

第九章

非过渡 金属元素

无机化学

第九章 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

无机化学

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 锌族金属通性

21世纪高等院校教材

性 质	锌(Zn)	镉(Cd)	汞(Hg)
原子序数	30	48	80
价电子构型	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
(金属)原子半径/pm	133.2	148.9	160
M^{2+} 离子半径/pm	74	97	110
第一电离势/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	915	873	1013
第二电离势/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1743	1641	1820
M^{2+} 水合热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-2054	-1816	-1833
升华热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	131	112	62
气化热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	115	100	59
电 负 性	1.65	1.69	2.00

锌族与碱土金属的性质比较

性质	锌族	碱土金属
熔沸点	熔沸点很低, Hg在常温下是液体	熔沸点高于锌族
化学活泼性	比碱土金属差, 且从上到下依次减弱	活泼性高, 且从上到下依次增强
氧化态	+2(Hg有+1)	+2
氢氧化物碱性	碱性较弱, 从上到下碱性增强	是强碱, 从上到下碱性增强
形成配合物的能力	有很强的形成配合物的倾向	与一些螯合剂可形成螯合物

问题

9-74:为什么Hg成为唯一在室温下为液态的金属?

9-75:为什么锌族不出现高于族数的+3氧化态?

9-76:人体对某些元素的摄入量过多或过少均会引起疾病。试将代表下述病症的主要病因字母编号填入相应的横线上:

- (1) 甲状腺腺肿大___; (2) 斑釉齿___;
(3) 软骨病___; (4) 营养性贫血___;
(5) 骨痛病___。

A:镉中毒; B:缺钙; C:氟过多; D:缺铁; E:缺碘.



解:因Hg价电子构型为 $5d^{10}6s^2$,
属全满结构,且6s上两个电子
又特别稳定($6s^2$ 电子惰性效
应),所以其金属键特别弱,是
所有金属中最弱的,则熔点很
低,在室温下为液态.



解：因锌族元素已是同一周期中次外层d电子数达到饱和的第二个元素，d电子稳定性增强，难以参与成键，因此不出现+3价。而铜族元素次外层的d电子数刚达饱和，稳定性不够高，可失去1-2个d电子，出现高于族数的氧化态，如+3氧化态。



解:(1)甲状腺腺肿大_**E**_;

(2)斑釉齿_**C**_;

(3)软骨病_**B**_;

(4)营养性贫血_**D**_;

(5)骨痛病_**A**_.

A:镉中毒; B:缺钙; C:氟过多; D:缺铁; E:缺碘.



锌族与铜族性质的比较

性质	铜族	锌族
原子半径	小	大
氧化态	+1,+2,+3(从上到下高价稳定性增加)	+2(Hg有+1)
熔沸点	较高	低熔点,低沸点 (低于碱土金属)
金属活泼性	铜族低于相应的锌族元素	
氢氧化物的碱性	铜族稍强于相应的锌族	
配位性	均易形成配合物	

问题

9-77:为什么锌族的原子半径反而大于铜族?熔沸点也反常的低(低于碱土金属)?为什么Cu的电离能和水合热绝对值均高于Zn?

9-78:根据IB和IIB金属在周期表中的位置及其电子结构,似乎IB应比IIB易失去电子,而实际上IIB金属的活泼性比IB大,试阐明原因(以Cu和Zn为例说明即可)

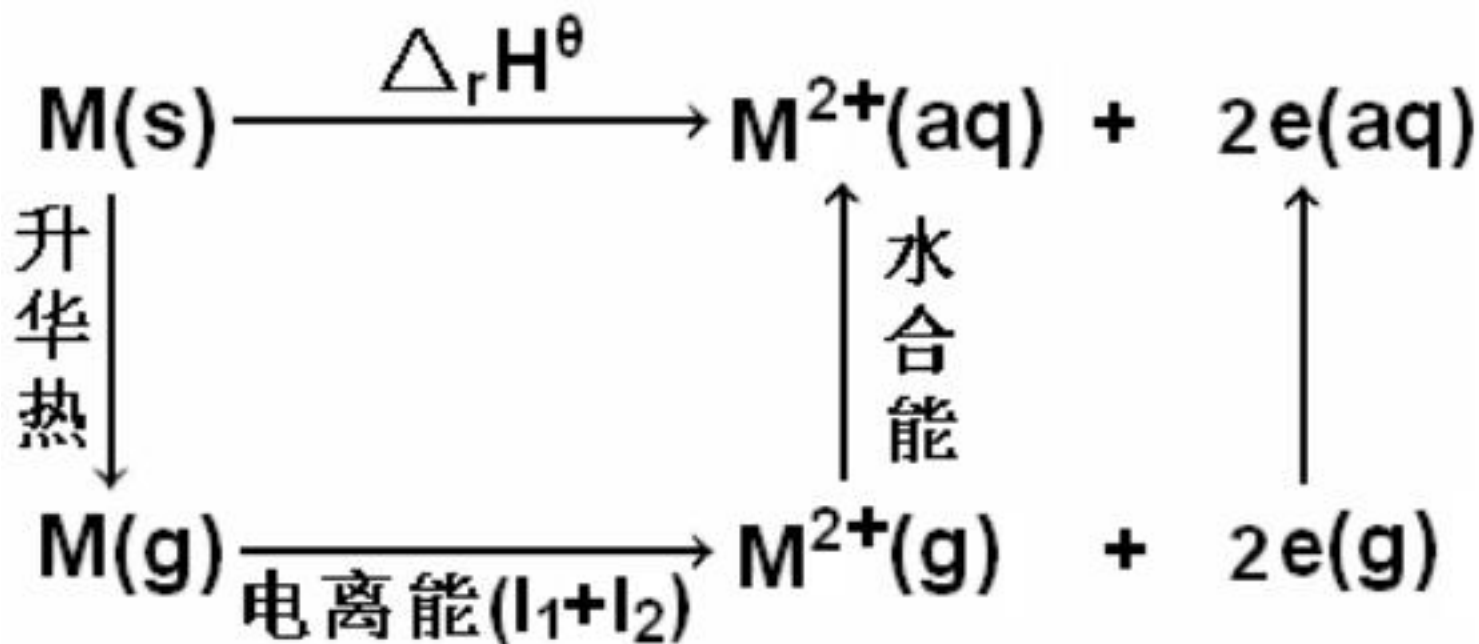
9-79:汞能溶解许多金属,例如Zn,Pb,Cu,Ag,Au等.试简述在实验室中提纯汞的方法.



解:因锌族元素 $(n-1)d$ 能级为全满, ns 能级也为全满,属稳定构型,其屏蔽作用大,则核对最外层电子的吸引力减小,导致原子半径增加,因此大于同周期的铜族.由于锌族元素价电子构型的稳定性,最外层 s 电子参与形成金属键的程度差,金属键较弱,所以熔沸点很低.而 Cu 的半径小于 Zn ,最外层电子的有效核电荷大,难以失去,所以电离能就大. Cu^{2+} 的离子势 (z/r) 值大于 Zn^{2+} ,所以其水合热的绝对值高于 Zn^{2+} (离子的水合热为负值)。



解:用玻恩-哈伯循环计算 $M(s) \rightarrow M^{2+}(aq)$
能量变化如下:



$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r H(\text{升华}) + I_1 + I_2 + \Delta_r H(\text{水合})$$

能量变化	铜	锌
升华热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	340	131
电离势(I_1+I_2)/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2720	2658
M^{2+} 水合热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-2121	-2054
总的热效应/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	939	735

结果显示:由 $\text{M}(\text{s})\rightarrow\text{M}^{2+}(\text{aq})$, Cu需要消耗更多能量, 所以活泼性低于Zn.



解:使含有杂质的汞分散成细珠状,通过含有5% $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 的硝酸溶液,一些比汞稍活泼的金属,如Cu,Pb,Bi,Zn等通过置换反应而除去,如:



比汞不活泼的金属,可通过多次真空蒸馏来分离,它们可能是金和银.



9.6.2 镱族单质

1. 存在和冶炼

天然矿物



闪锌矿(ZnS)



菱锌矿(ZnCO_3)



辰砂(HgS)

Cd极少单独成矿，而是以CdS形式存在于闪锌矿中。

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

2. 单质性质

21世纪高等院校教材



编 章伟光
主编 申俊英



锌、镉、汞均是银白色金属，为畸变的六方紧密堆积，没有d电子参与成键，因此升华热小，熔、沸点比铜族金属要低得多，并按Zn→Cd→Hg的顺序下降。

常温下，锌、镉、汞单质的化学性质都很稳定。加热条件下，Zn、Cd、Hg 均可与O₂反应，生成MO式氧化物。

Zn、Cd 与稀盐酸、稀硫酸反应，放出H₂，而Hg不发生这样的反应。冷硝酸与过量的汞反应生成亚汞。



Zn可与碱反应，Cd、Hg则不反应。室温下Hg可以与硫粉作用生成HgS。



9.6.3 锌族化合物

21世纪高等院校教材

无机化学

1. 氧化物

锌族氧化物的性质

光 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

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	溶于酸和氨 水,碱中 不溶	溶于酸,氨 水和碱中 都不溶

2. 氢氧化物

21世纪高等院校教材

化合物	Zn(OH) ₂	Cd(OH) ₂	Hg(OH) ₂
稳定性	稳定	稳定	很不稳定,立即分解为黄色HgO
酸碱性	两性	碱性	碱性
酸碱中溶解性	溶于酸生成锌盐,溶于碱形成锌酸盐	溶于酸生成镉盐,碱中不溶	溶于酸生成汞盐,碱中不溶
氨水中溶解性	溶于氨水生成[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ 配离子	溶于氨水生成[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ 配离子	不溶

3. 含氧酸盐

Zn的大部分含氧酸盐可溶,而 ZnCO_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnC_2O_4 不溶.如 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 俗称皓矾.

Cd的含氧酸盐溶解性与Zn的相同,如无水硫酸镉溶解度比锌的大.

Hg的含氧酸盐中只有硝酸汞和硝酸亚汞可溶.

4. 卤化物

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

(1) 卤化锌

ZnX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 是白色结晶, 极易吸潮. 可由锌和卤素单质直接合成.

ZnCl_2 有很强的吸水性, 在有机合成中常用作脱水剂. $\text{ZnBr}_2, \text{ZnI}_2$ 则用于医药和分析试剂.

ZnCl_2 能用作焊药, 清除金属表面的氧化物.



(2) 卤化镉

CdF_2 很难溶于水, 属萤石结构. 其他卤化物都是白色, 易溶于水.

(3) 卤化汞

A. 碘化汞和碘化亚汞

在 Hg^{2+} 的溶液中加入 I^- 时生成桔红色的沉淀 HgI_2 , I^- 离子过量时, 生成无色的 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 配离子而使沉淀溶解。

Hg_2^{2+} 溶液与 I^- 反应生成黄绿色沉淀 Hg_2I_2 , 光照后转成黄褐色. 加过量 I^- , 沉淀溶解, 生成新的黑色沉淀。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

B. 氯化汞和氯化亚汞

21世纪高等院校教材

性质	氯化汞(HgCl_2)	氯化亚汞(Hg_2Cl_2)
分子构型	是共价型分子,为 直线型	共价型直线分子 Cl-Hg-Hg-Cl
俗名和物性	俗名升汞,白色针 状晶体,溶于水, 熔点较低,易升华, 有剧毒	俗名甘汞,亚汞盐 多数是无色的, 不溶于水,无毒
形成配合物的能力	Hg^{2+} 易形成稳定配 合物	Hg_2^{2+} 一般不易形 成配合物

问题

9-80:如何区分和分离 Hg^{2+} 和 Hg_2^{2+} ?

解:区分:滴加 SnCl_2 溶液,先有白色沉淀,过量转成黑色沉淀的是 Hg^{2+} ,立即有黑色沉淀生成的是 Hg_2^{2+} .

分离:加入稀 HCl , Hg^{2+} 不沉淀存在于溶液相,而 Hg_2^{2+} 以 Hg_2Cl_2 沉淀形式析出而得到分离。

9-81: 现有 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 两种溶液, 分别向它们中加入以下溶液, 请写出现象和方程式。

加入物	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
水		
稀氨水		
浓HCl		
NaOH		
KI		
H_2S		
SnCl_2		
NaCN(过)		

?



加入物	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
水	白色沉淀	白色沉淀
稀氨水	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
NaCN	先有白色沉淀,过量沉淀溶解变无色溶液	先有灰色沉淀,过量转为黑色沉淀

相关反应:

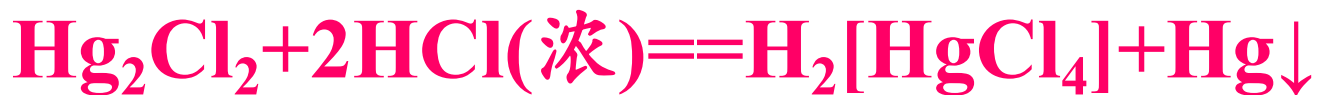
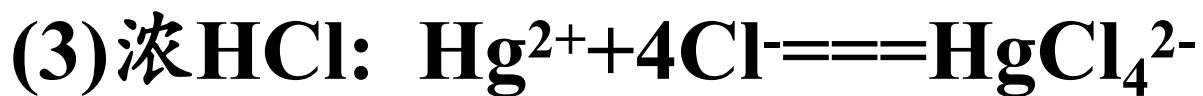
21世纪高等院校教材

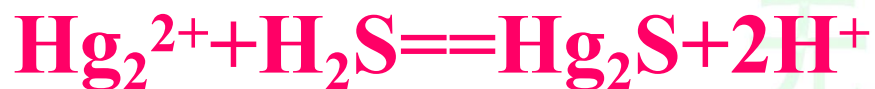
(1) 水解:



(2) 氨解:










5. 硫化物

21世纪高等院校教材

化合物	ZnS	CdS	HgS
颜色			
溶解性	溶于0.1mol/L的HCl中	溶于浓HCl中	只溶于王水或浓Na ₂ S中

注意：天然矿物HgS为红色，从溶液中沉淀出的HgS为黑色。



科学出版社

问题

21世纪高等院校教材

9-82:有四种溶液,可能分别含有 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子.请选择合适的试剂把它们区分出来.

9-83:如何分离 Zn^{2+} , Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子?

9-84:分离下列各组混合物

(A) ZnSO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (B) ZnSO_4 和 CuSO_4

(C) CdSO_4 和 CuSO_4 (D) CdS 和 HgS



解:首先用 Na_2S 溶液,产生白色沉淀的是 Zn^{2+} ,黄色沉淀的是 Cd^{2+} ,黑色沉淀的是 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} .另取 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 的溶液,加 NaOH ,产生兰色沉淀的是 Cu^{2+} ,黄色沉淀的是 Hg^{2+} .



解:首先加 Na_2S 使离子沉淀完全,离心分离.向沉淀加入 2mol/LHCl ,则 Zn^{2+} 溶解转入溶液相,离心分离.沉淀加入浓 HCl , Cd^{2+} 溶解转入溶液相,离心分离.最后的沉淀加浓 Na_2S 或者王水可溶解 HgS .



解:(A):加入过量氨水 Zn^{2+} 生成 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 溶解,而 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 沉淀析出而得到分离。

(B):加入HCl和 Na_2S 溶液,则 Zn^{2+} 不沉淀而 Cu^{2+} 沉淀得到分离。

(C):先加 Na_2S 溶液,沉淀后离心分离,沉淀加浓HCl溶解, Cd^{2+} 转入溶液中而 CuS 不溶解得到分离。

(D):加浓HCl, CdS 溶解而 HgS 不溶而分离。



6. 配合物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

它们常见配位数为4,一般采取 sp^3 杂化,为正四面体构型.

(1) 与氨形成的配合物

Zn^{2+} , Cd^{2+} 与氨水形成无色的配合物 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, Hg^{2+} 与稀氨水形成白色沉淀 $Hg(NH_2)Cl$, 此沉淀溶于浓氨水, 因生成 $Hg(NH_3)_4^{2+}$ 配离子, Hg_2^{2+} 与氨水形成灰色沉淀[为 $Hg(NH_2)Cl$ 与 Hg 的混合物].

(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, 而 Hg_2^{2+} 不形成配合物.

(3) 与X⁻(F⁻除外)形成配合物

Zn²⁺和Cd²⁺与X⁻形成配合物都不很稳定,而Hg²⁺的卤素配合物稳定性却按Cl⁻<Br⁻<I⁻增加。

K[HgI₄]和KOH的混合溶液称为奈斯勒试剂,当有微量NH₄⁺离子存在时,滴入试剂立刻生成特殊的红棕色的碘化氨基·氧合二汞(II)沉淀:



这个反应用来鉴定NH₄⁺或Hg²⁺离子。

(4) 与SCN⁻形成配合物

只有Hg²⁺能与SCN⁻形成稳定的无色[Hg(SCN)₄]²⁻配合物。

9-85: $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 等配离子都比 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 更稳定, 问 Hg_2Cl_2 能否溶于过量的浓 KBr , KI , KSCN 或 KCN 溶液中, 所生成的主要产物是什么? [已知 $K = [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = 166$, Hg_2Cl_2 的 $K_{\text{sp}} = 1.4 \times 10^{-18}$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}} = 9.22 \times 10^{20}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}} = 5.66 \times 10^{29}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}} = 4.98 \times 10^{21}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}} = 1.82 \times 10^{41}$]

9-86: 请设计出分离下列混合物的方案:

(A) Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} 和 Al^{3+}

(B) Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Hg_2^{2+}



解:反应:(注:N-代表配体阴离子)



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$\begin{aligned} K &= [\text{HgN}_4^{2-}][\text{Cl}^-]^2 / [\text{N}^-]^4 \\ &= [\text{HgN}_4^{2-}][\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 / [\text{N}^-]^4[\text{Hg}^{2+}] \\ &= (K_{\text{稳}}/166)K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-20} K_{\text{稳}} \end{aligned}$$

由它们的 $K_{\text{稳}}$ 可知, Hg_2Cl_2 难溶于KBr和KSCN,可溶于KI,易溶于KCN.



解:(A)先加过量浓氨水, Ag^+ 和 Cu^{2+} 转入溶液相, Hg^{2+} 和 Al^{3+} 以 HgNH_2Cl 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀存在.离心分离,溶液用 HCl 酸化至强酸性,则 Ag^+ 沉淀析出,而 Cu^{2+} 进入溶液得到分离.再向 HgNH_2Cl 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀中加 NaOH ,则 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解而 HgNH_2Cl 不溶得到分离.

(B)加入过量 NaCl , Ag^+ 和 Hg_2^{2+} 沉淀, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 不沉淀.离心分离,向溶液中加入 6mol/LHCl 和 Na_2S 溶液,则 Cu^{2+} 以 CuS 沉淀析出而 Zn^{2+} 不沉淀得到分离.向含 Ag^+ 和 Hg_2^{2+} 的沉淀中加入过量浓氨水, Ag^+ 溶解而 Hg_2Cl_2 不溶解而达到分离.

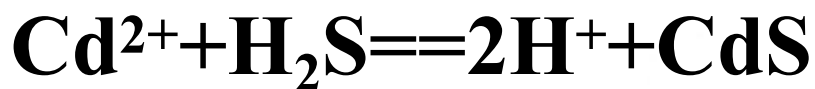


9-86:为了测量大气中 H_2S 的含量,请你用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, I_2 溶液及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液为试剂,设计一种实验方法进行测定,写出有关反应式,并列式计算出大气中 H_2S 含量的计算公式(以质量分数表示).设 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 $M_1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, I_2 溶液浓度为 $M_2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度为 $M_3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, H_2S 的摩尔质量为 $34\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



解:①先收集一定质量的大气样品,设为 W_1 ;

②大气样品通入 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 试液中(所用 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液应保证可以完全吸收大气样品中的 H_2S 成分);



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

③过滤沉淀,洗涤后用过量浓度为 M_2 的 I_2 溶液处理,设 I_2 用了 $V_2\text{cm}^3$.



④过量 I_2 用浓度为 M_3 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 滴定.设用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积为 $V_3\text{cm}^3$



$$W(\text{H}_2\text{S}) = \left\{ [V_2 \times M_2 - \frac{1}{2}(V_3 \times M_3)] \times 34 / W_1 \times 1000 \right\} \times 100\%$$

7. Hg_2^{2+} 与 Hg^{2+} 的相互转化

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 钟英

反应： $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ 可自发向右进行。

要使上述平衡向左移动,采取的方法有两类:

- (1) **形成沉淀**: 向 Hg_2^{2+} 的溶液中加入 NaOH , H_2S , NH_3 等试剂,因产生沉淀,平衡向左移动。
- (2) **形成配合物**: 加入过量浓 HCl 或 KI ,因形成 HgX_4^{2-} 配离子,平衡向左移动。

8. 离子的鉴定

21世纪高等院校教材

无机化学

1) Zn^{2+} 的鉴定方法

在弱酸性条件下与 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 生成 $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ 结晶，在稀溶液中析出为劈状外形或羽状十字形结晶，在浓液中析出为羊齿植物形的复叶结晶。

此反应选择性较高，只有当 Zn^{2+} 的相对量甚少时需要分离。 Fe^{3+} 的存在使结晶变红， Co^{2+} 含量大于 Zn^{2+} 时使结晶变蓝，其量远超 Zn^{2+} 时干扰反应， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 量远超 Zn^{2+} 时干扰反应， S^{2-} 干扰反应。

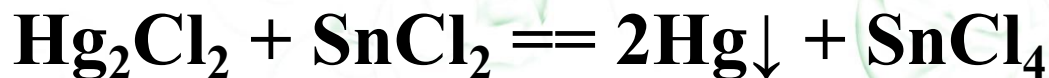
2) Cd^{2+} 的鉴定方法

在弱碱、中性、弱酸条件下，与 S^{2-} 反应产生黄色沉淀。此沉淀不溶于稀酸，溶于浓 HCl 和氧化性酸。

Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等能生成黑色沉淀的离子干扰反应，需先去除。

3) Hg^{2+} 的鉴定方法

Hg^{2+} 与不过量的 SnCl_2 反应生成白色沉淀 Hg_2Cl_2 ，过量后转成黑色沉淀 Hg 。



凡与 Cl^- 形成沉淀的阳离子如 Ag^+ , Pb^{2+} 等干扰反应。