

## 第22章 ds区金属

### 教学要求:

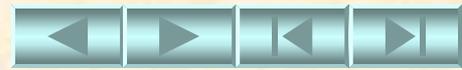
- 1、掌握铜、银、锌、汞单质的性质和用途。
- 2、掌握铜、银、锌、汞的氧化物、氢氧化物及其重要盐类的性质。
- 3、掌握Cu(I)、Cu(II)、Hg(I)、Hg(II)之间的相互转化。
- 4、掌握IA和IB；IIA和IIB族元素的性质对比。

**本章重点：**两族重要单质和化合物的化学性质。

**本章难点：** $Cu(I)$ 、 $Cu(II)$ ； $Hg(I)$ 、 $Hg(II)$ 之间的相互转化

22-1 铜族元素

22-2 锌族元素



## 22-1 铜族元素

### 1-1、铜族元素的通性:

铜族元素的价电子层结构为 $(n-1)d^{10}ns^1$ 。最外层只有一个s电子，与碱金属最外层电子结构相同。但铜族元素的次外层有18电子，而碱金属次外层有8个电子。从而造成性质的差异(18电子层的屏蔽效应小，有效核电荷大，铜族元素的最外层和次外层的电子能量相差不大)。表现为可变的氧化态。

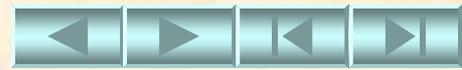
铜族元素相应于18、17、16电子层结构(氧化数分别为+1、+2、+3)的金属离子具有强的极化力和变形力。形成的化合物以共价化合物为主。同时铜族离子的d、s、p轨道能级相近，既有能级低的空轨道，又有较多的d电子，有利于形成配合物。



同周期元素核电荷：碱金属 < 铜族

同周期元素半径：碱金属 > 铜族

18电子层结构对核的屏蔽效应比8电子结构小得多，使铜族元素的有效核电荷较大，对最外层s电子的吸引力比碱金属强。因此，与同周期的碱金属相比，铜族元素的第一电离势较高；标准电极电势的数值为正值；单质的熔沸点固体密度及硬度等均比碱金属的高，所以铜族元素的金属活泼性远小于碱金属。变化规律是：**自上而下活泼性递减**。这与主族元素的变化是不同的。



## 铜族元素的基本性质

性 质	铜	银	金
元素符号	Cu	Ag	Au
价电子层构型	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
常见氧化态	+1 +2	+1	+1 +3
金属半径/pm	127.8	144.4	144.2
M <sup>+</sup> 离子半径/pm	96	126	137
M <sup>2+</sup> 离子半径/pm	72	89	85(M <sup>3+</sup> )
第一电离能/kj.mol <sup>-1</sup>	750	735	895
第二电离能/kj.mol <sup>-1</sup>	1970	2083	1987
M <sup>+</sup> (g)水合热/kj.mol <sup>-1</sup>	-582	-485	-644
M <sup>2+</sup> (g)水合热/kj.mol <sup>-1</sup>	-2121	-----	-----
升华热/kj.mol <sup>-1</sup>	340	285	385
电负性	1.9	1.93	2.54



## 1—2 铜、银、金的单质

### 一、存在和冶炼

铜、银、金在自然界主要矿物

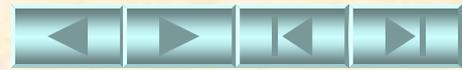
铜 矿：

硫化物矿：辉铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )，黄铜矿 ( $\text{CuFeS}_2$ )，斑铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{FeS}_4$ )

氧化物矿：赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )，孔雀石 ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ )。

银 矿：闪银矿 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )

金Au：主要以游态存在，岩脉金矿，冲积金



## 二、性质与用途

### 1、物理性质

铜族元素的物理特性是：密度大，熔、沸点高，具有优良的导热性、导电性和很好的延展性。

银的导电性在所有的金属中居第一位，其次是铜。

三种金属都有很好的延展性，特别是金，1克金能拉成3--4公里长的细丝，可压成0.0001mm的金箔。

铜、银、金的物理性质

性 质	铜	银	金
密度/g.cm <sup>-3</sup>	8.96	10.50	18.88
导电性(Hg=1)	56.9	59	39.6
导热性(Hg=1)	51.3	57.2	39.2
硬 度	2.5~3	2.5~4	2.5~3
熔点/K	1356.4	1234.9	1337.4
沸点/K	2840	2485	3353

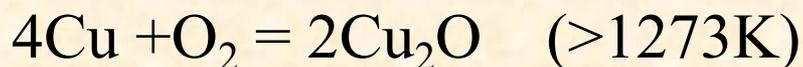


## 2、化学性质：

铜、银、金的化学活泼性远比碱金属差，且随Cu、Ag、Au的顺序递减，这可从下面的事实体现出来：

### A、与氧的反应：

铜在高温下被氧化，银、金则不易氧化。

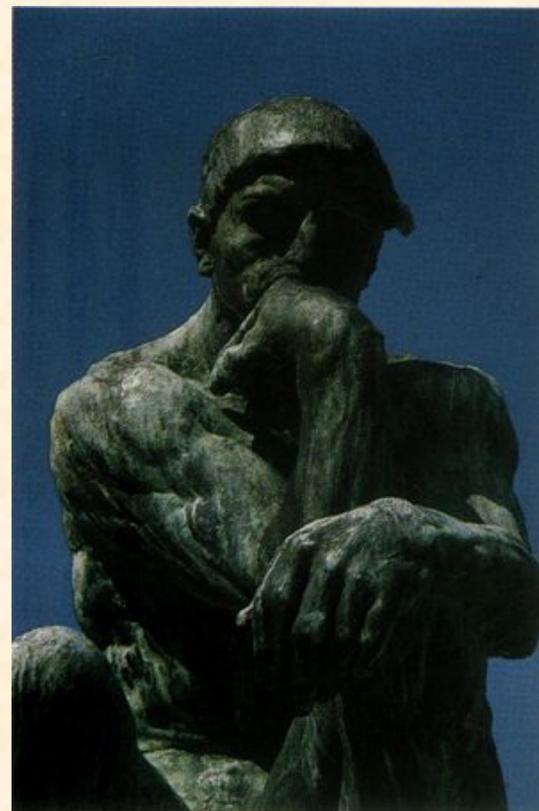
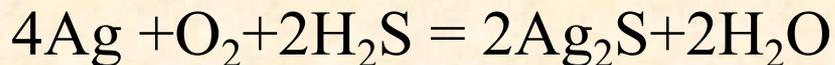


两个反应用来除去氮气中的微量氧

铜在潮湿空气中其表面会慢慢生成铜锈。



空气中含有 $\text{H}_2\text{S}$ 也会使铜、银的表面失去光泽。

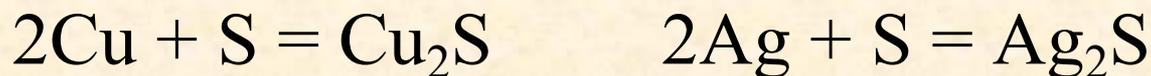


## B、与卤素的反应：

铜在常温下可与卤素反应，银反应缓慢，金在加热下才可与干燥的卤素反应。

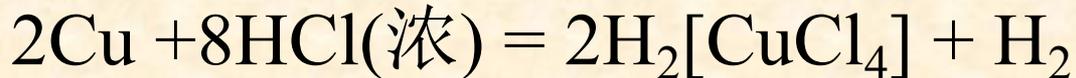
## C、与硫反应：

铜和银在加热下能与硫化合，而金则不能直接与硫化合。

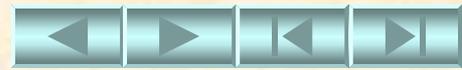
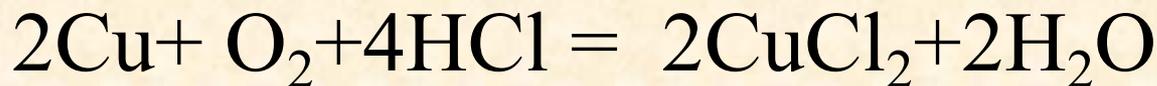


## D、与酸反应：

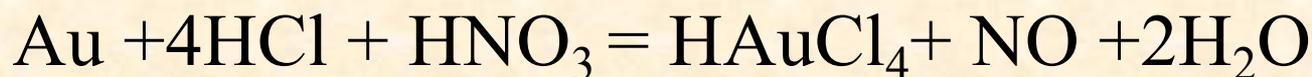
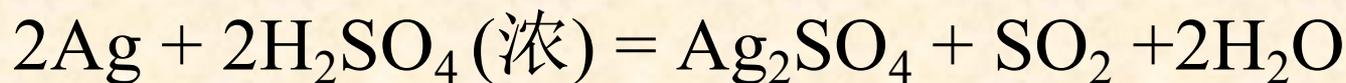
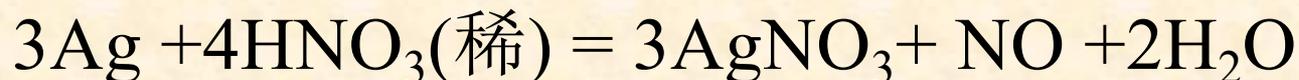
铜、银、金不能置换稀酸中的氢，但铜能在加热下置换浓盐酸中的氢。



有空气存在下,铜可溶于稀盐酸、稀硫酸：

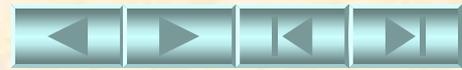


铜和银易溶解于硝酸和热的浓硫酸中，而金只能溶于王水



## E、与氨水反应

铜在空气存在下能溶于氨水，而银、金不溶于氨水。



# 1-3、铜族元素的主要化合物

## 几种常见的铜的化合物

氧化态	+2	+2	+2	+2	+1
化合物	氧化铜 CuO	硫酸铜 CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	硝酸铜 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	氯化铜 CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	氯化亚铜 CuCl
颜色和状态	棕黑色粉末	蓝色晶体	蓝色晶体	绿色晶体	白色四面体晶体
密度(g/cm <sup>2</sup> )	6.32~6.43	2.29	2.05	2.50	3.53~3.68
熔点/°C 受热时的情况	1148 1000°C时分解为，加热时能被 H <sub>2</sub> 、CO 还原为 Cu <sub>2</sub> O 或 Cu	260°C以上变为无水白色 CuSO <sub>4</sub> 粉末，653°C以上分解为 CuO 和 SO <sub>3</sub>	114.5°C熔化，强热时分解为碱式盐。后变为。用和乙醇溶液浸湿的纸，干后可自燃	在 140~150°C时在干燥的 HCl 气流中加热可得无水 CuCl <sub>2</sub> ，呈黄褐色，比重为 3.05	425°C熔化约 1000°C沸腾
溶解度 (g/100gH <sub>2</sub> O) (无水盐)	几乎不溶于水(2.3×10 <sup>-3</sup> %), 易溶于氨水	20.7, 无水 CuSO <sub>4</sub> 易吸水	137.8(0°C)在湿空气中易潮解, 能溶于乙醇	77.0, 能溶于乙醚和丙醇中, 易溶于甲醇和乙醇中	1.5 (25°C), 难溶于水。在空气中吸湿后变绿, 溶于氨水

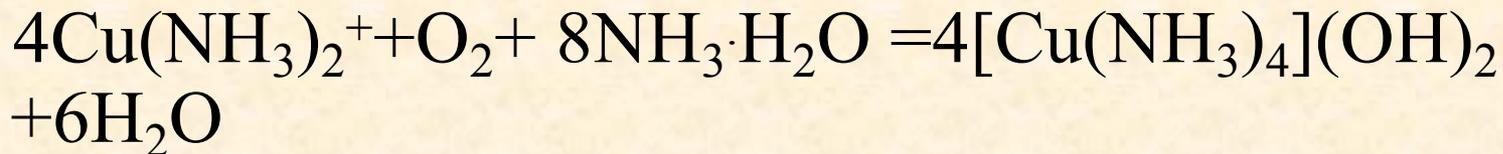


# 一、铜的化合物

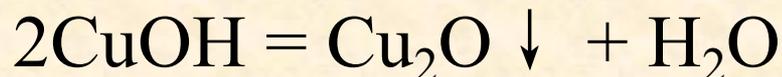
## 1、铜( I )的化合物

### A、氧化物

$\text{Cu}_2\text{O}$ 是红棕色的共价化合物，不溶于水，对热的稳定性高，加热至1508K时熔化也不分解，具有半导体性质，能溶于稀硫酸和氨水中：



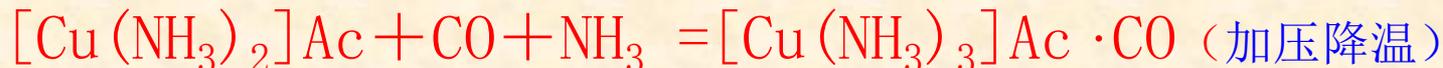
在新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中加入 $\text{RCHO}$ 类等还原剂可生成浅黄色的 $\text{CuOH}$ 沉淀，它不稳定，稍热即分解为 $\text{Cu}_2\text{O}$ ：





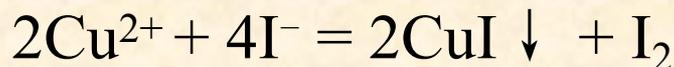
分析化学上常用此反应来测定醛，医学上用来检查糖尿病。  
红色为有病，蓝色没有病。

醋酸二氨合铜(I)是可溶性配合物，合成氨工业常用它来吸收对催化剂有毒的CO气体：

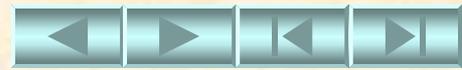


## B、卤化亚铜

往硫酸铜溶液中逐滴加入KI溶液，可以看到生成白色的碘化亚铜沉淀和棕色的碘：



由于CuI是沉淀，所以在碘离子存在时， $\text{Cu}^{2+}$ 的氧化性大大增强：



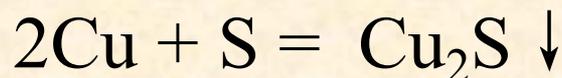
$\text{CuCl}_2$ 或 $\text{CuBr}_2$ 的热溶液与各种还原剂如 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SnCl}_2$ 等反应可以得到白色 $\text{CuCl}$ 或 $\text{CuBr}$ 沉淀:



氯化亚铜在不同浓度的 $\text{KCl}$ 溶液中,可形成 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 和 $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ 等配离子。

### C、硫化亚铜

硫化亚铜是难溶的黑色物质,可由过量的铜和硫加热制得:



在 $\text{CuSO}_4$ 溶液中加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,也可生成 $\text{Cu}_2\text{S}$ 沉淀,利用此反应可以除去溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的离子:



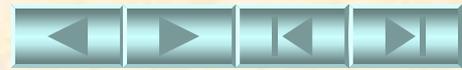
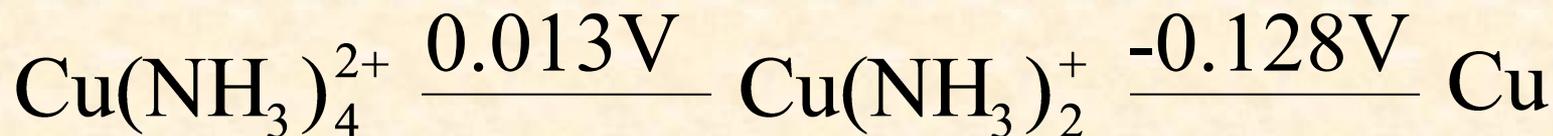
#### D、铜配合物：

一价铜配合物一般是无色的,配位数为2-4, 卤素、氨的配合物稳定性较差, 但四氰合铜( I )  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  非常稳定:



配合物:  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuBr}_2^-$ ,  $\text{CuI}_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 。  
其稳定性是逐渐增大。

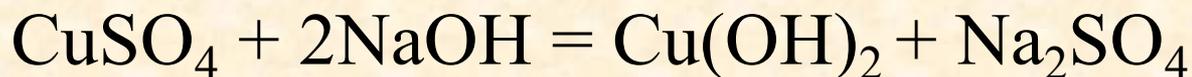
形成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ , 但不稳定, 易被空气氧化而非歧化。



## 2、铜（II）化合物

### A、氧化铜和氢氧化铜

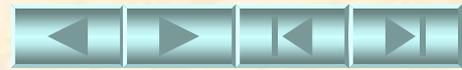
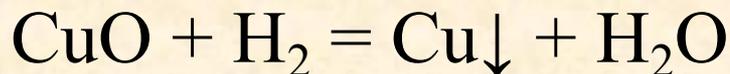
在硫酸铜溶液中加入强碱，就生成淡蓝色的氢氧化铜沉淀：



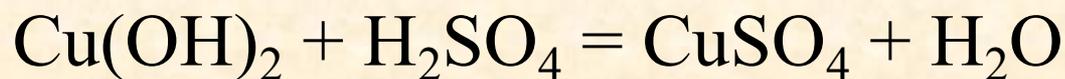
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的热稳定性差，受热易分解，生成黑色的氧化铜：



$\text{CuO}$ 是碱性氧化物。具有一定的氧化性，加热时易被 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 等还原为铜：



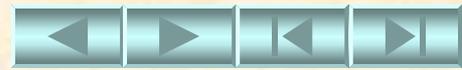
氢氧化铜微显两性，能溶于酸，又溶于过量的浓碱溶液中：



硫酸铜溶液与少量的氨水反应，生成浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀：

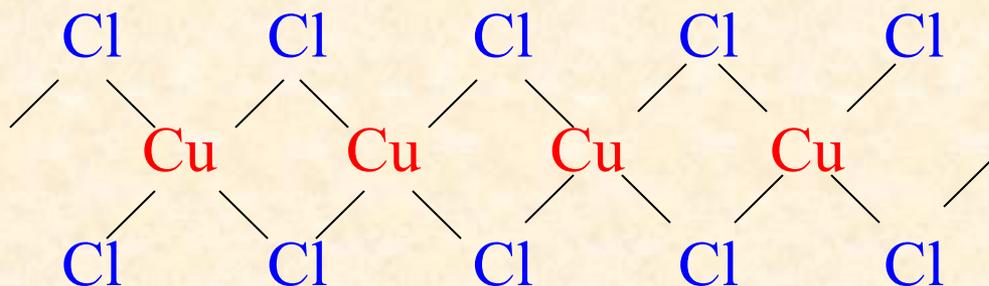


继续加入氨水，可得到深蓝色的四氨合铜配离子：



## B、氯化铜

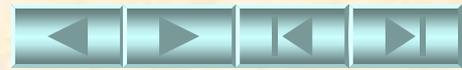
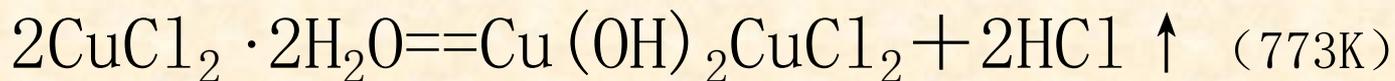
$\text{CuCl}_2$ 为链状共价物，溶于水、乙醇和丙酮。



无水盐强热分解为氯化亚铜：

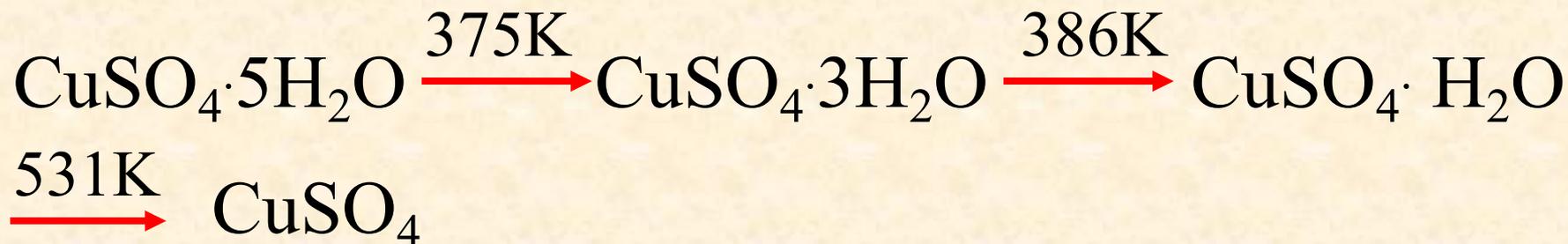


溶液中结晶出来的氯化铜含有两个结晶水，加热分解成为碱式盐，所以无水物应在氯化氢气流中干燥：

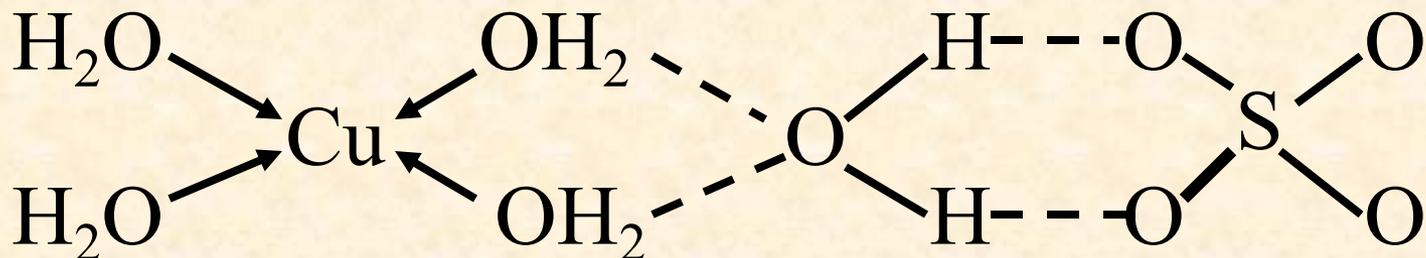


## C、硫酸铜

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称胆矾、蓝矾、孔雀石。是蓝色晶体， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  也是一个配合物，受热时脱水过程如下：



从失水温度来看，失去最后一个水分子特别困难，这与  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  结构有关：



从上可知： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中，四个水分子与以配位键结合，第五个水分子以氢键与硫酸根结合。

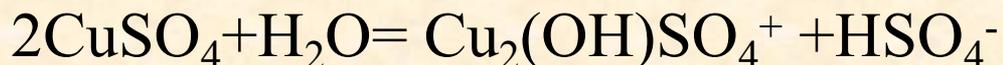


无水硫酸铜是白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，有很强的吸水性，吸水后即显蓝色。

无水的 $\text{CuSO}_4$ 加热至923K时即分解成 $\text{CuO}$ ：



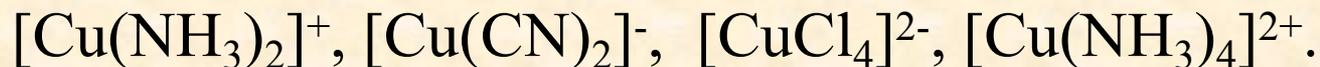
硫酸铜在水溶液中会发生水解而显酸性：



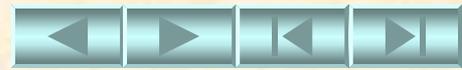
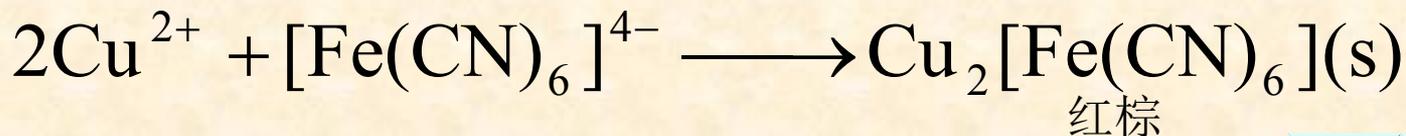
因此配制硫酸铜溶液必须加酸抑制水解。

#### D、铜的配合物

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 分别是 $d^{10}$ ,  $d^9$ 构型，它们都有空的外层轨道，强的极化力以及明显的变形性，故极易形成配合物。它们常与 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{CN}^-$ 等形成稳定程度不同的配离子。如：



$\text{Cu}^{2+}$ 的鉴定：(弱酸性)



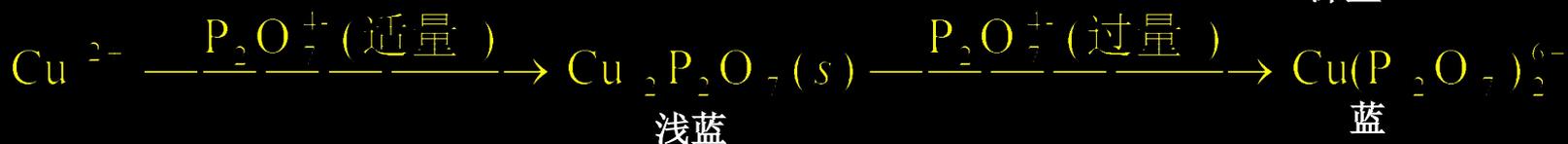
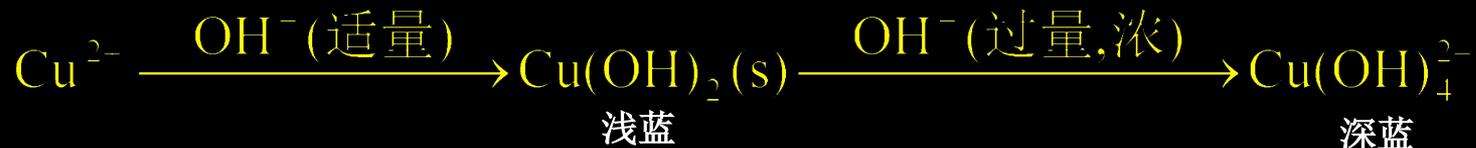
● Cu(I)的配合物多为2配位

配合物:  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuBr}_2^-$ ,  $\text{CuI}_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$

$K_f$  小  $\xrightarrow{\hspace{10em}}$  大

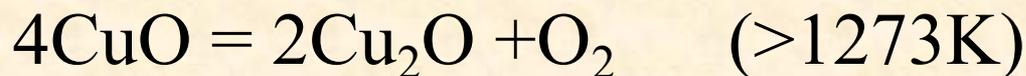


● Cu(II)的配合物多为4配位



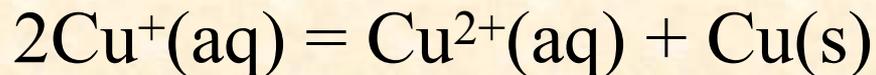
### 3、Cu<sup>2+</sup>和Cu<sup>+</sup>的相互转化

固态时，Cu<sup>+</sup>化合物比Cu<sup>2+</sup>化合物稳定。如：

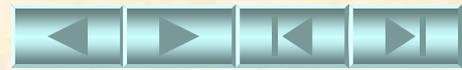


这可从离子的电子构型来说明，Cu<sup>+</sup>的结构是3d<sup>10</sup>，Cu<sup>2+</sup>的结构是3d<sup>9</sup>，在高温下，由于铜的第一电离势较低，第二电离势很大，所以容易形成一价铜的化合物，在高温下Cu<sup>+</sup>应该比Cu<sup>2+</sup>稳定。

但在水溶液中，Cu<sup>2+</sup>化合物比Cu<sup>+</sup>化合物稳定。Cu<sup>+</sup>(aq)会自发地发生歧化反应：



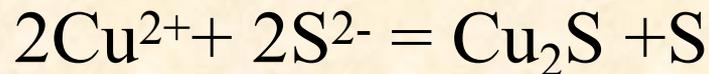
这可从铜的电势图看出：



同样， $\text{Cu}_2\text{O}$ 溶于稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸中，得到的不是 $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ 而是 $\text{CuSO}_4$ 和 $\text{Cu}$ ，这是由于 $\text{Cu}^{2+}$ 的水合热(-2100kJ/mol)比 $\text{Cu}^+$  (-582kJ/mol)的大得多，原因是 $\text{Cu}^{2+}$ 的电荷高、半径小，离子势( $Z/r$ )比 $\text{Cu}^+$ 大，吸引水分子能力强。可见在水溶液中离子的电荷和半径决定了 $\text{Cu}^{2+}$ 化合物比 $\text{Cu}^+$ 稳定。

若使 $\text{Cu}^{2+}$ 转化为 $\text{Cu}^+$ ，一方面要有还原剂存在，另一方面生成物应是难溶物或配合物，使溶液中 $\text{Cu}^+$ 浓度降低到非常小，以利歧化反应：

$2\text{Cu}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$  向左移动。如：



$\text{Cu}^+$ 化合物与 $\text{Cu}^{2+}$ 化合物当条件改变,可相互转化。

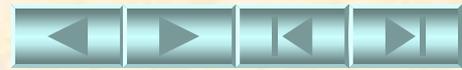
简言之，一般情况下水溶液中只有  $\text{Cu}(\text{II})$  在水溶液中是稳定的，而  $\text{Cu}(\text{I})$  物种仅在固态或水溶液的某些配离子中稳定。



## 二、银的化合物

### 几种银的常见化合物

	氧化银	硝酸银	硫酸银
颜色和状态	暗棕色粉末	无色菱形片状晶体	白色晶体
密度 ( $\text{g/cm}^{-3}$ )	7.52	4.355	5.40
熔点 / $^{\circ}\text{C}$ 受热时的变化	300 $^{\circ}\text{C}$ 以上即分解为 Ag 和 $\text{O}_2$	208.5 , 强热时分解, 混有机物时见光变黑	660 , 1085 $^{\circ}\text{C}$ 时分解为 Ag, $\text{SO}_2$ 和 $\text{O}_2$
溶解度 ( $\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ )	0.002~0.005 (20 $^{\circ}\text{C}$ ) , 微溶于水, 呈碱性, 易溶于 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 水中	2.22 (20 $^{\circ}\text{C}$ ) , 水溶液呈中性, 易溶于甘油, 可溶于乙醇, 几乎不溶于浓 $\text{HNO}_3$	0.75 (18 $^{\circ}\text{C}$ ) , 1.4 (100 $^{\circ}\text{C}$ ) , 易溶于 $\text{NH}_3$ 水, 不溶于醇类, 较易溶于浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中

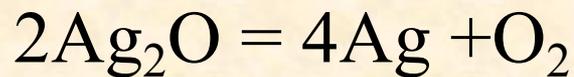


# 1、氧化银

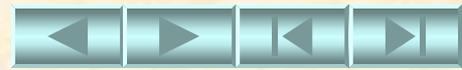
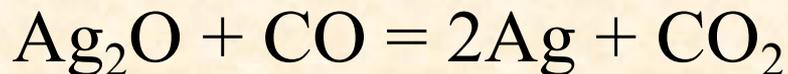
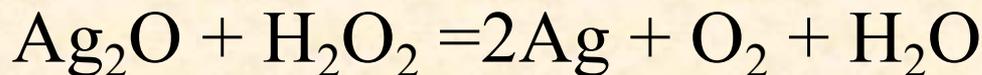
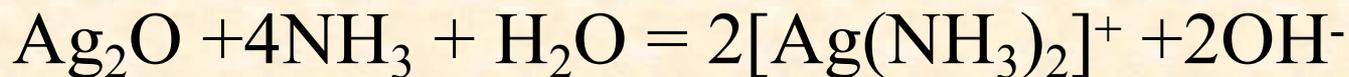
在AgNO<sub>3</sub>溶液中加入碱(OH<sup>-</sup>)时，生成白色AgOH沉淀，立即脱水变为棕黑色的Ag<sub>2</sub>O:



Ag<sub>2</sub>O是共价化合物，氧化银不溶于水,呈暗棕色，由于它的生成热很小，很不稳定，加热到573K时就完全分解还原为金属银:



Ag<sub>2</sub>O溶于氨水，且具有较强的氧化性:



## 2、硝酸银

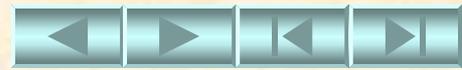
硝酸银是最重要的可溶性银盐，通常是将银溶于硝酸，蒸发并结晶而得。

AgNO<sub>3</sub>是一种无色晶体，受热(713K)分解：



AgNO<sub>3</sub>晶体受日光直接照射时也能逐渐分解（反应式与热分解相同），因此，AgNO<sub>3</sub>晶体或它的溶液都应保存在棕色玻璃瓶中。

AgNO<sub>3</sub>固体或其溶液都具有中强氧化性，在室温下，可被许多有机物还原为金属银，遇蛋白质则生成黑色蛋白银。

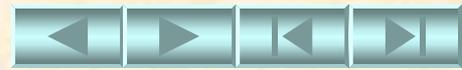


### 3、 卤化银

在硝酸银溶液中加入可溶性卤化物( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等的可溶性盐)可得到相应的卤化银。

卤化银中只有 $\text{AgF}$ 易溶于水，其它均微溶于水，而且依 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 的顺序溶解度依次降低，它们的颜色也依此顺序而加深(白 $\rightarrow$ 淡黄 $\rightarrow$ 黄)。另外，按 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 顺序离子半径增大，变形性也增大，因而与 $\text{Ag}^+$ 的相互极化作用加强，使 $\text{AgF}$ 到 $\text{AgI}$ 的键型由主要为离子键递变到主要为共价键。

$\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 都不溶于稀硝酸。它们都具有感光性，故用于照相术。



AgX (F, Cl, Br, I) 四种，颜色依  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、的顺序而加深，原因是：

在化合物中，发生了阳离子和阴离子之间的电子跃迁(电荷迁移跃迁)。发生电荷迁移跃迁时吸收了频率为  $\nu$  的可见光，而使化合物呈现颜色。

由于 $\text{X}^-$ 的变形性是 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ，所以在AgX中发生电荷迁移时吸收光的波长变化顺序也是 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 。

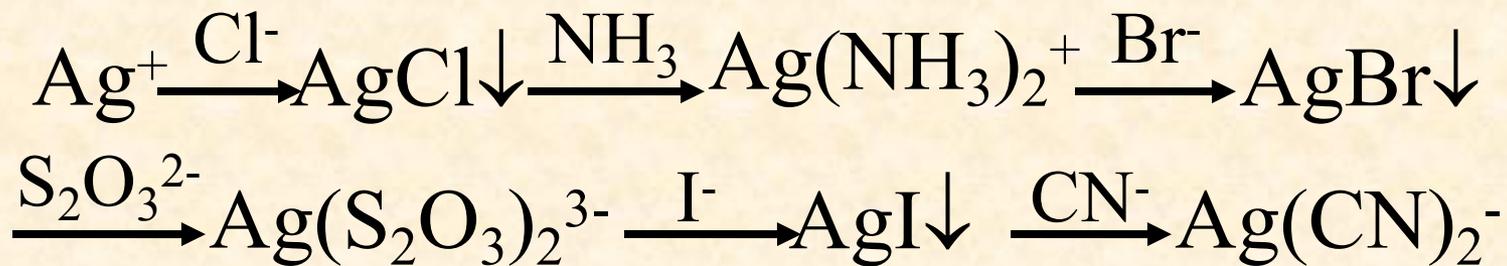
$\text{F}^-$ 的荷移过程需要高能光子，即发生在紫外区； $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 所需光子能量依次降低，荷移光谱带的波长向长波方向移动，所以AgI的颜色最深。

## 4、银的配合物

$\text{Ag}^+$ 为 $d^{10}$ 构型，具有空的s, p外层轨道，能与 $\text{X}^-$ (F-除外)、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 等配位体形成稳定程度不同的配离子。如：

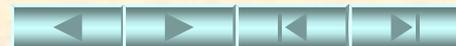
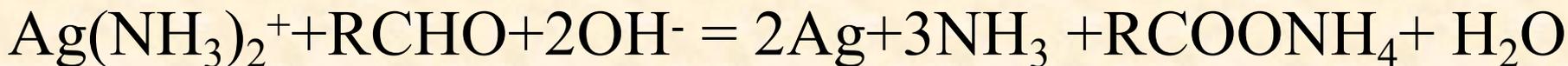


银盐和银配离子可发生如下的交替变化：



这是由于 $K_{\text{sp}}$ 和 $K_{\text{稳}}$ 大小顺序的综合影响所至。

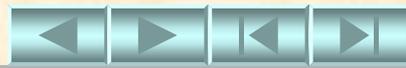
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 能被醛类还原：





# 铜族元素与碱金属元素性质的对比

	铜族元素	碱金属元素
物理性质	金属键较强，具有较高的熔点、沸点和升华热，良好的延展性。导电性和导热性最好，密度也较大等。	金属键较弱，熔点、沸点较低，良好的延展性。硬度、密度也较小等。
化学活泼性和性质变化规律	是不活泼的重金属。同族内活泼性随原子序数增大而减小。	是极活泼的轻金属。同族内活泼性随原子序数增大而增大。
氧化态	有+1、+2、+3三种	总是呈+1氧化态
化合物的键型和还原性等	化合物有较明显的共价性，化合物主要是有颜色的，金属离子易还原。	化合物大多数是无色的离子型，金属离子难还原。
离子形成配合物的能力	有很强的生成配合物的倾向。	金属离子不易形成配位化合物。
氢氧化物的碱性和稳定性	氢氧化物的碱性较弱，易脱水形成氧化物。	氢氧化物是强碱性，对热非常稳定。



## 22--2 锌族元素

### 2-1、锌族元素概述

#### 一、锌族元素的通性

锌族元素包括锌、镉、汞三种元素，是周期系 II B 族元素。

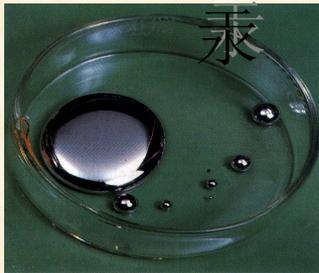
锌族元素的价电子层结构为 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。最外层只有 2 个 s 电子，与碱土金属最外层电子结构相同。但锌族元素的次外层有 18 电子，而碱土金属次外层有 8 个电子。从而造成性质的差异 (18 电子层的屏蔽效应小，有效核电荷大，锌族元素的最外层和次外层的电子能量相差不大)。与同周期的碱土金属比较，原子半径和离子半径都较小，所以锌族元素的电负性和电离势比碱土金属大，锌族元素就没有碱土金属那么活泼。



锌族元素成键特征：

- 1、18电子构型极化作用强，易形成共价键。
- 2、容易进行 $SP^3$ 杂化，形成四面体构型配合物。
- 3、除Hg可以形成+1氧化数外，Zn和Cd只有+2氧化数，Hg的+1价态化合物实际上是以-Hg-Hg-双聚离子存在。
- 4、18电子构型的离子或配合物一般是无色的。

本族元素比铜族元素活泼，自上而下活泼性递减。



人类发现最早的金属之一

人类发现的第一个超导体金属

在 $Hg_2^{2+}$ 中发现的第一个金属-金属键



## 二、单质的物理化学性质

由于 $(n-1)d^{10}$ 电子没有参与成键，所以锌族元素的性质与典型过渡元素有较大差别，如氧化态主要为+2（汞有稳定的+1， $Hg_2^{2+}$ 的稳定性使它成为被发现的第一例金属-金属键，而 $Zn_2^{2+}$ 和 $Cd_2^{2+}$ 在水溶液中则很不稳定。 $Cd_2(AlCl_4)_2$ 固态化合物已制得， $Zn_2^{2+}$ 却只在金属锌与熔融反应系统的光谱上被检出。），离子无色，从原子结构看，它的外三层含有32、18、2个电子，这是一种封闭的饱和结构，特别稳定，金属键最弱（能自由活动的电子少），而造成硬度、熔点较低等。

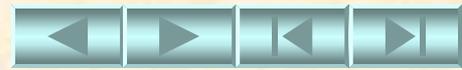
锌族单质的熔点、沸点等不仅比碱土金属低，而且比铜族金属低，这可能是由于最外层s电子成对后的稳定性的缘故。这种稳定性随着原子序数的增加而增高。

锌族元素的标准电极电势比同周期的铜族元素更负，所以锌族元素比铜族元素活泼。（这可从能量方面说明：升华热、电离能、水合热）

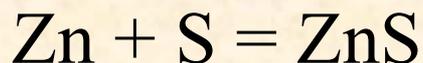
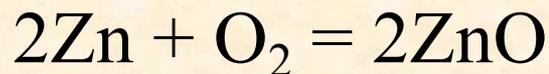


# 锌族元素的基本性质

性 质	锌	镉	汞
元素符号	Zn	Cd	Hg
价电子层构型	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
常见氧化态	+2	+2	+1 +2
金属半径/pm	133.2	148.9	160
$M^{2+}$ 离子半径/pm	74	97	110
第一电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	915	873	1013
第二电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1743	1641	1820
第三电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3837	3616	3299
$M^{2+}(\text{g})$ 水合热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-2085	-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



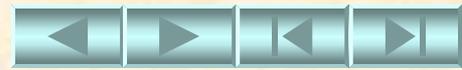
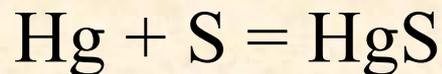
在化学性质方面，锌与镉比较接近，汞比较特殊。锌在加热条件下能和大多数非金属反应。如：



在潮湿空气中，锌可生成碱式盐（这层薄膜较紧密，可作保护膜）：



汞与硫磺粉经研磨即能形成硫化汞，这是因为汞是液体，接触面积较大，而且两者有较强的亲和力的缘故：

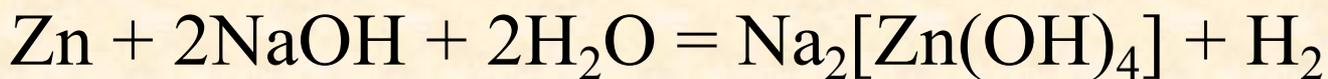


汞可以溶解很多金属(如Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Pb等)而形成汞齐, 因此汞称为金属溶剂, 汞齐一方面在化学本性上与其它合金相似, 而另一方面它又有自己的特点, 即溶解于汞中的金属若含量不高时, 所得的汞齐常呈液态或糊状。这有利于金属反应的平稳进行。

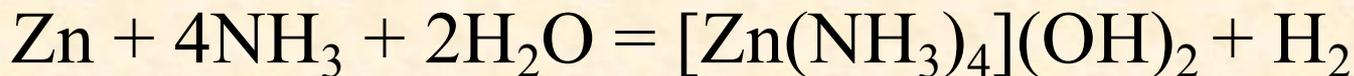
锌可以与盐酸、稀硫酸等反应放出氢气, 而汞只能在热的浓硫酸或硝酸中溶解:



锌与铝相似, 是两性金属, 能溶于浓碱溶液中:



锌溶于氨水, 而铝不能与氨水形成配离子, 所以不溶于氨水:



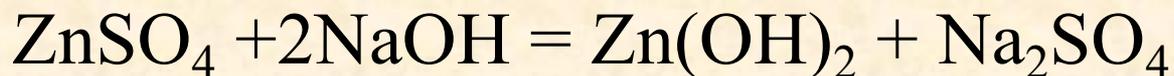
## 2-2、锌族元素的主要化合物

### 一、氧化物和氢氧化物

锌、镉、汞在加热时与氧反应，可以得到氧化物，这些氧化物都几乎不溶于水。

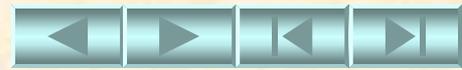
ZnO和CdO的生成热较大，较稳定，加热升华而不分解。而HgO加热到573K时，分解为汞与氧。

在锌盐和镉盐溶液中加入适量的碱，可以得到它们的氢氧化物：



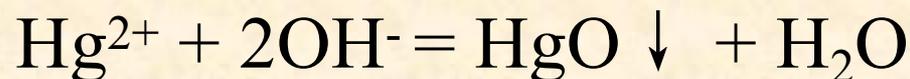
Zn(OH)<sub>2</sub>受热则脱水变成ZnO，这是铜族、锌族元素所有氢氧化物的共性（银、金、汞的氧化物不够稳定，受热分解成单质）。

ZnO和Zn(OH)<sub>2</sub>是两性的，既能与酸反应又能与碱反应。CdO、Cd(OH)<sub>2</sub>和HgO只显碱性。



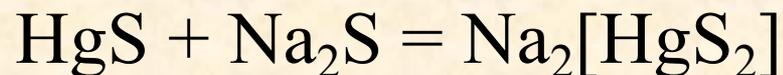
Zn(OH)<sub>2</sub>和Cd(OH)<sub>2</sub>可溶于氨水生成氨配离子。

汞盐溶液与碱反应，得到的是HgO，而不是Hg(OH)<sub>2</sub>，因Hg(OH)<sub>2</sub>不稳定，立即分解：



## 二、硫化物

在Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>溶液中通入H<sub>2</sub>S气体，便会生成相应的硫化物，ZnS可溶于稀盐酸，而不溶于醋酸，CdS能溶于浓盐酸和其它氧化性酸，HgS可溶于过量的浓Na<sub>2</sub>S溶液中和溶解于王水：

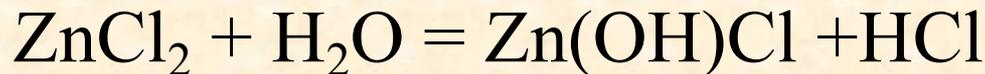


ZnS和CdS晶体经过微量Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>或Mn<sup>2+</sup>的化合物激活后便成为荧光粉，经光照后会发出不同的颜色的荧光(Cu<sup>2+</sup>黄绿色，Ag<sup>+</sup>蓝色，Mn<sup>2+</sup>橙色)。

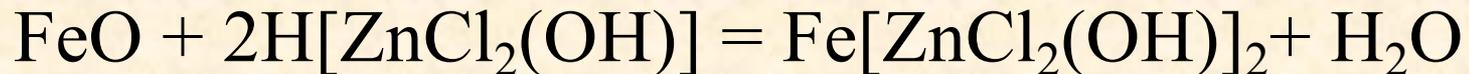
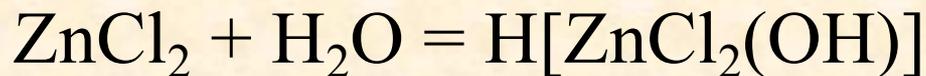


### 三、卤化物

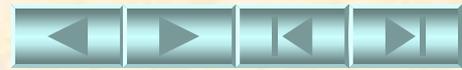
无水 $\text{ZnCl}_2$ 是白色易潮解的固体，吸水性很强，易溶于水，溶于水时发生部分水解：



在 $\text{ZnCl}_2$ 浓溶液中形成配酸，具有显著的酸性，能溶解金属氧化物：



水合氯化锌( $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )晶体加热时不能完全脱水，而是形成碱式盐：



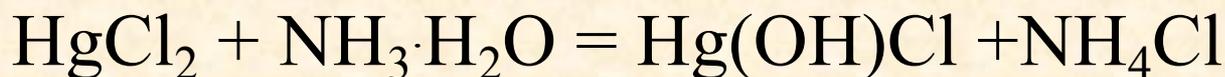
HgCl<sub>2</sub>是白色针状晶体，是共价化合物，难溶于水，有剧毒。

HgCl<sub>2</sub>的主要化学性质是：

在水中发生水解：



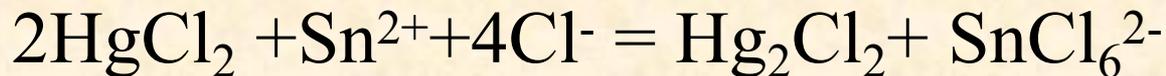
HgCl<sub>2</sub>与稀氨水反应生成白色沉淀：



在含NH<sub>4</sub>Cl的浓氨水中则生成配合物：

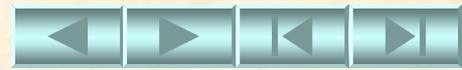


HgCl<sub>2</sub>在酸性溶液中具有较强的氧化性：



Sn<sup>2+</sup>过量： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- = 2\text{Hg} + \text{SnCl}_6^{2-}$

利用上述反应可以鉴定Sn<sup>2+</sup>或Hg<sup>2+</sup>离子。



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 也是共价化合物，在亚汞盐中存在着双聚离子 $\text{Hg}_2^{2+}$ ： $[\text{Hg}:\text{Hg}]^{2+}$ 。原因是“惰性电子对效应”，电子较难失去而趋于共用。

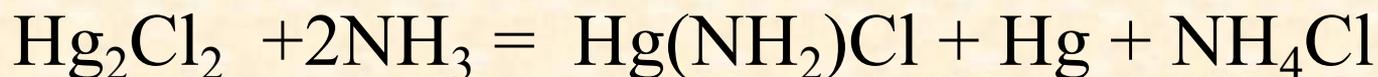
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 是难溶于水的白色粉末，无毒，见光或受热分解：



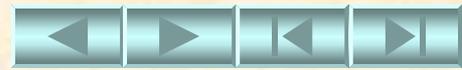
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 与碱反应生成 $\text{HgO}$ 和 $\text{Hg}$ ：



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 与氨水反应生成 $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ 和 $\text{Hg}$ ：



此外， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 也能与 $\text{SnCl}_2$ 和 $\text{KI}$ 发生反应。



为什么氯化亚汞分子式要写成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  而不能写成  $\text{HgCl}$  ？

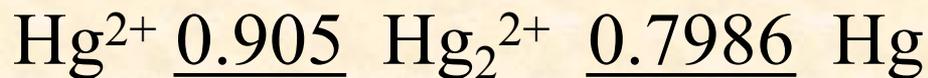
Hg 原子电子构型为  $5d^{10}6s^2$ . 若氯化亚汞分子式写成  $\text{HgCl}$ , 则意味着在氯化亚汞的分子中, 汞还存在着一个未成对电子, 这是一种很难存在的不稳定构型; 另外, 它又是反磁性的, 这与  $5d^{10}6s^2$  的电子构型相矛盾. 因此, 写成  $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$  才与分子磁性一致, 试验证明其中的汞离子是  $\{\text{Hg}-\text{Hg}\}^{2+}$ , 而不是  $\text{Hg}^+$ .

这一结论可以通过很多实验方法证明, 例如, 平衡常数法, 浓差电池法, 电导法, 拉曼光谱法, X-射线衍射法等.



#### 四、 $\text{Hg}_2^{2+}$ 与 $\text{Hg}^{2+}$ 的互相转化

汞的电势图为：



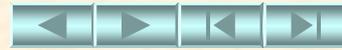
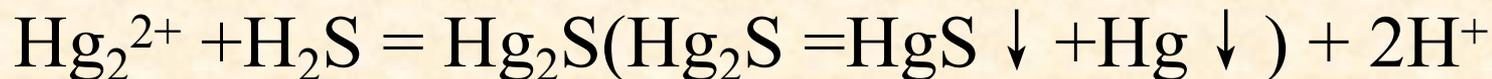
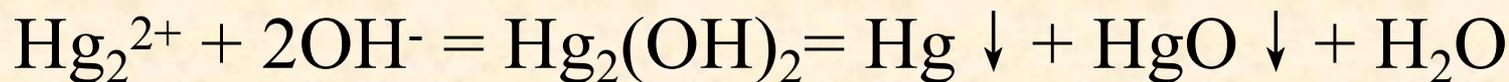
由于 $\varphi_{\text{右}}^0 < \varphi_{\text{左}}^0$ ，所以 $\text{Hg}_2^{2+}$ 不发生歧化反应，但可发生下列反应：



如把 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Hg}$ 共同振荡，则生成 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ：



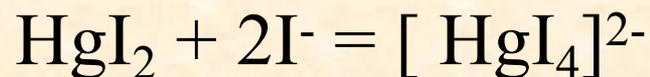
为使 $\text{Hg}_2^{2+}$ 转化成 $\text{Hg}^{2+}$ ，可使 $\text{Hg}_2^{2+}$ 变成沉淀物或配离子，从而减小溶液中 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的浓度，使 $\text{Hg}_2^{2+}$ 发生歧化反应：



## 五、配位化合物

锌族的离子为18电子层结构，具有很强的极化力与明显的变形性，因此比相应主族元素有较强的形成配合物的倾向。如与氨，氰等形成稳定的配合物。

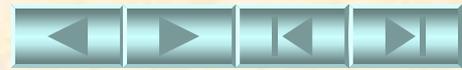
$\text{Hg}^{2+}$ 与过量的KI反应，生成无色的碘配离子：



$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 和KOH的混合溶液，称为奈斯勒试剂，用于鉴定 $\text{NH}_4^+$ 或 $\text{Hg}^{2+}$ 离子：

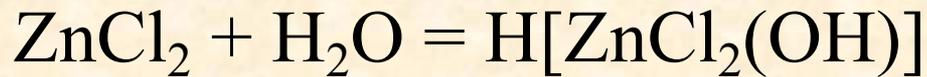


(红棕色沉淀)

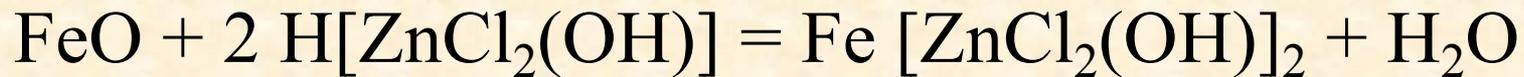


为什么焊接铁皮时，常先用  $\text{ZnCl}_2$  溶液处理铁皮表面？

$\text{ZnCl}_2$  是固体盐中溶解度最大的（110 °C 时每100克水中溶解 333 克  $\text{ZnCl}_2$ ）。溶解后在浓溶液中形成配合酸：



该配合酸酸性强得足以溶解金属氧化物。例如，



焊接过程中水分蒸发后，熔物  $\text{Fe} [\text{ZnCl}_2(\text{OH})]_2$  覆盖金属表面使之不再继续被氧化，能保证焊接金属的直接接触



## II B与II A族元素性质的比较

II A	II B
1、金属活泼性强，Ca、Sr、Ba在空气中易被氧化，能从酸和水中置换出氢气。	1、金属活泼性较II A差，且活泼顺序与II A族相反。常温下在空气中稳定，不能从水中置换出氢气。
2、 $M^{2+}$ 离子极化力弱，变形性小，形成配离子的能力差	2、 $M^{2+}$ 离子极化力强，变形性大，易形成稳定的配离子。
3、氢氧化物的碱性从上到下增强， $Be(OH)_2$ 具有两性，Ca、Sr、Ba的氢氧化物呈强碱性，不易脱水分解。	3、氢氧化物的碱性从上到下增强， $Zn(OH)_2$ 具有两性，Cd的氢氧化物呈弱碱性，易脱水分解。
4、氯化物、硝酸盐易溶于水，Ca、Sr、Ba的硫酸盐微溶，Ba的硫酸盐难溶，碳酸盐难溶，Ca、Sr、Ba盐水解弱。	4、硝酸盐、硫酸盐易溶于水，Zn、Cd氯化物易溶于水， $Hg_2Cl_2$ 难溶， $HgCl_2$ 微溶，碳酸盐难溶。盐都有一定程度的水解。

