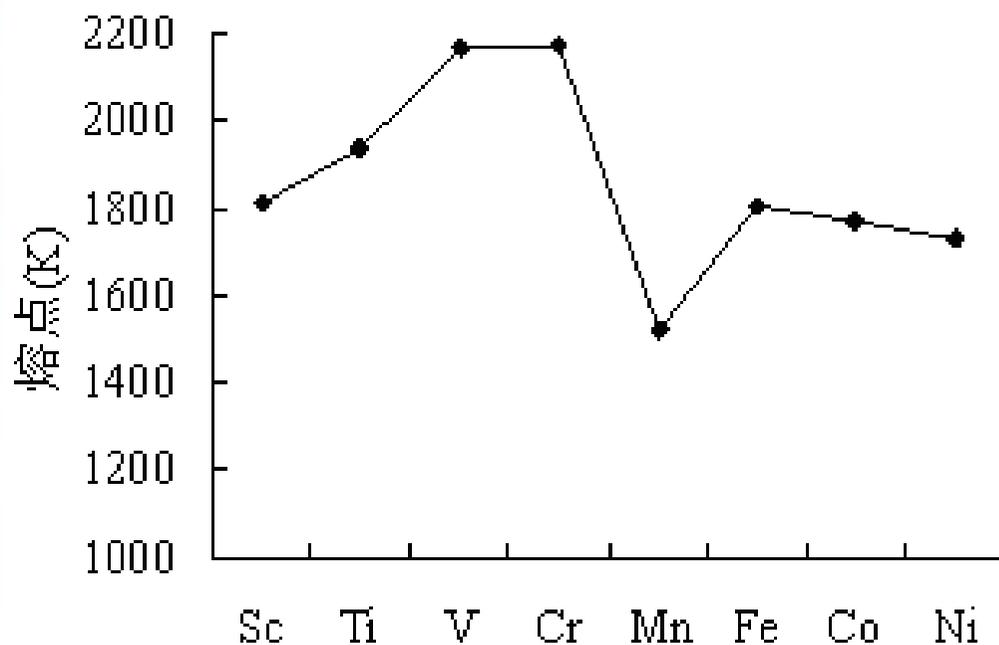


Co



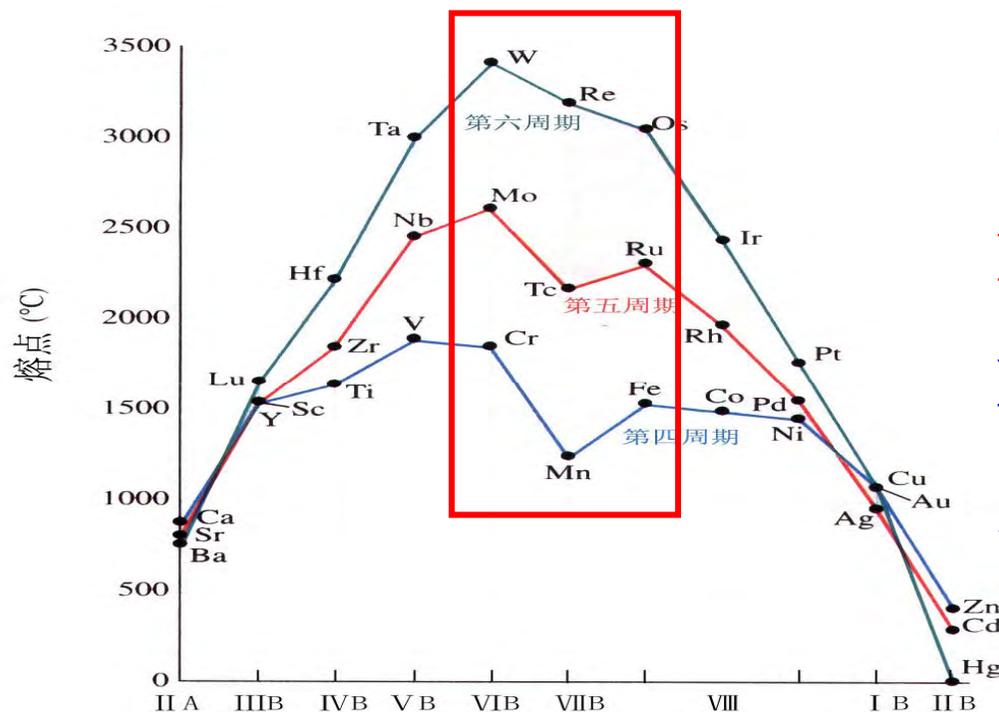
Ni

与主族金属相比，3d金属一般具有较小的原子半径和较大的密度，属**重金属** (Sc和Ti除外)。硬度和熔沸点均比IA和IIA金属高。其中硬度和熔点最大的都是**铬**；Mn-熔点低。



3d过渡金属的熔点变化图

从Sc→V, 3d电子数增加, 参与形成金属键的电子数增加, 金属键增强, 熔点升高;
 Mn因3d为半满状态, 较稳定, 电子不易参与形成金属键, 熔、沸点显著降低;
 从Fe到Ni, 3d电子数大于5, 参与形成金属键的能力减弱, 熔点降低。



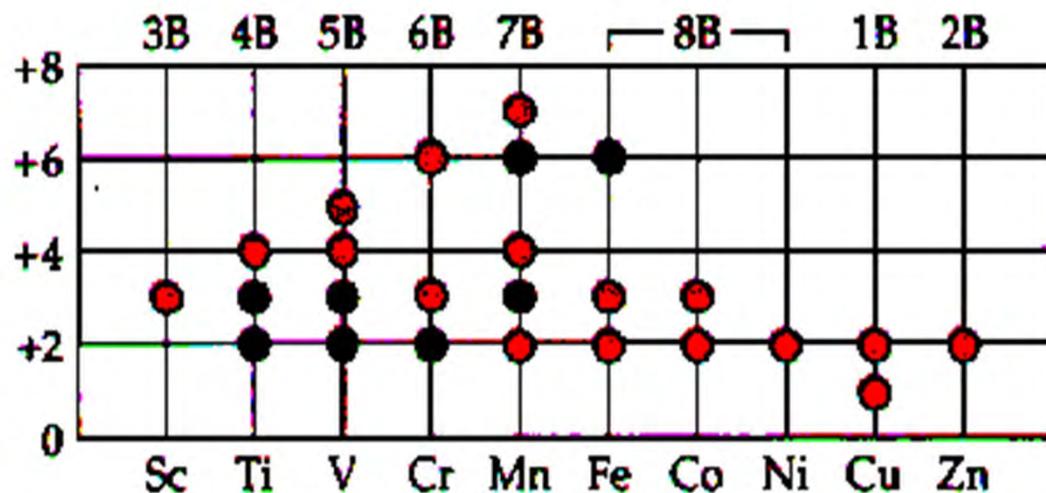
Cr/Mo/W: 高熔点

Fe/Ru/Os: 高熔点

Mn/Tc/Re: 低熔点

Zn/Cu: 低熔点

3. 常见氧化态



- 1) 除Sc外，其他均可形成+II氧化态的阳离子
- 2) 氧化态可变，**红色**为常见的氧化态
- 3) 同同期自左至右形成**族氧化态的能力**下降
- 4) 同一元素的氧化态连续变化，+II / III / IV....

p 区元素：不同氧化态间相差 2

氧化态，d区元素与s区和p区元素对比：

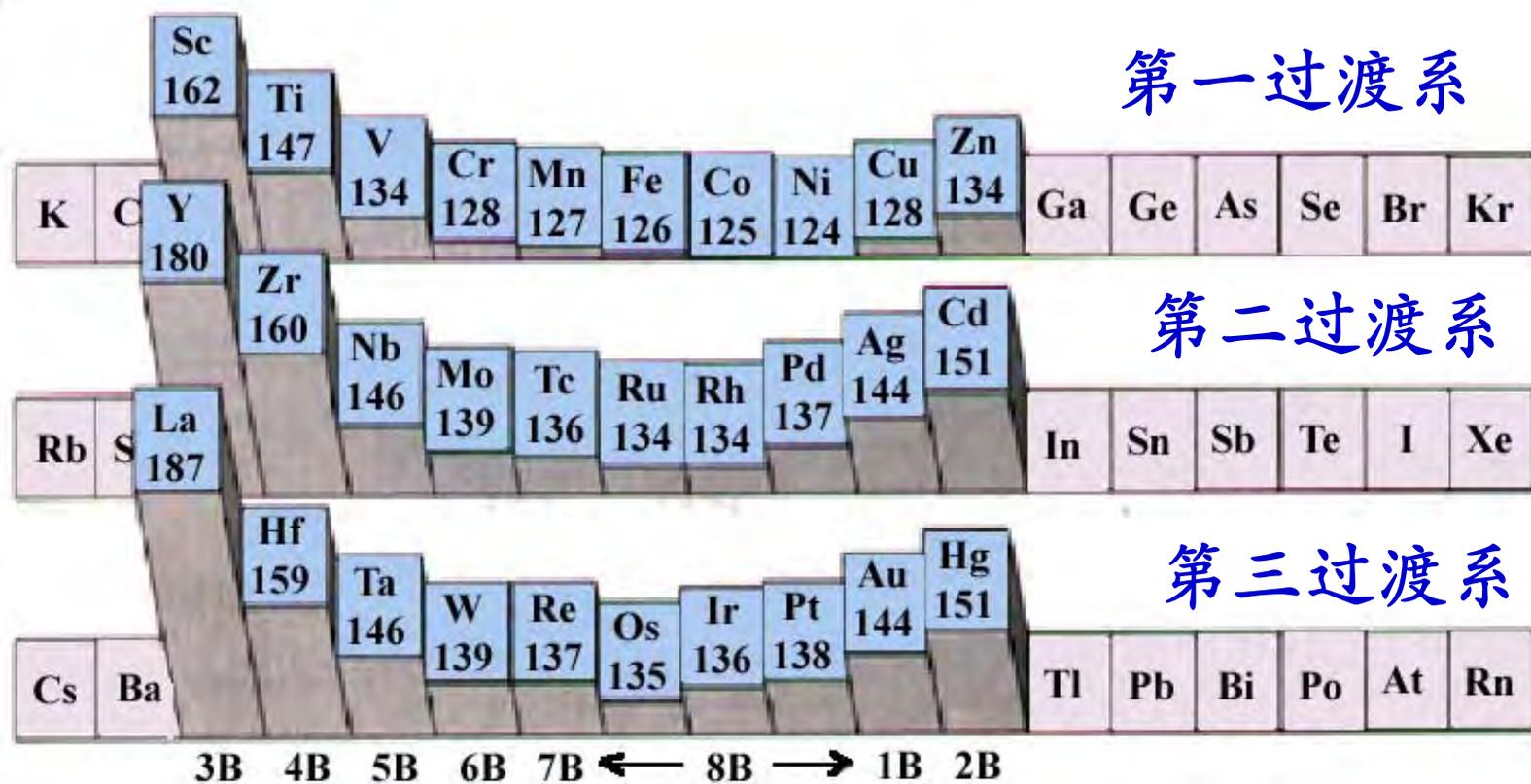
(1) s区元素的变价

(2) p区元素：不同氧化态相差2

(+3, +5; +2, +4, +6)

(3) d区元素增加电子填充在d轨道，(n-1)d与ns轨道接近，d电子可逐个地参加成键，同一元素氧化态出现连续变化。

4. 原子半径的变化



3d过渡金属：从左至右随有效核电荷逐渐增大，原子半径呈现减少的趋势；

随着电子层数的增加，**4d过渡金属**的半径略有增大；

由于**镧系收缩效应**，**5d过渡金属**的原子半径与**4d过渡金属**非常相近。

5. 水合离子的颜色

3d金属的水合离子呈现一定的颜色。 d^0/d^{10} 组态的水合离子无色， d^5 组态的离子显浅色或无色。其主要原因：**d-d跃迁**/荷移跃迁等

第一过渡系**水合离子**的常见颜色见下表：

离子	Sc³⁺	Ti³⁺	V²⁺	Cr²⁺	Mn²⁺	Fe²⁺	Co²⁺	Ni²⁺
颜色	无色	紫色	紫色	蓝色	肉色	浅绿	粉红	绿色
离子		Ti⁴⁺	V³⁺	Cr³⁺	Mn³⁺	Fe³⁺		
颜色		无色	绿色	蓝紫	红色	浅紫		
电子数	0	1/0	3/2	4/3	5/4	6/5	7	8



Mn(II)



Fe(II)



Co(II)



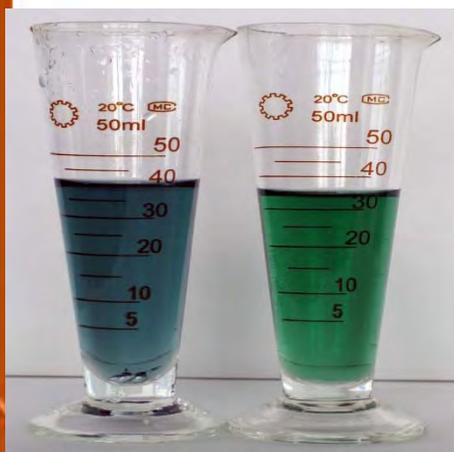
Ni(II)



Fe(III)



Cu(II)



Cr²⁺

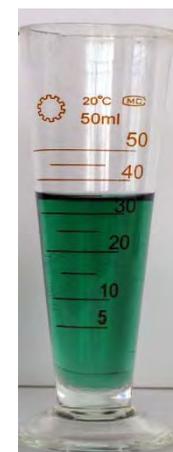
Cr³⁺



Cr₂O₇²⁻



CrO₄²⁻



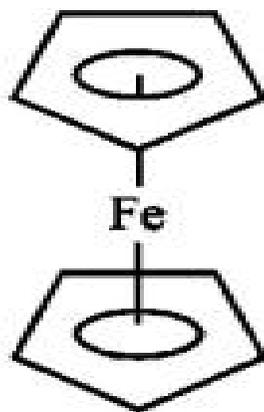
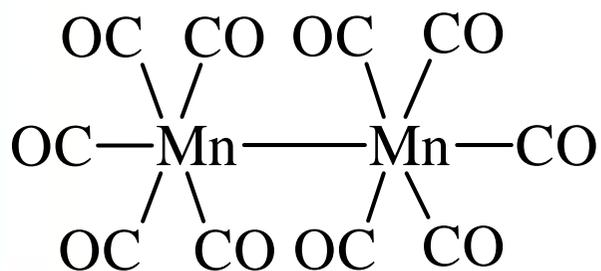
CrO₂⁻



MnO₄⁻

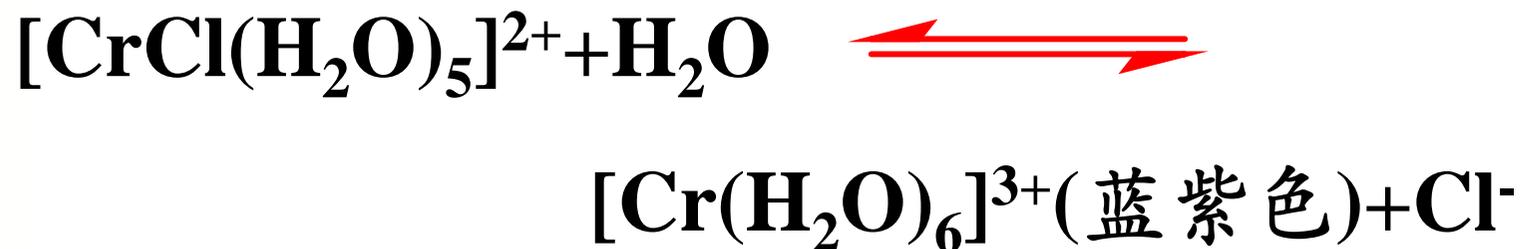
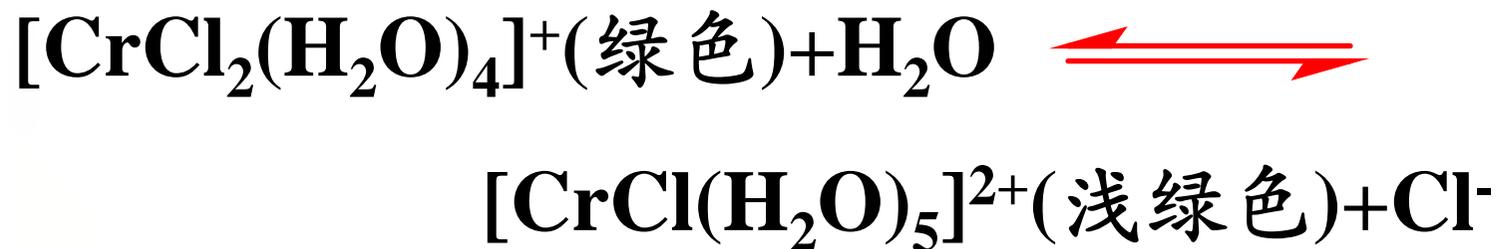
6. 形成配合物的性质

金属离子中有未充满的3d轨道、空的4s、4p和4d轨道，接受配位体(如 NH_3 、 SCN^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CN^- 、 X^- 、 CO 和有机配体等)提供的孤对电子，形成配位键而得到稳定的配离子或配合物。



普鲁士蓝

如： $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中长期放置：



10.4.2 3d过渡金属的单质

1 单质的制备

主要矿物



金红石(TiO_2)



钛铁矿(FeTiO_3)



铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$



软锰矿 MnO_2



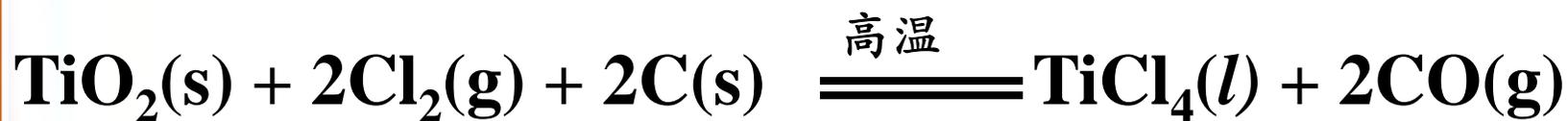
黑锰矿 Mn_3O_4



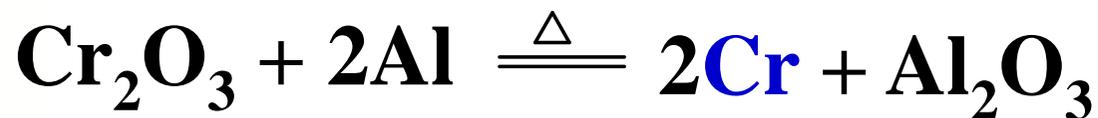
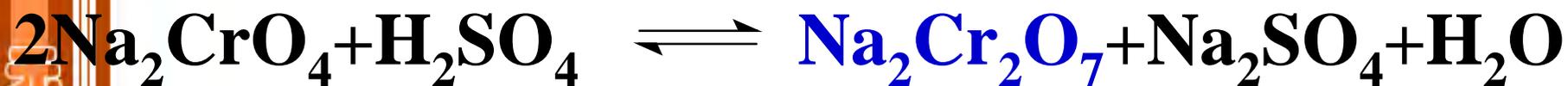
菱锰矿(MnCO_3)

3d过渡金属比较活泼，在自然界主要以化合物存在。钪和钇与镧系性质相近，在自然界共生——稀土元素。

钛的主要矿物：金红石(TiO_2)和钛铁矿
 FeTiO_3 ，提取金属钛。



铬的重要矿物是铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 。由铬铁矿经碱熔、浸取、酸化和还原得到 Cr_2O_3 ，再经铝热还原得到金属铬。



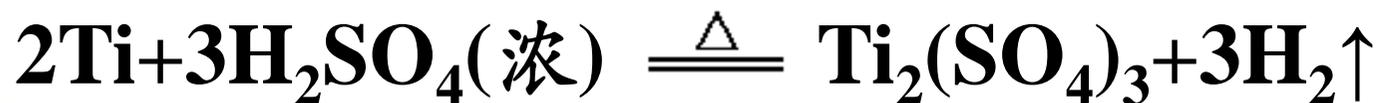
锰的矿物：软锰矿 MnO_2 ，黑锰矿 Mn_3O_4 和菱锰矿 MnCO_3 。在高温下用碳或铝还原氧化锰得到金属锰，或电解得到锰。



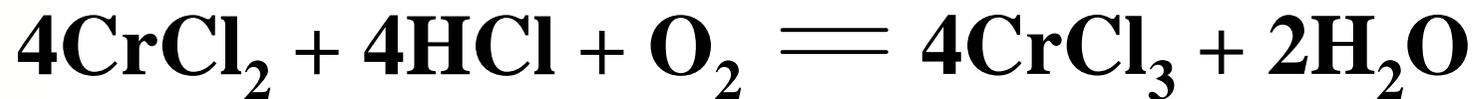
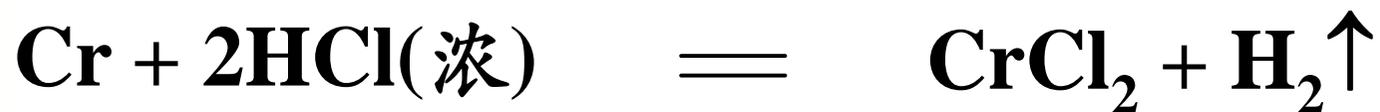
2 单质的化学性质

3d过渡金属均为**活泼金属**，除Ti/V外与非氧化性酸反应生成**氢气**。

钛/钒与非金属(如卤素、氧、氮、硫等)在高温下反应，与熔融苛性碱反应，能溶于热浓盐酸、浓硫酸和热硝酸中，溶于含**HF**的**混酸**

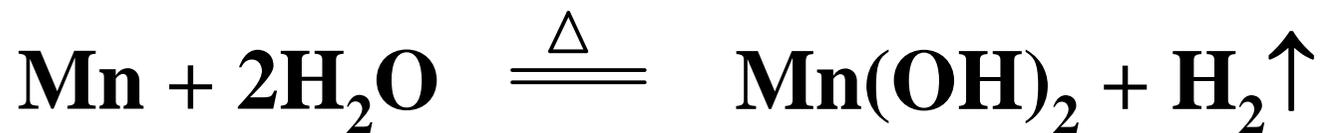


在空气中**铬**表面易形成保护膜，在高温下易与卤素、硫、氮等非金属直接反应生成化合物；**铬在冷/浓HNO₃中钝化**，能溶于稀HCl/H₂SO₄生成**蓝色的Cr²⁺溶液**，并迅速被O₂氧化成**绿色的Cr³⁺**。



在空气中，锰表面生成一层氧化物保护膜，加热时可与卤素、硫、碳、磷等非金属作用。锰和冷、浓 HNO_3 反应很慢，可与水反应，但因表面生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (溶解度小)，阻止锰进一步与水反应。

Mn与熔融碱反应形成**锰酸盐**。



铁、钴、镍的主要化学性质

物质	铁	钴	镍
稀酸	溶解 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	缓慢溶解 $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2$	缓慢溶解 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2$
稀硝酸	Fe过量: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ HNO ₃ 过量: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	反应较慢 $\text{Co}^{2+} + \text{NO}$	反应较慢 $\text{Ni}^{2+} + \text{NO}$
浓硝酸 浓硫酸	钝化	钝化	钝化
强碱	被浓碱溶液侵蚀	不反应	不反应

10.4.3 过渡金属的氧化还原性

1 钛 常有+2、+3和+4；+4价最稳定

1) +2氧化态

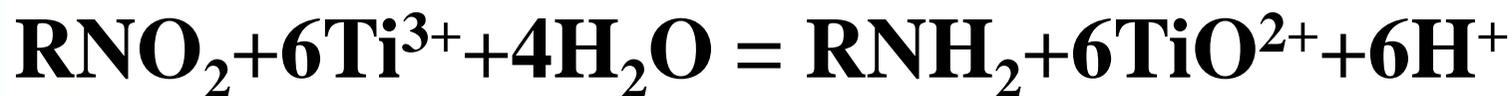
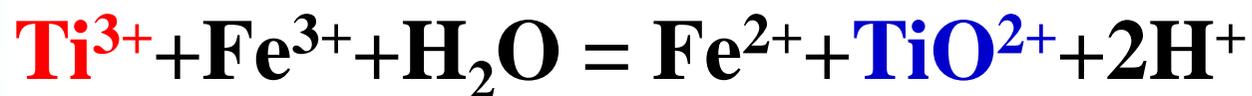
Ti^{2+} 不能在水溶液中存在，有强的还原性。

在真空中，加热 TiO_2 和Ti可得到非化学计量比的 $\text{TiO}_{0.82\sim 1.23}$ ，作为电致变色材料或薄膜。



2) +3氧化态

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 呈紫色，由Zn/Al还原Ti(IV)得到；强还原性，易被氧化。



应用：(1) 以KSCN为指示剂，标准 Fe^{3+} 溶液滴定法测定钛试样中钛含量；

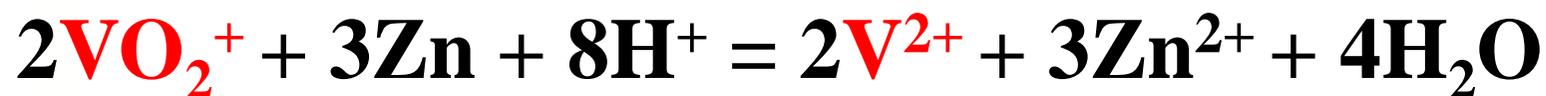
(2) 测定硝基化合物的含量。



2 钒

常见氧化态：**+2**、**+3**、**+4**和**+5**；**+5**价化合物在酸性溶液中具有较强的氧化性。

1) **+2**氧化态



在隔绝空气下Zn还原高价钒离子得到。

水合离子 $[\mathbf{V}(\mathbf{H}_2\mathbf{O})_6]^{2+}$ 呈紫色，易被氧化。

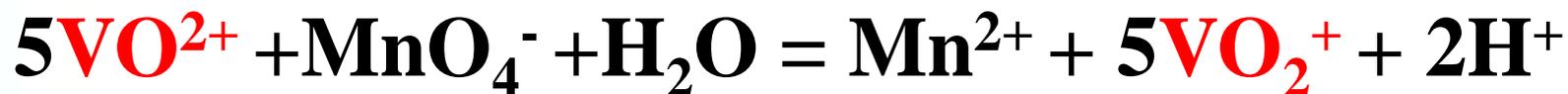
$\mathbf{VO}_{0.8\sim 1.3}$ 用作导电材料。

2) +3氧化态

V_2O_3 溶于酸得 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (绿色), 强还原性, 易被氧化。

3) +4氧化态

V(IV)以钒氧基(VO^{2+} , 蓝色)存在, 在溶液中被强还原剂(如Zn)还原为 V^{3+} 离子, 或被强氧化剂(如 $KMnO_4$)等氧化为 VO_2^+ 离子。

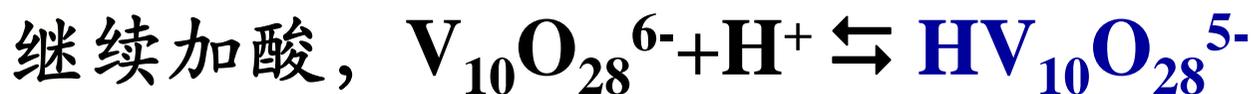
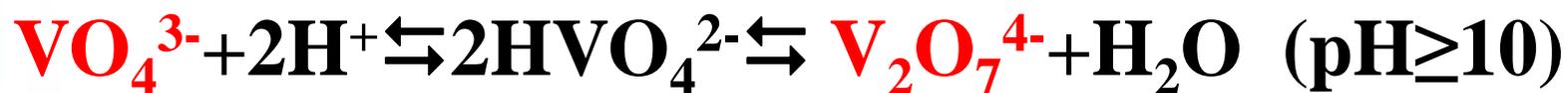


4). +5氧化态

$V(V)$ 具有较大的荷径比值(Z/r), 在水溶液中不存在简单离子(V^{5+}), 以钒氧基(VO_2^+ 、 VO^{3+} , 酸性介质)或钒酸根(VO_3^- / VO_4^{3-} , 碱性介质)等形式存在。

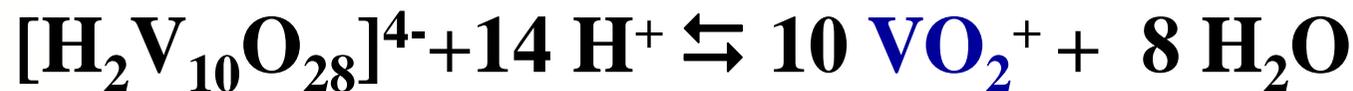
随着pH值降低, 钒酸根转化形成不同聚合度的多钒酸根, 溶液颜色发生显著变化。

VO_4^{3-} : 降低溶液的pH值得到不同缩合度的离子, 溶液颜色逐渐加深, 从无色-黄色-深红色。

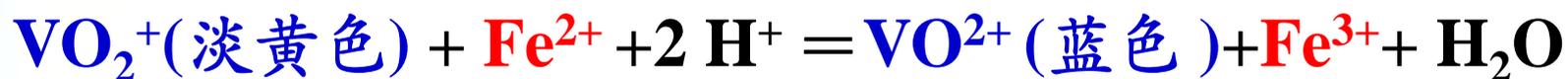


pH=2时, 生成 $\text{V}_2\text{O}_5 \downarrow$ (红棕色)

当pH<1时, 主要以 VO_2^+ (黄色)存在



在酸性介质中 VO_2^+ 表现强氧化性。还原产物的颜色与 V 的氧化态有关 (由黄色变蓝色/绿色/紫色)。



——用于氧化-还原法测定钒的含量

3 铬 1) 常见氧化态

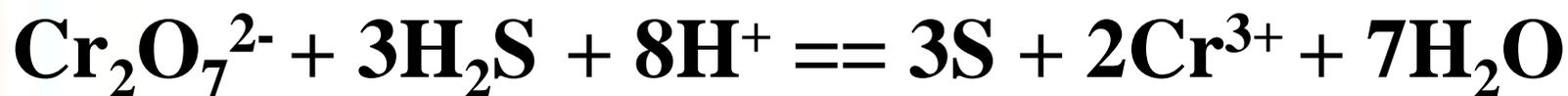
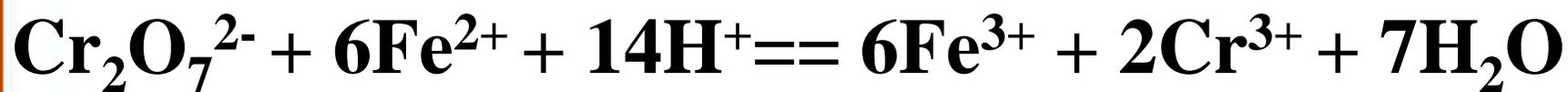
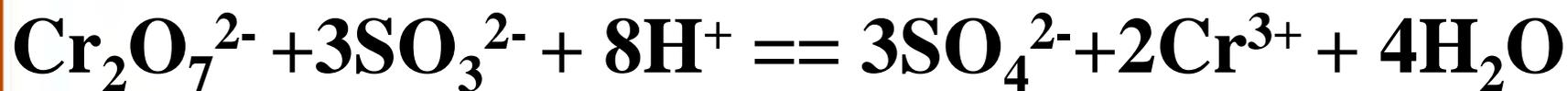
价态	+II	+III	+VI
酸性介质	Cr ²⁺ (蓝色)	Cr ³⁺ (紫色)	Cr ₂ O ₇ ²⁻ (橙红)
碱性介质	不稳定	CrO ₂ ⁻ (绿色)	CrO ₄ ²⁻ (黄色)

Cr²⁺在水溶液中呈蓝色，极不稳定，易被空气中的O₂氧化。 $Zn + 2Cr^{3+} \rightleftharpoons 2Cr^{2+} + Zn^{2+}$

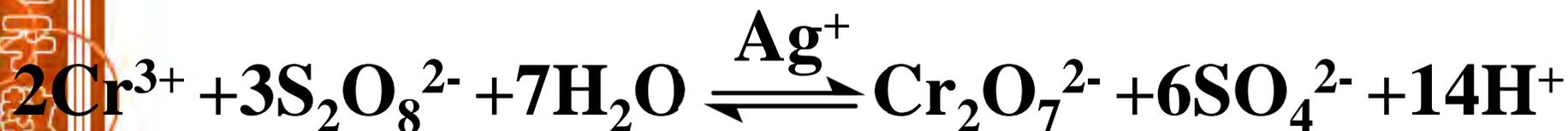


2) Cr(III)和Cr(VI)的相互转化

(1) 酸性介质中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 强氧化性



只有强氧化剂才能把 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

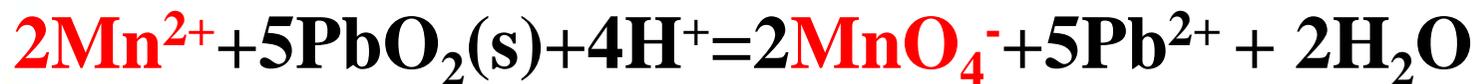


4. 锰 1) Mn(II)的还原性

在水溶液中以 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (肉色)存在；在碱性条件下易被氧化为棕色 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。



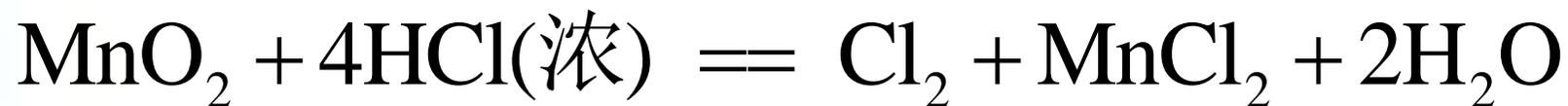
在酸性介质中，强氧化剂(NaBiO_3 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等)将 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-



2) Mn(IV)的氧化还原性

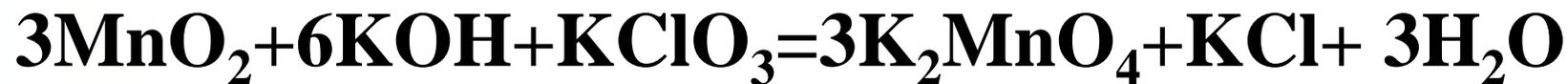
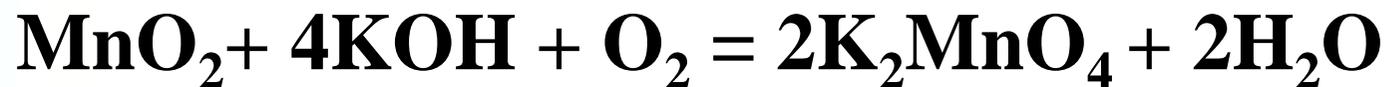
MnO₂:黑色粉末, 氧化及还原性。

在酸性介质中MnO₂具有较强的氧化性。



在碱性介质中, **MnO₂能被氧化为MnO₄²⁻**

——制备高锰酸钾的关键步骤。



3) Mn(VI)化合物: 不稳定性

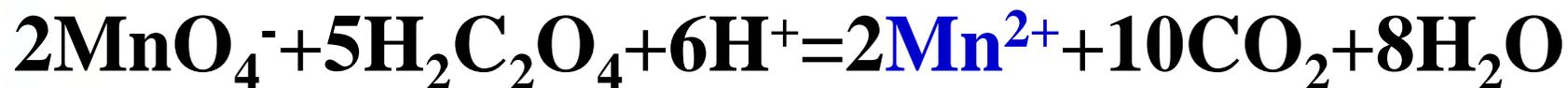
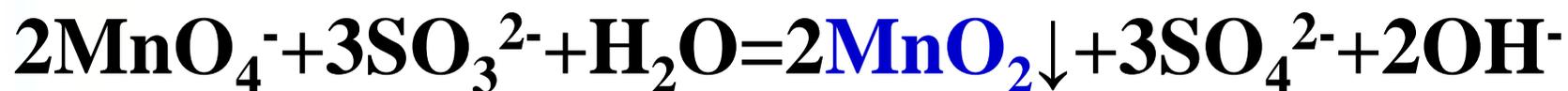
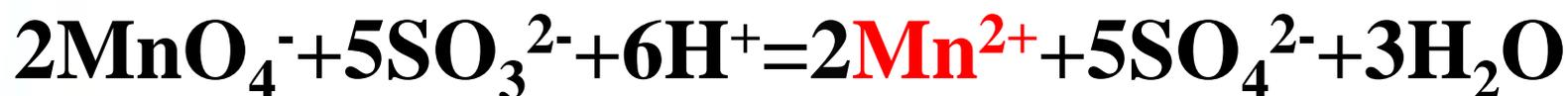


- ① 暗绿色晶体
- ② 在强碱性溶液中(pH>13.5), 稳定存在
- ③ 在弱碱性、中性或酸性溶液中易歧化

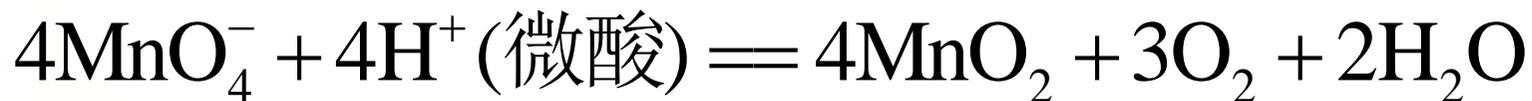


4) Mn(VII)化合物的氧化性

KMnO_4 紫黑色固体，**强氧化性**，其还原产物与溶液酸度有关。

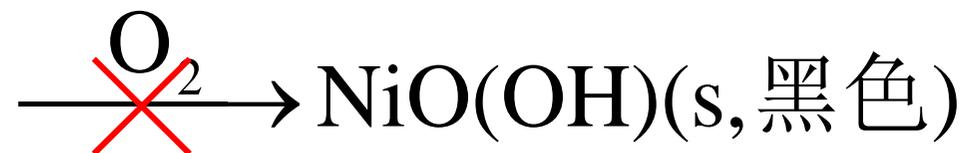
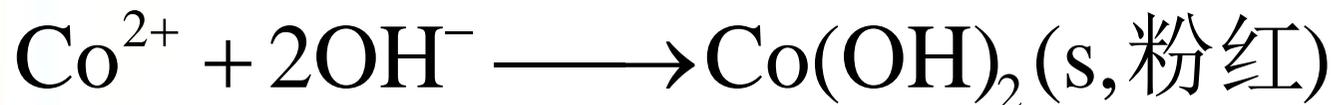
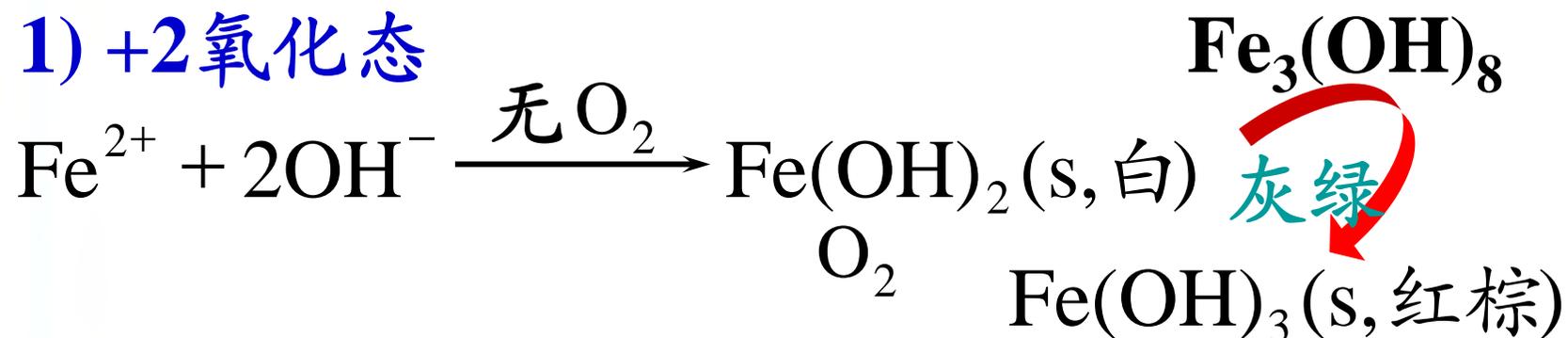


遇酸、见光不稳定性，需保存在棕色瓶中。



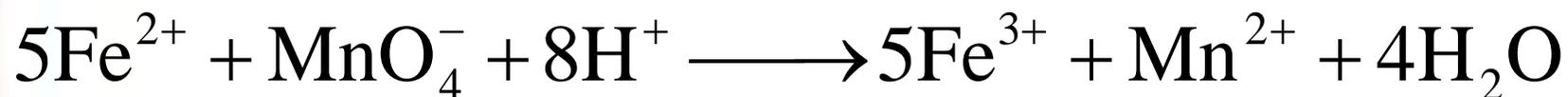
5 铁、钴、镍

1) +2氧化态



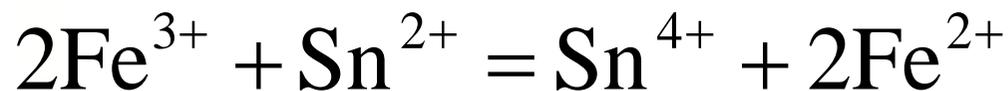
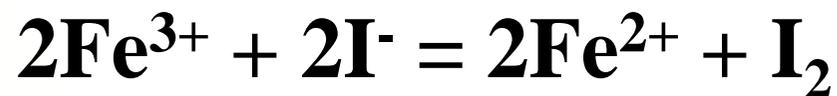
还原性: $\text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$

Fe²⁺表现出强还原性:



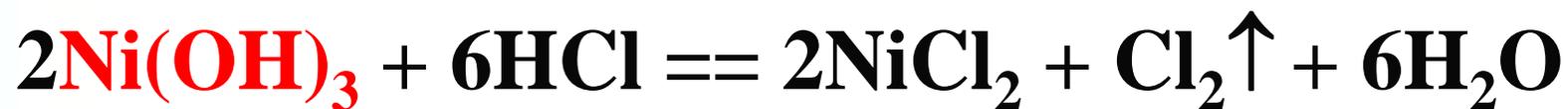
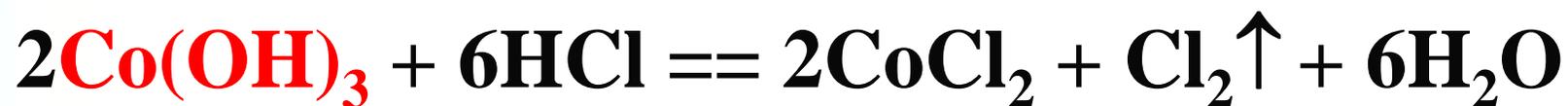
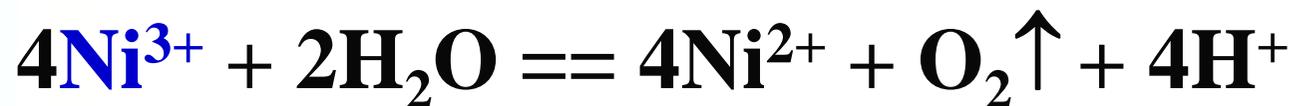
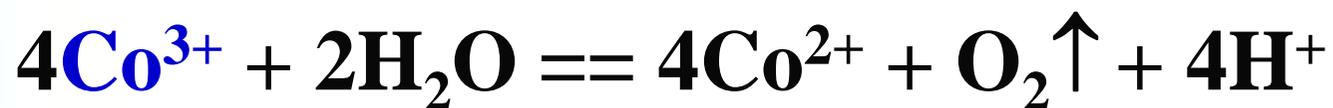
2) +3氧化态：氧化性

Fe³⁺ 中等强度氧化剂



2) +3氧化态

Co(III)、Ni(III)在水溶液中不存在简单的水合离子，表现强氧化性



10.4.4 3d过渡金属的重要化合物

1. 氧化物和氢氧化物

酸碱性变化规律:

(1) 同一周期, 过渡元素氧化物(或氢氧化物)的碱性, 从左到右逐渐减弱(见p₃₄₁表10.8);

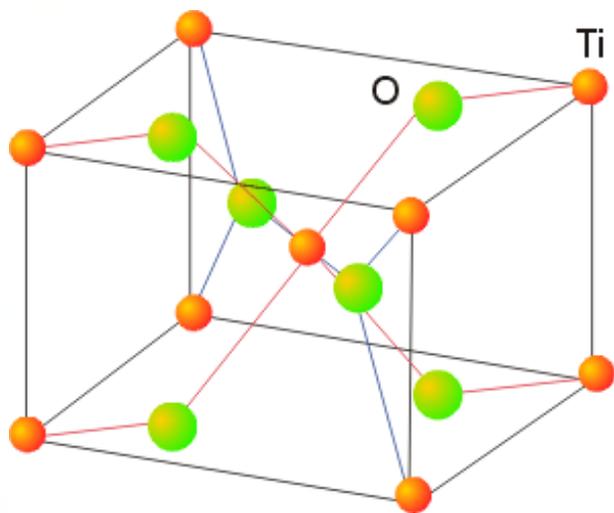
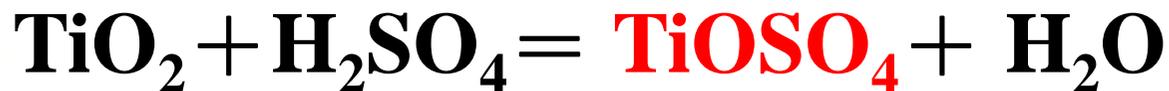


(2) 同一元素, 高氧化态酸性较强, 随着氧化态的降低, 酸性减弱(见p₃₄₁表10.9)



1) 钛的氧化物

TiO_2 : 钛白粉, 白色粉末, 难溶于水, 能溶于HF和热的浓硫酸中。



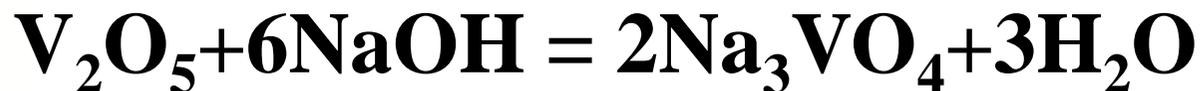
在自然界中 TiO_2 有金红石(主要)、锐钛矿和板铁矿等晶型。优异的光催化剂、白色涂料等

四方晶系、配位数:Ti: 6; O: 3

2) 钒的氧化物

V_2O_5 : 棕黄色或砖红色。偏钒酸铵(NH_4VO_3)加热分解或三氯氧钒($VOCl_3$)水解得到。

较强的酸性和氧化性，溶于强碱生成正钒酸盐(VO_4^{3-})；在强酸条件下变为 VO_2^+ 。



V_2O_5 : 重要的催化剂，如接触法制硫酸催化氧化 SO_2 为 SO_3 。

3) 铬的氧化物和氢氧化物

Cr_2O_3 绿色,类刚玉结构,两性,溶于酸形成 Cr^{3+} 盐,溶于碱形成 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$



Cr_2O_3

CrO_3 (暗红色),热稳定性较差,加热超过470 K分解形成 Cr_2O_3 ;强氧化剂。易溶于水,生成一系列铬酸 H_2CrO_4 、 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ 等。

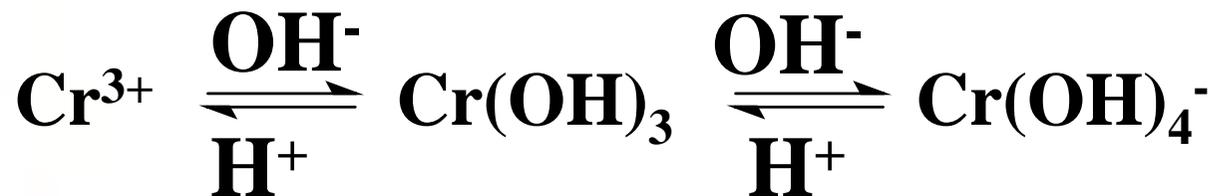


CrO_3

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 灰蓝色胶体沉淀,两性。溶于碱生成 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$,溶于酸变为 Cr^{3+}



$\text{Cr}(\text{OH})_3$

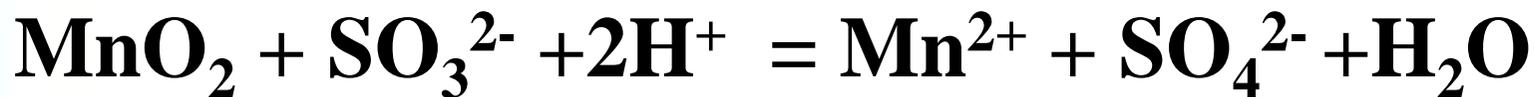


4) 锰的氧化物和氢氧化物

MnO₂: 黑色粉末,

在酸性介质中, 较强氧化剂;

熔融、碱性介质中能被**O₂**、**KClO₃**或**KClO₄**等氧化, 生成锰酸盐(绿色)。

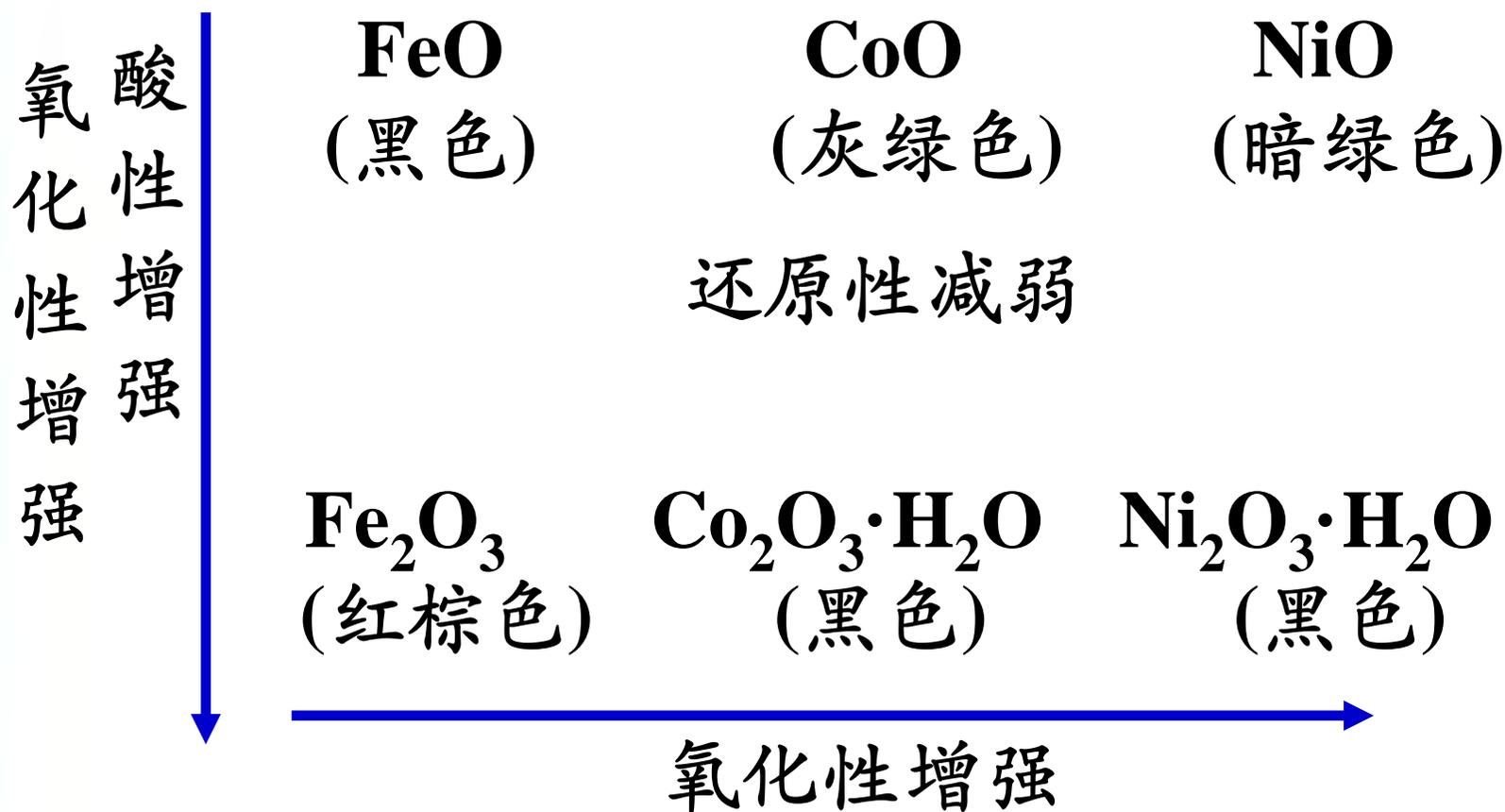


Mn(OH)₂为白色胶体沉淀, 极易被氧化形成**MnO(OH)₂**(棕色)。

Mn(OH)₂显碱性, 易溶于酸, 难溶于碱。

5) 铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物

铁系元素氧化物性质变化规律



Fe₃O₄: 混合价氧化物, 磁铁矿

铁系元素氢氧化物性质的变化规律

稳定性递增,还原性递减



白色

空气中迅速氧化



粉红色

缓慢氧化
加氧化剂



绿色

空气中稳定
加氧化剂



棕红色



棕色



黑色

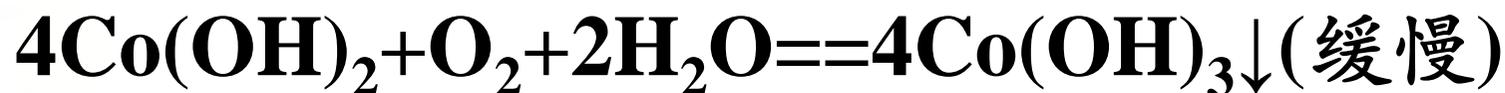
稳定性递减,氧化性递增

(1) 向 M^{2+} (Fe/Co/Ni)的溶液中加入NaOH产生什么沉淀? 在空气中久置后会如何变化?

在 Fe^{2+} 中加入NaOH,立即有白色沉淀生成,部分立即变为绿色-黄色-棕色;

在 Co^{2+} 中加入NaOH有粉红色沉淀生成,在空气中久置变为棕色沉淀;

在 Ni^{2+} 中加入NaOH有绿色沉淀生成,在空气中久置不变化。



(2) 如何制备 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 。能否在酸性介质中制备 Co^{3+} 和 Ni^{3+} ?

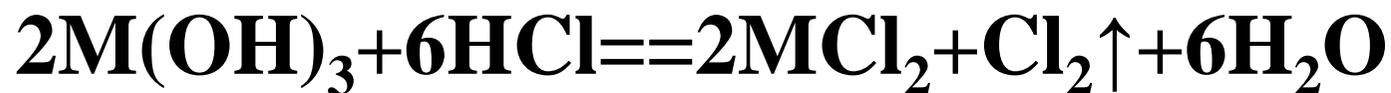
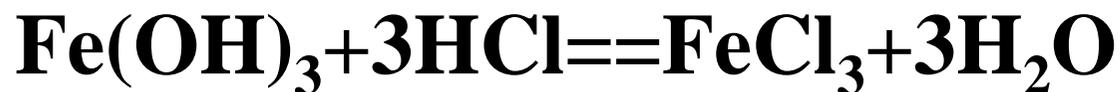
在碱性介质下向 M^{2+} ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$) 的溶液中加入氧化剂如 NaClO/Br_2 等得到 $\text{M}(\text{OH})_3$.



在酸性介质中， $\text{Co}/\text{Ni}(\text{III})$ 离子不稳定。

(3) 给出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 分别与浓 HCl 反应的现象及方程式。

解： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 HCl 反应沉淀溶解，溶液变为棕黄色； $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 与 HCl 反应后，沉淀溶解，溶液分别变为粉红和绿色，且有氯气产生。



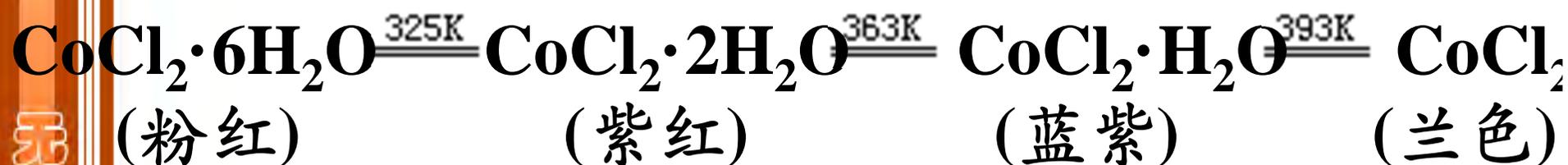
2. 氯化物

四氯化钛 (TiCl_4), 四面体结构, 共价化合物, 熔沸点较低 (m.p. 250 K, b.p. 409 K), 无色有刺激性气味的液体, 极易水解, 在空气中冒烟 (水解产物: H_2TiO_3 或 TiO_2); 在军事上可用作烟幕弹。



无水 FeCl_3 ：高温下氯气和铁粉直接合成，明显的共价性，易溶于水和有机溶剂；用做催化剂、医药上作伤口的止血剂。

Co^{2+} 含水盐：颜色与水的含量有关：



利用吸水/脱水
时颜色变化反映
硅胶的吸湿情况。



干燥状态



吸湿状态

3. 其他重要的盐

1) 铬酸盐和重铬酸盐

黄色

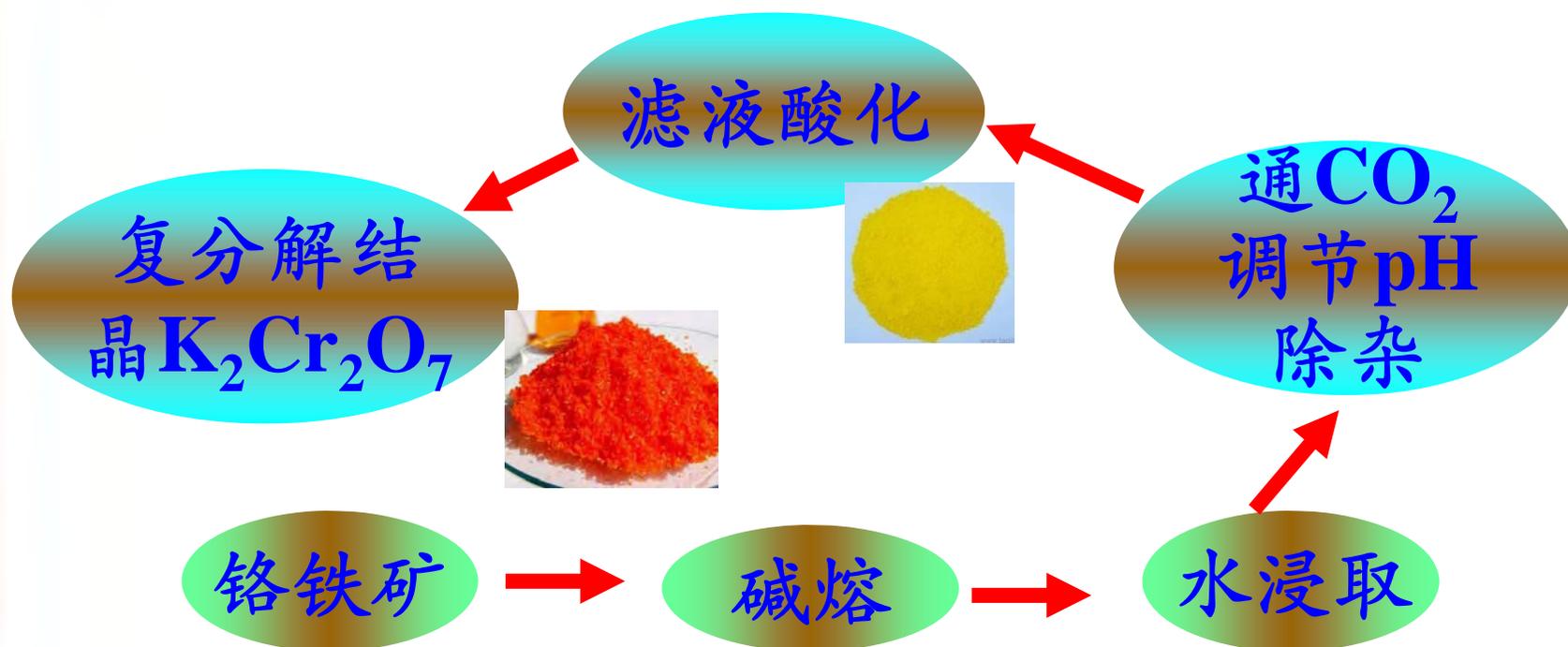


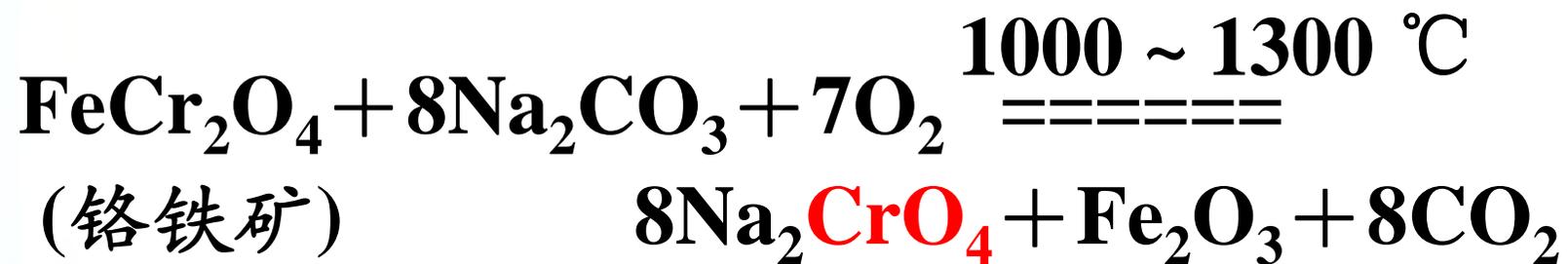
橙红色



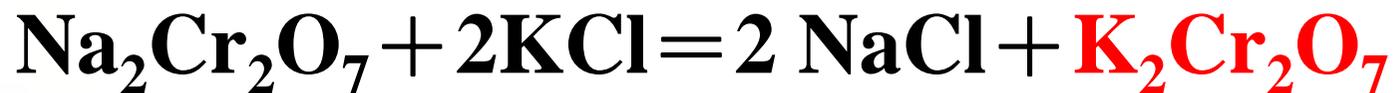
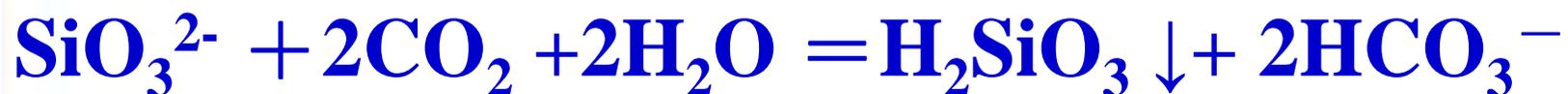
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 分析化学中氧化-还原滴定中常用的基准试剂，工业上用于制造安全火柴、烟火和炸药、漂白、作干电池去极化剂和木材上色等。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是重要的化工试剂，从铬铁矿制备 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ：

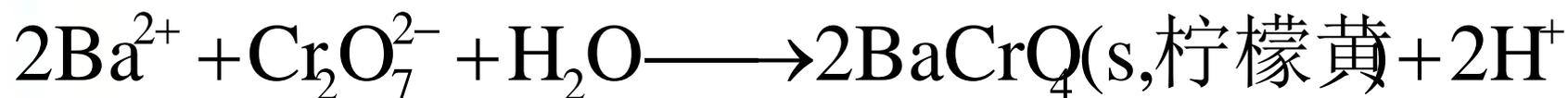
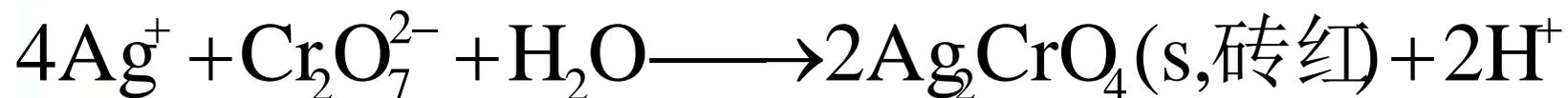
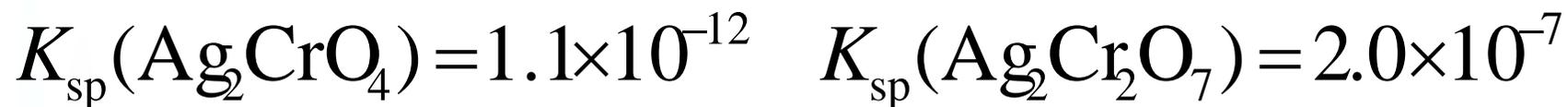




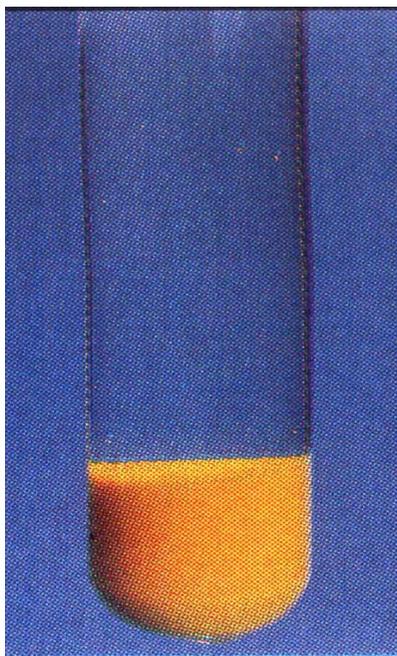
酸化去除杂质，同时使 CrO_4^{2-} 转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



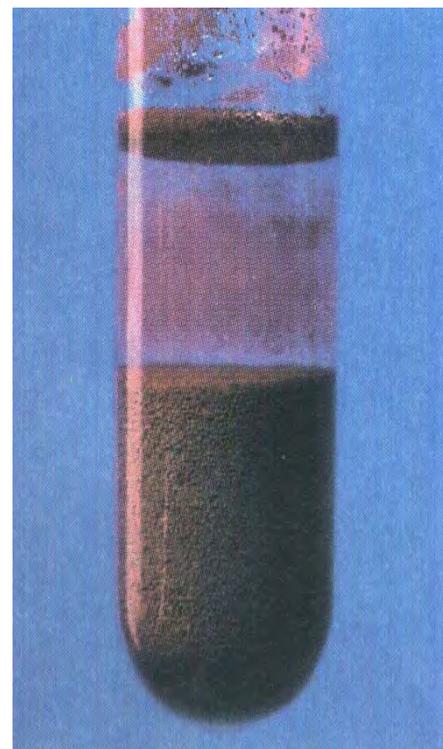
除碱金属、铵和镁的铬酸盐易溶外，其它金属的铬酸盐大多难溶于水。



在 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液中加入 $\text{Pb}^{2+}/\text{Ba}^{2+}/\text{Ag}^+$ 溶液，产物均为铬酸盐沉淀。



PbCrO_4
(铬黄)



Ag_2CrO_4



BaCrO_4

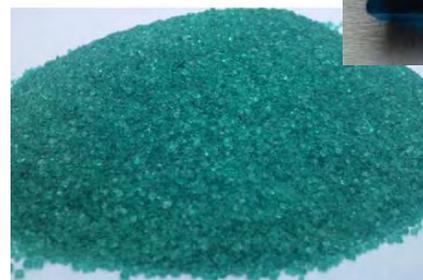
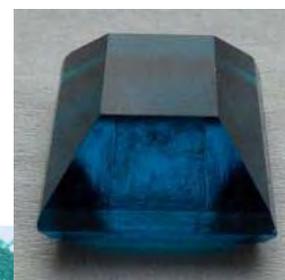


2) 硫酸盐

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 绿矾. 在空气中风化变为氧化为黄褐色碱式硫酸铁.

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 摩尔盐, 常被用作配制 Fe^{2+} 溶液.

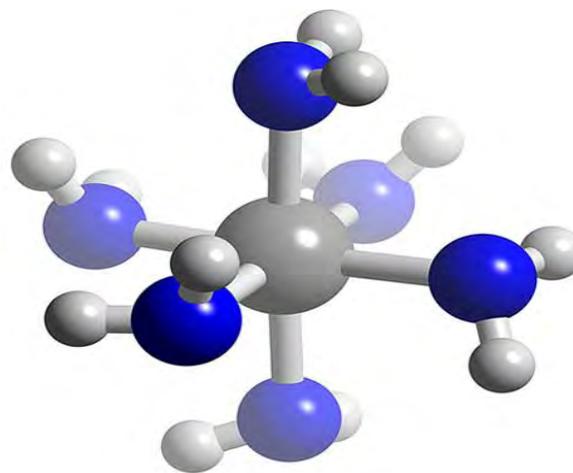
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 绿色晶体, 大量用于电镀、触媒和纺织品染色。复盐 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



4. 配合物

3d金属离子易与 H_2O , NH_3 , CN^- , X^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等形成配合物, 还可与 CO 形成羰基配合物.

1) 氨配合物



在 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的溶液中加入氨水时，先生成氢氧化物沉淀；过量时沉淀溶解，生成配离子；其中 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 不稳定，极易被氧化成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ （浅棕色）

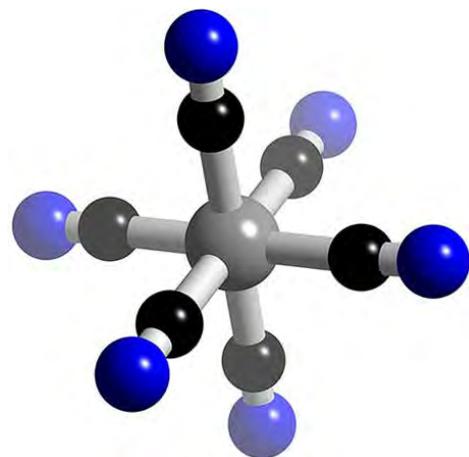
Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 遇氨水只能生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ （白色）和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ （棕色）的沉淀，不能形成氨配合物； $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在空气中放置后转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

Mn^{2+} 遇氨水生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ，非氨配合物，易被氧化为 $\text{Mn}(\text{IV})$ 。

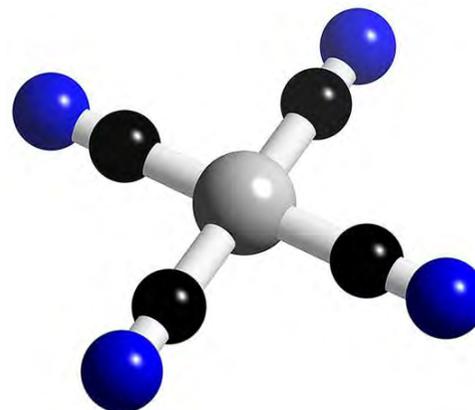
利用这些差异，对混合离子进行分离

2) 氰和硫氰配合物

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ (不稳定, 水中分解)、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 和 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。

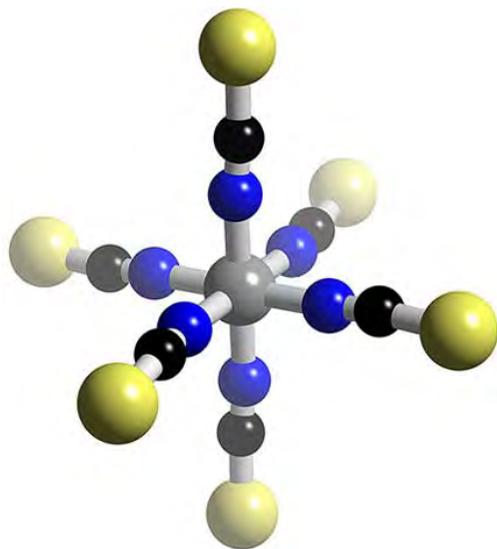


$[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$
 $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$

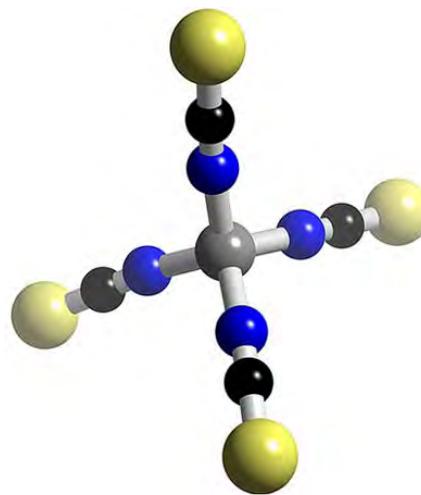


$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

SCN⁻与Cr³⁺、Fe³⁺、Co²⁺分别形成[Cr(SCN)₆]³⁻、[Fe(NCS)_n]³⁻ⁿ(n=1~6)、[Co(NCS)₄]²⁻等配离子,其中[Fe(NCS)_n]³⁻ⁿ为血红色,[Co(NCS)₄]²⁻为蓝色(在丙酮或戊醇-乙醚中稳定),常用于鉴定Fe³⁺和Co²⁺。



[Fe(NCS)₆]³⁻

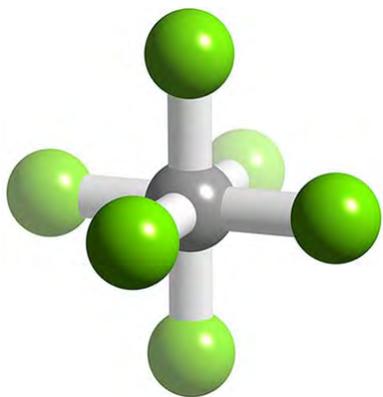


[Co(NCS)₄]²⁻

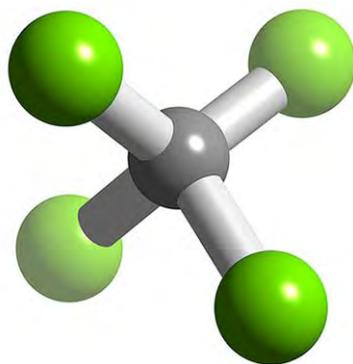
3) 卤素配合物

与 X^- ($X=F/Cl/Br/I$) 形成4或6配位的配合物，
如 $[TiF_6]^{2-}$ 、 $[VF_6]^-$ 、 $[CrF_6]^{3-}$ 、 $[FeF_6]^{3-}$ 、
 $[CrCl_6]^{3-}$ 、 $[MnX_4]^{2-}$ 、 $[CoX_4]^{2-}$ 等。

$[FeF_6]^{3-}$ ：稳定性较好，用作 Fe^{3+} 的掩蔽剂。



$M=Ti, V, Cr, Fe$



$M=Mn, Co$

$[CoCl_4]^{2-}$ ：蓝色

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ：

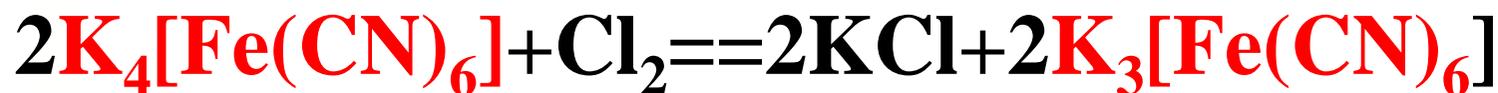
思考题

能否用 Fe^{3+} 与过量的 KCN 反应制备 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?

解： Fe^{3+} 与 CN^- 发生氧化-还原反应，形成 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $(\text{CN})_2$ 。



将 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 进一步与氧化剂如 Cl_2 等反应得到 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

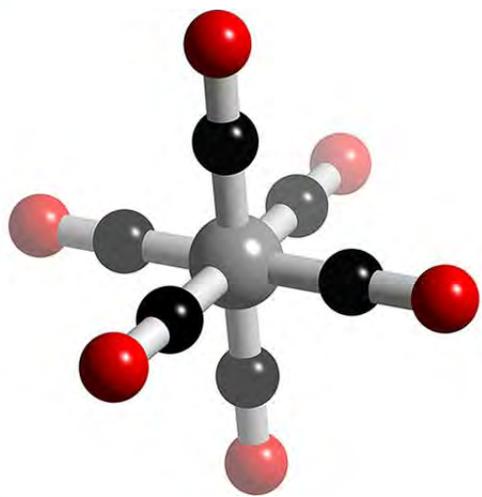


→ 类似于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 与 I^-/CN^- 的反应

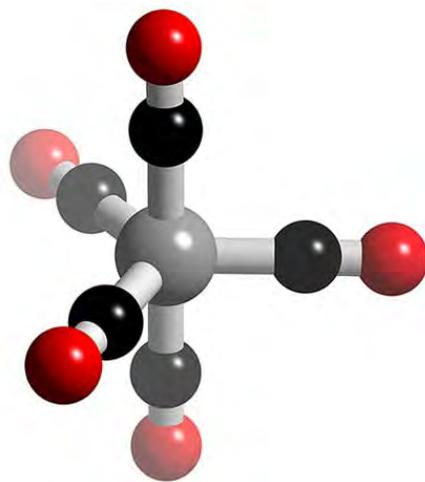
4) 羰基配合物

化合物	颜色及状态	中心原子的价电子数
$\text{V}(\text{CO})_6$	固体黑色, 溶液橙黄	17
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	无色晶体	18
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	浅黄色液体	18
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	无色液体	18
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	黄	18
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	金黄	18
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	橙黄	18

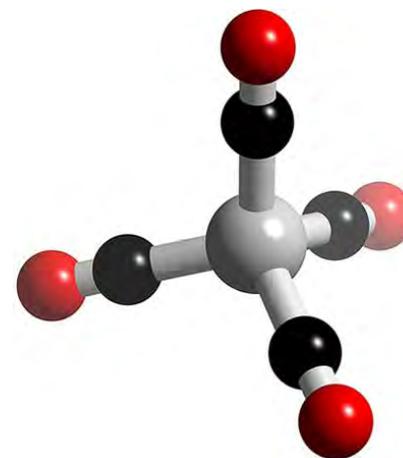
金属羰基配合物易挥发, 加热易分解, 可用于金属纯化, 或催化剂.



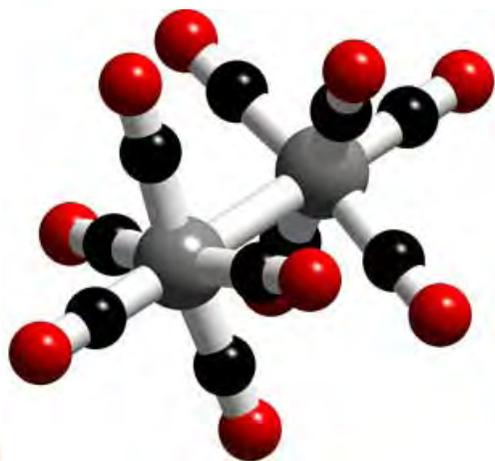
$\text{Cr(CO)}_6, \text{V(CO)}_6$



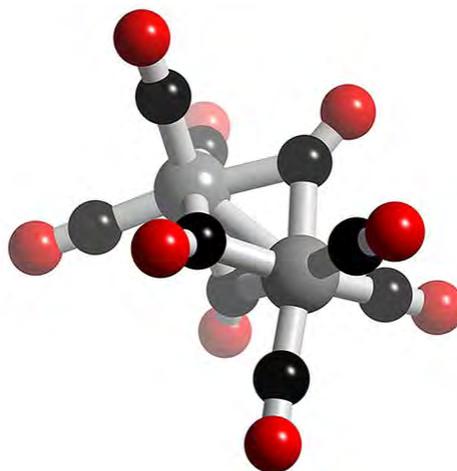
Fe(CO)_5



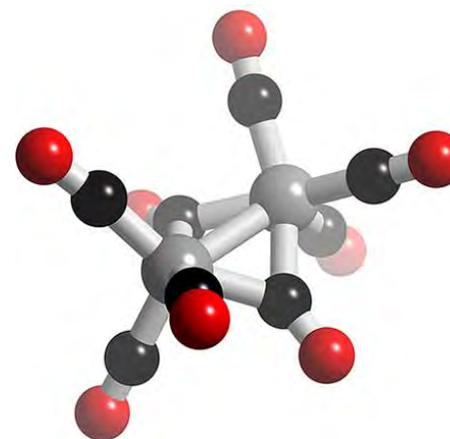
Ni(CO)_4



$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



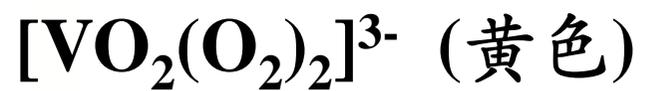
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$

10.4.5 3d过渡金属离子的鉴定

1. 钛和钒



——灵敏的显色反应。在**强酸性时**，溶液显**红色**；在**弱酸性或中性时**显**橙黄色**，用于钛的比色分析。



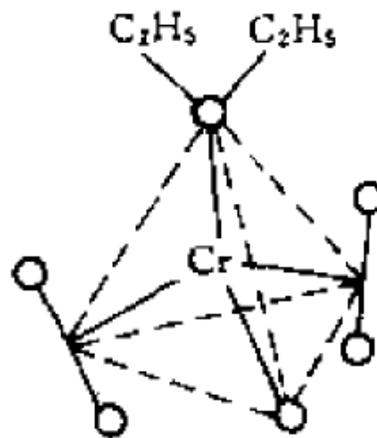
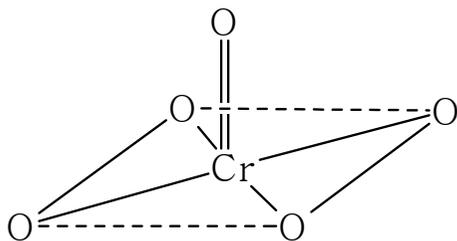
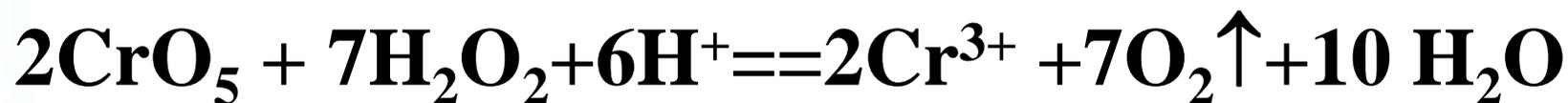
弱碱性、中性或弱酸性



强酸性

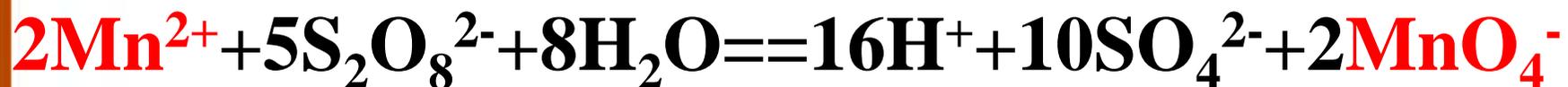
2. 铬和锰

在酸化的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液中加入乙醚和 H_2O_2 ,
乙醚层为深蓝色——鉴定**Cr(VI)**离子.



(a) CrO_5 (b) $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{Et}_2\text{O})]$ 的结构

Mn²⁺: 在酸性介质中用强氧化剂如NaBiO₃、(NH₄)₂S₂O₈等氧化Mn²⁺生成紫红色MnO₄⁻。



要求: (1)强酸性介质 (加HNO₃/H₂SO₄); (2)
[Mn²⁺]不能过大, 会有MnO₂沉淀产生。



3. 铁、钴、镍

鉴别 Fe^{2+} :

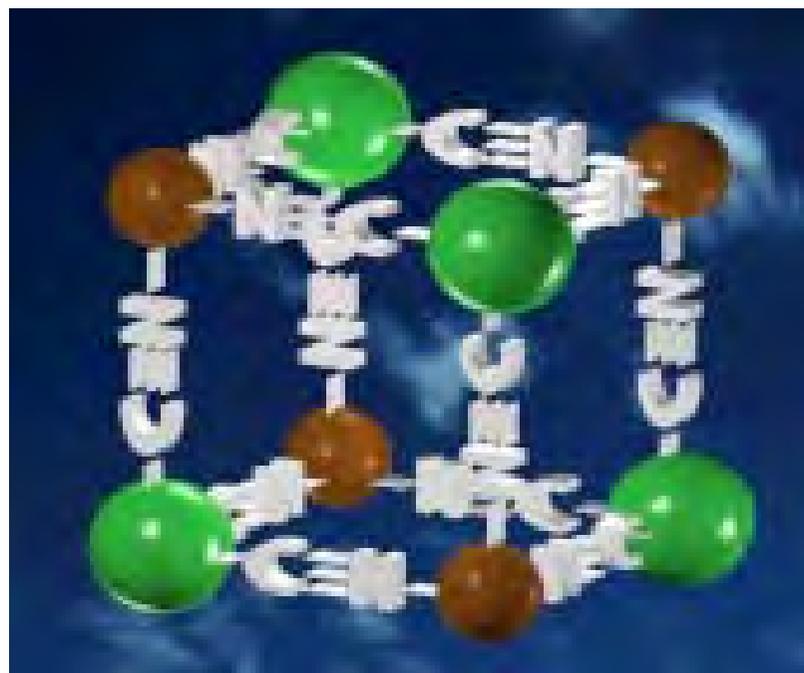
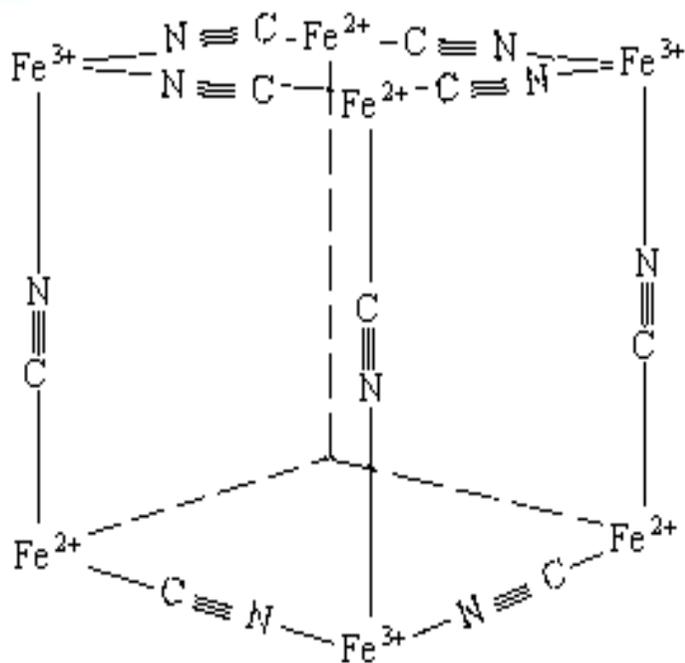
- (1) 与赤血盐($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)形成滕氏蓝沉淀;
- (2) 邻菲罗啉(phen): Fe^{2+} 与邻菲罗啉在酸性溶液中生成稳定的红色配合物。

鉴别 Fe^{3+} :

- (1) 在弱酸性下与 SCN^- 生成血红色的配合物 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$.
- (2) 与黄血盐($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)形成蓝色沉淀(普鲁士蓝). $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

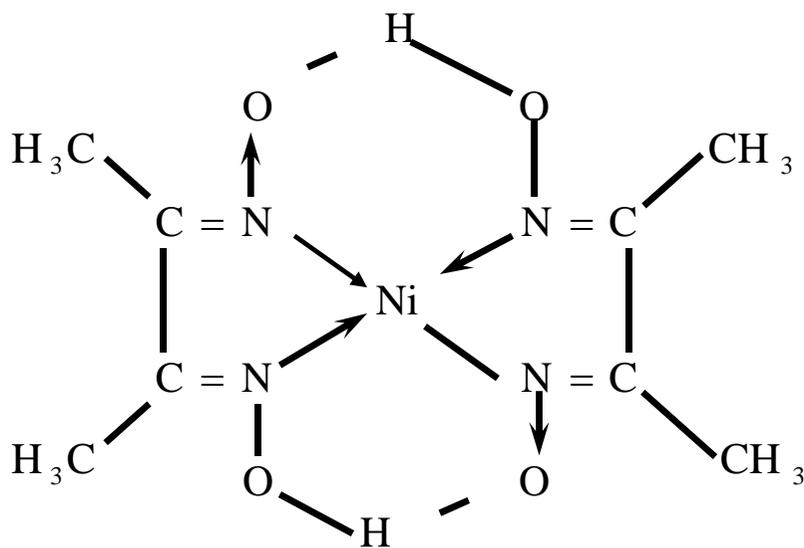
$[\text{KFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{Fe}^{\text{II}}]_x$ 的结构

在立方体孔穴中填充不同的离子或分子即形成普鲁士蓝或腾氏蓝等——用作油漆或颜料
(用于治疗铊中毒)



鉴别 Co^{2+} : 在中性或酸性溶液中,与 SCN^- 生成蓝色配合物. 需加入戊醇/乙醚稳定配合物.

鉴别 Ni^{2+} : 在中性, HAc 酸性或氨性溶液中与丁二酮肟反应产生鲜红色螯合物沉淀.



Ni-丁二酮肟(DMG)配合物

10.5 4d和5d过渡金属

- ★ 10.5.1 4d和5d过渡金属的基本性质
- ★ 10.5.2 4d和5d过渡金属的单质
- ★ 10.5.3 4d和5d过渡金属的重要化合物

第二 / 三过渡系的元素

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
<i>d</i> block									

4d/ 5d过渡金属: 铂系元素(VIII族)的
Ru、 Rh、 Pd和Os、 Ir、 Pt



Y



Zr



Nb



Mo



Ru



Rh



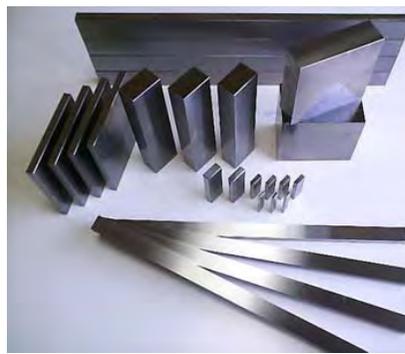
Pd



Hf



Ta



W



Re



Os



Hf



Pt

10.5.1 4d/5d过渡金属的基本性质

1. 价电子构型

4d过渡金属： $4d^{1\sim 10}5s^{0\sim 2}$

5d过渡金属： $5d^{1\sim 9}6s^{1\sim 2}$.

基态电子结构特例多。

原因：4d和5s, 5d和6s轨道之间的能级差值较小,容易发生能级交错导致。

基态电子构型特例多

第一过渡系元素：只有 ${}_{24}\text{Cr}$ 的4s价电子为1，其余的均为 $4s^2$ 。

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
价电子构型	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$

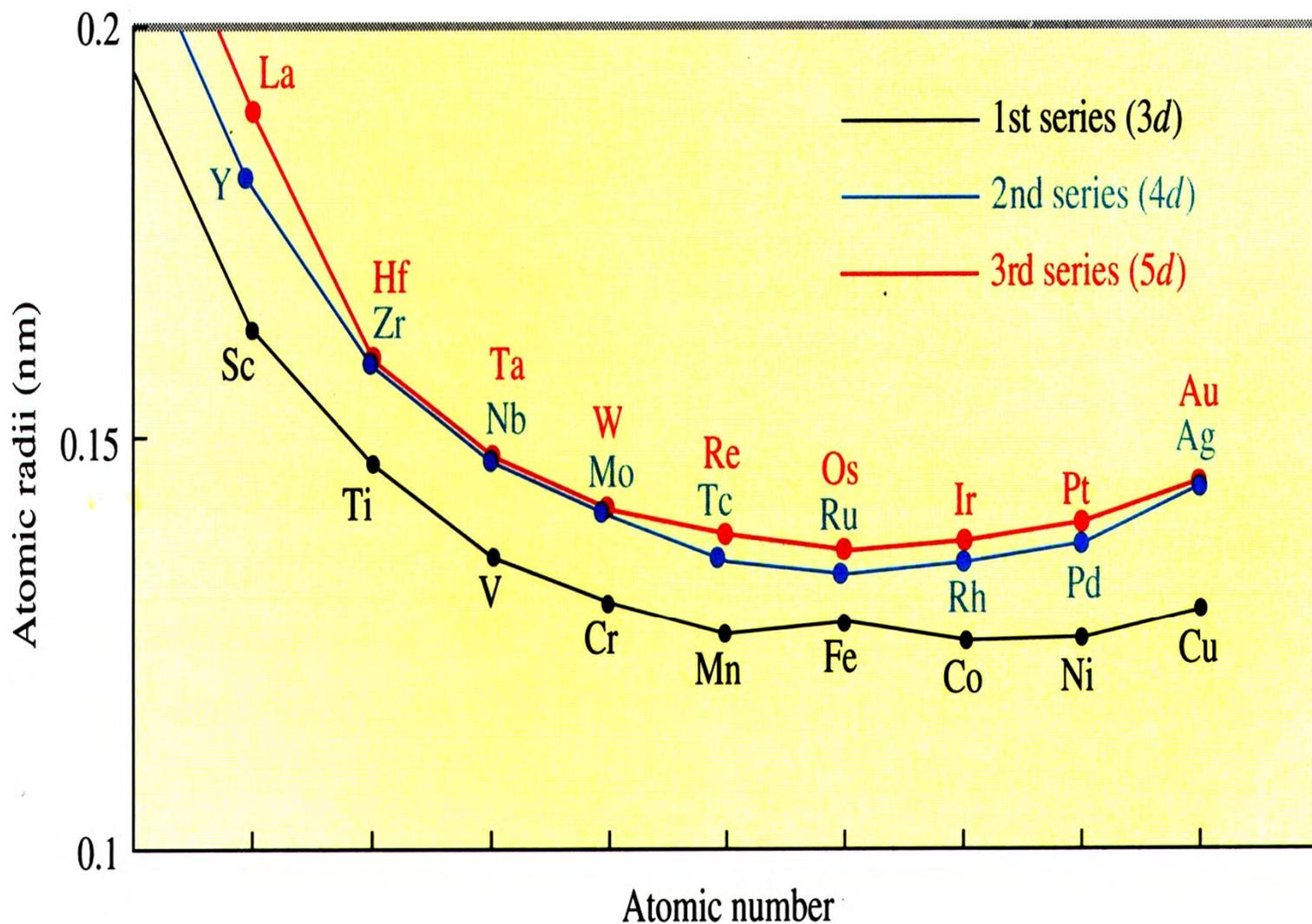
元素	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
价电子构型	$4d^15s^2$	$4d^25s^2$	$4d^45s^1$	$4d^55s^1$	$4d^65s^1$	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$

元素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
价电子构型	$5d^16s^2$	$5d^26s^2$	$5d^35s^2$	$5d^46s^2$	$5d^56s^2$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$

4d金属：只有 ${}_{39}\text{Y}$ 、 ${}_{40}\text{Zr}$ 的s价电子为 $5s^2$ 和 ${}_{46}\text{Pd}$ 的s价电子为 $5s^0$ 外，其余为 $5s^1$

5d元素：只有 ${}_{78}\text{Pt}$ 的s价电子为 $6s^1$ ，其余的为 $6s^2$ 。

镧系收缩效应, 第二、三过渡系元素的原子半径很接近



2. 氧化态

高氧化态稳定,低氧化态不常见.

从左到右,氧化态先升高后降低

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII	+IV	+IV	+I	+II
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII	+IV	+IV	+III	+II

ReO_4^- , OsO_4 , RuO_4 :

Fe/Co/Ni : 不能形成与族价的化合物

3. 配合物

(1) 配位数较高：离子半径较大，常见6配位，扩展到7~9；

(2) 易形成M—M多重键的原子簇化合物；

$\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含有Re-Re(四重键)

(3) 晶体场分裂能大，易形成低自旋配合物

4. 磁性

4d和5d过渡金属元素磁性要考虑电子自旋和轨道偶合贡献。

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

自旋-轨道偶合

式中 L 和 S 表示每个电子的轨道量子数 L 和自旋量子数 S 的矢量和。

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

10.5.2 4d/5d过渡金属的单质

1. 单质物理性质:

4d和5d过渡金属单质密度大,熔沸点高. 且同族中5d过渡金属又高于4d.

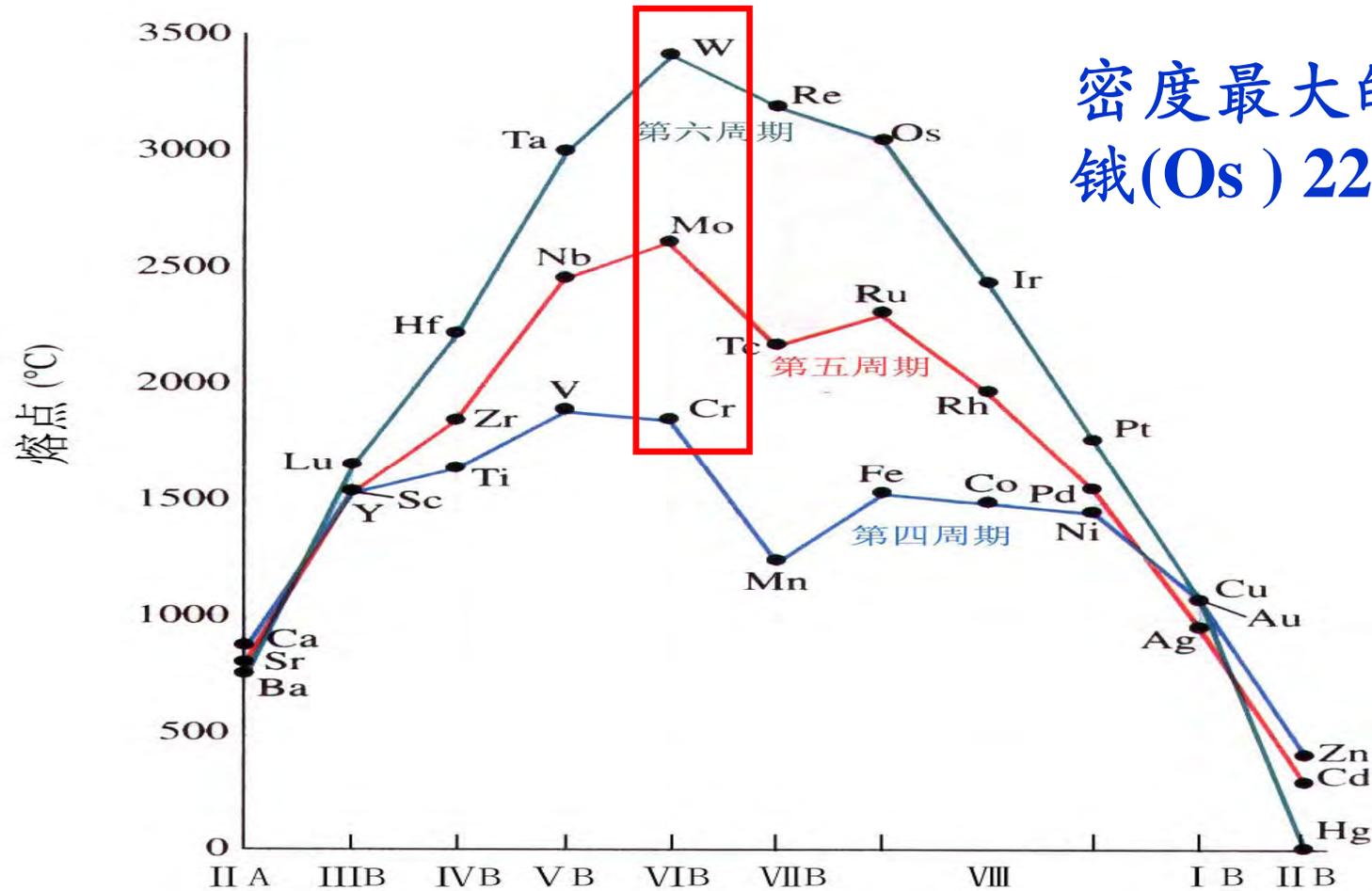
5d过渡金属大多具有特别大的密度. 如Os是密度最大的金属, W是熔点最高的金属

原因: 5d电子参与形成较强金属键

密度大、熔沸点高

熔点最高的单质：
钨(W) $3683 \pm 20^\circ\text{C}$

密度最大的单质：
锇(Os) $22.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$



熔点变化示意图

2. 单质化学性质

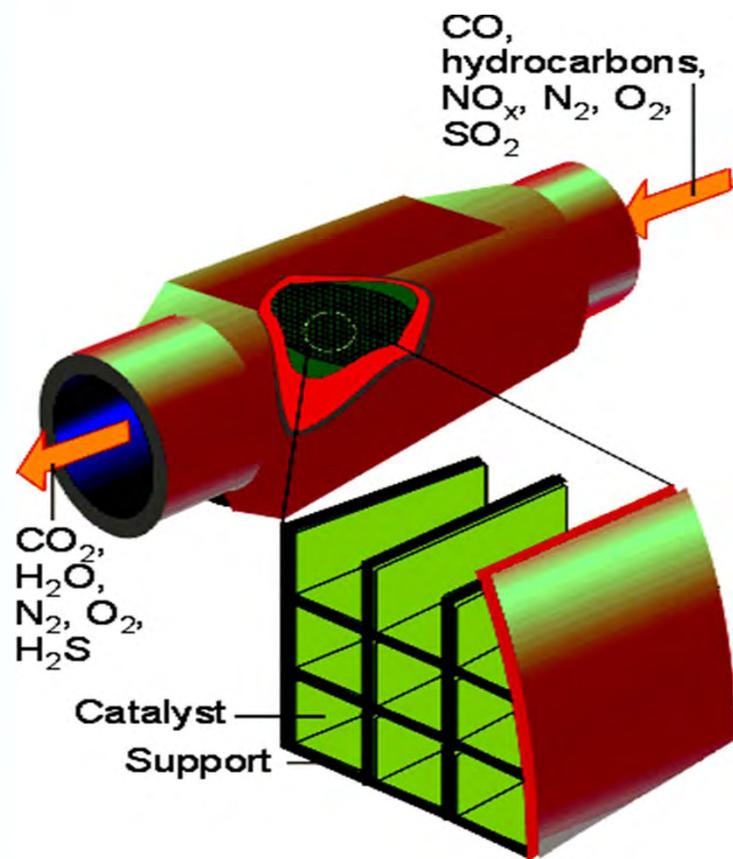
4d和5d过渡金属的活泼性低于3d金属。
特别是铂系金属比较惰性。

3. 金属的催化性能：

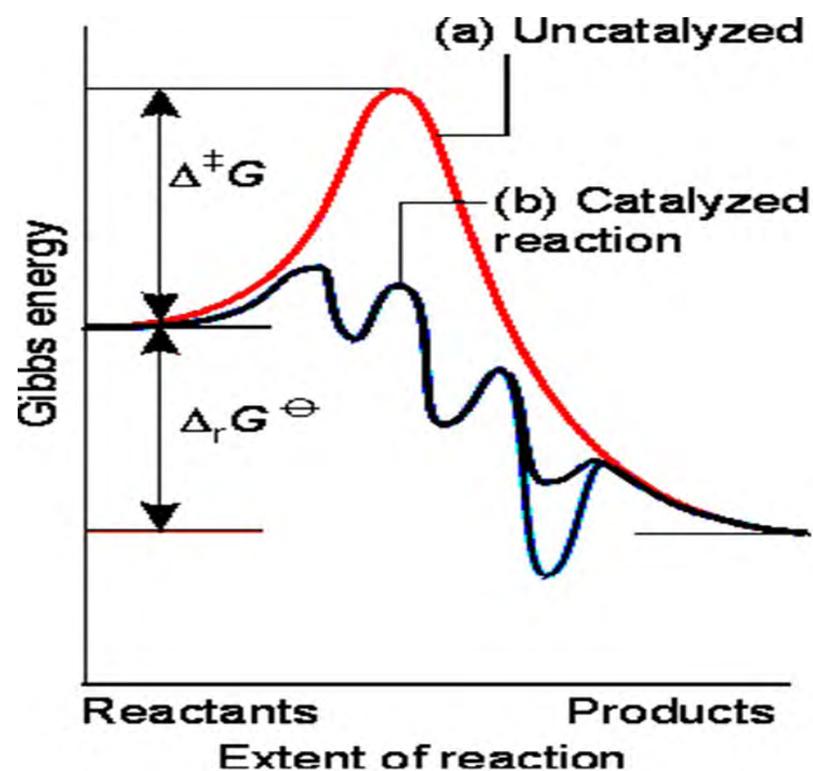
铂系金属具有良好的催化性能，如Rh、Pd和Pt催化氧化汽车尾气中CO、NO和碳氢化合物等。

Pd/C、Pt催化有机化学反应：加氢反应

铂系金属是良好的无机和金属有机工业用催化剂



铂系金属的催化性能与自身吸收气体的能力有关；1体积铂溶解70体积氧；1体积钯能溶解935体积氢。



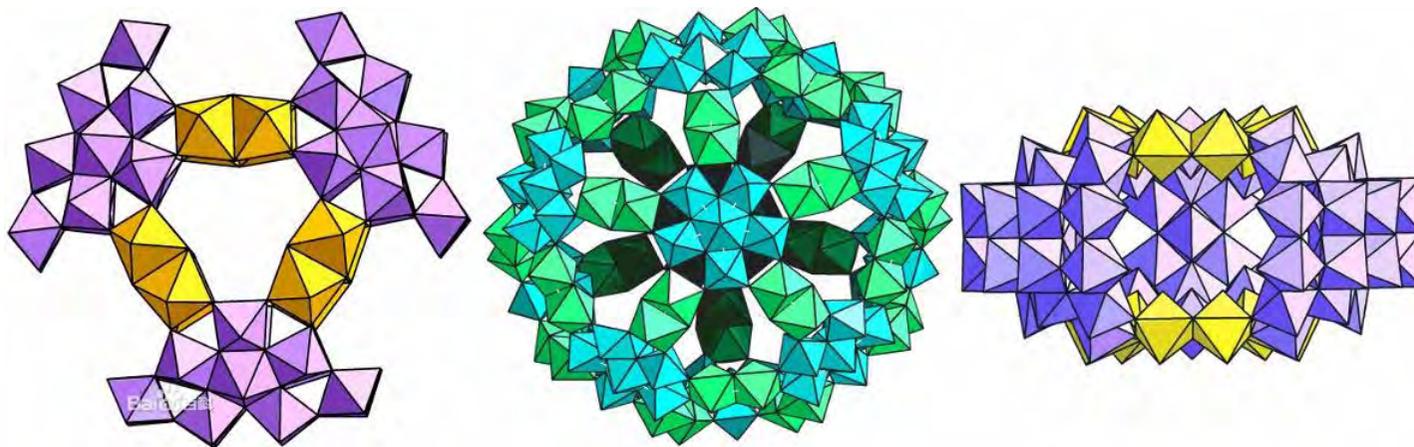
10.5.3 4d/5d过渡金属的重要化合物

1. 多酸化合物

指Mo/W/V/Nb/Ta等离子和氧原子以 MO_6 为单元通过**共角、共边或共面**连接而成的一类**金属-氧簇化合物**。结构新颖，性质特殊。

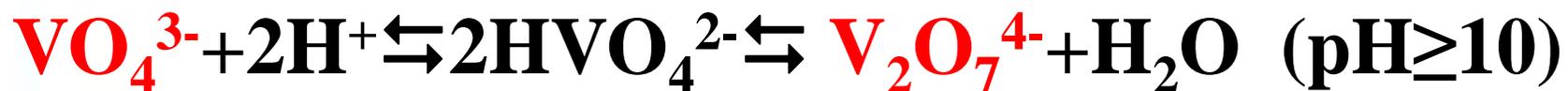
同多酸化合物：一种含氧酸，如六钨酸

杂多酸化合物：多种含氧酸，如磷钨酸

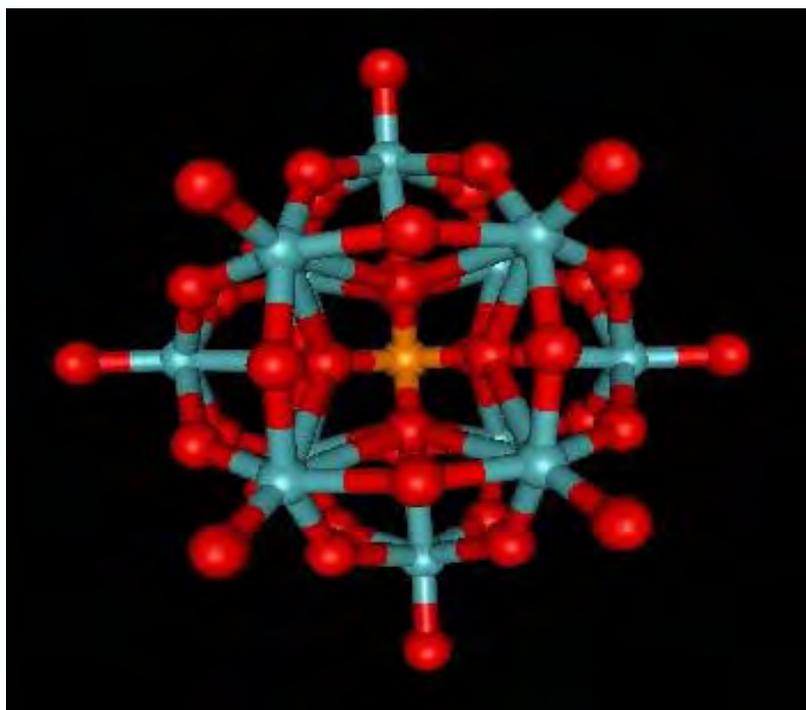
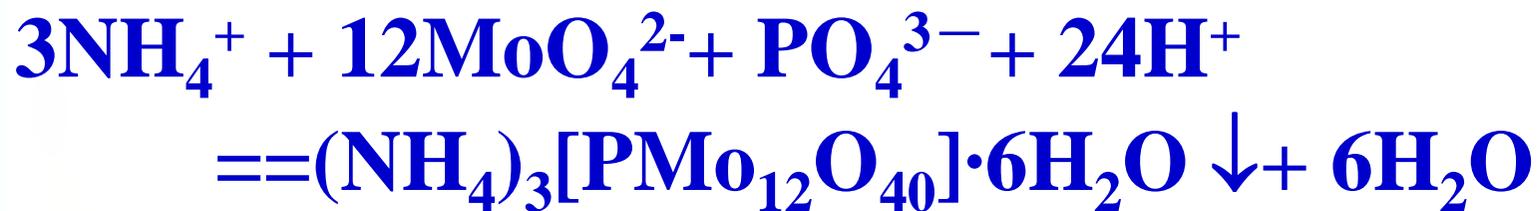


1) 多酸化合物的形成

同多酸根阴离子的形成和溶液的pH值有密切关系.通常pH值越小,缩合度越大.



将钼酸铵和磷酸盐的混合溶液酸化时,得到12-钼磷酸铵(黄色, 第一个杂多酸盐).

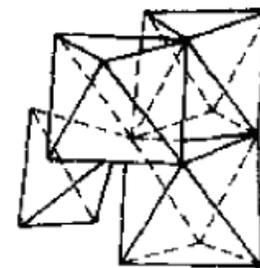
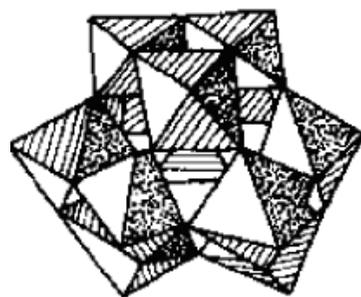
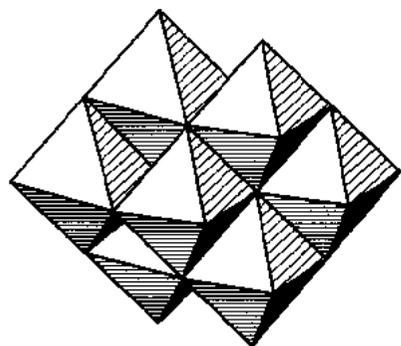


- (1) 鉴定磷酸根;
- (2) 定量测定磷酸盐

2) 多酸化合物的结构

同多酸阴离子： MO_6 八面体，共用棱边

杂多酸阴离子：以杂原子的 XO_4 四面体为中心，被 MO_6 八面体包围



3) 多酸化合物的应用

杂多化合物具有优异的性能，如催化剂、染料的沉淀剂、新型树脂交换剂、阻燃剂等；还具有很好的生物活性，如抗菌、杀毒和抗肿瘤等效果

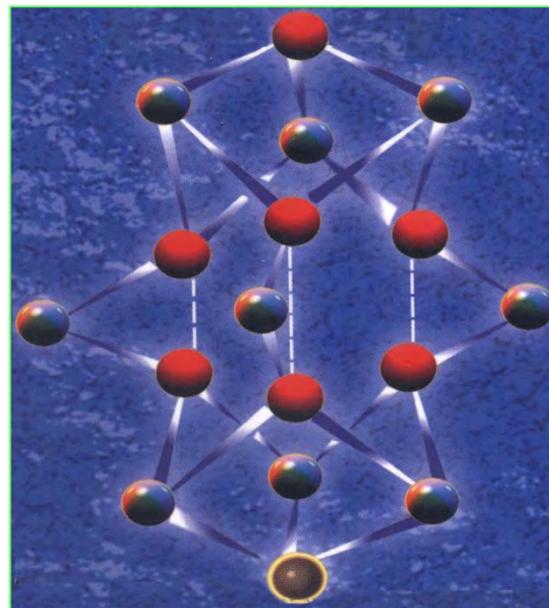
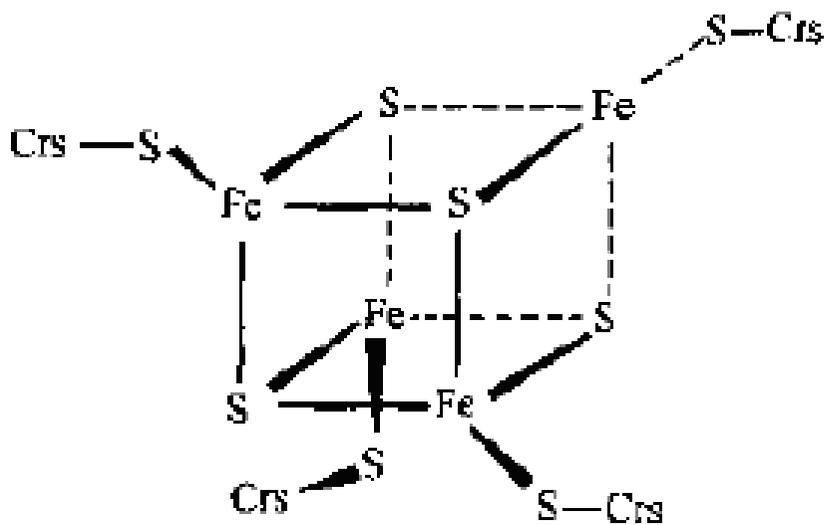
钼 / 钨的多酸及其盐的主要用途：

- (1) 分析化学上用于测定元素含量
- (2) 可使蛋白质凝聚、沉淀，用于生物学、医药的沉淀剂、氧化剂、显色剂等
- (3) 固体电解质材料。

2. 钼的固氮配合物

固氮酶一般含有铁蛋白和钼铁蛋白。

铁蛋白是类立方烷型的 Fe_4S_4 簇合物,铁蛋白作为电子传递体,把电子转移给钼铁蛋白。

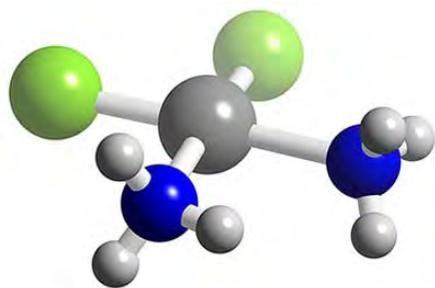


(a) Fe_4S_4 原子簇的空间结构

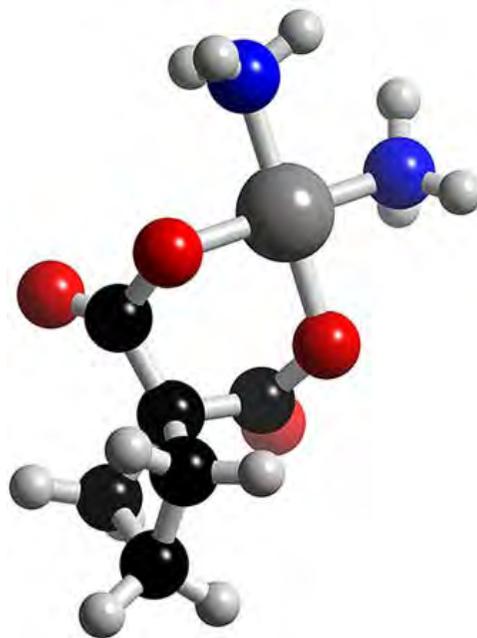
(b) 铁钼辅因子的结构

3. 抗癌/肿瘤化合物

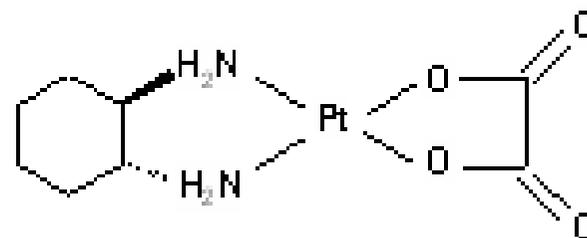
顺铂类药物可抑制细胞分裂，特别是抑制癌细胞增生，第一代抗癌药物(如下图所示)



(a) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
(顺铂)



(b) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}_4\text{C}_6\text{H}_6]$
(卡铂)



(c) 奥沙利铂

4. Zeiss 盐

$\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zeiss 盐) 是被发现的第一例含有M-C键的化合物；

$\text{Ni}(\text{CO})_4$: 金属羰基化合物；

从Zeiss盐的发现到二茂铁 ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) 的合成，形成了无机化学和有机化学的一个交叉领域——金属有机化学

5. M-M 多重键配合物：

Re的化合物中最先报道；

1963年被发现的Re—Re四重键化合物是由前苏联报导的 $(C_5H_5NH)HReCl_4$ ，Re-Re的键长222 pm

随后，美国F.A. Cotton报道 $KReCl_4 \cdot H_2O$ 中存在铼-铼四重键，键长224 pm；而在金属中，Re-Re键长 275 pm。

6. PtF_6 化合物

PtF_6 是已知的最强的氧化剂之一；342.1 K下沸腾，固态呈黑色，液/气呈暗红色；

可将 O_2 氧化为 O_2^+ ； $\text{Xe} \rightarrow \text{XePtF}_6$

XePtF_6 是第一例在理论的指导下成功制得的化合物，它的诞生结束了将稀有气体看作惰性气体的历史，揭开了稀有气体化学的新篇章