

第23章 d区元素金属（一） 第四周期d区金属

教学要求：

- 1、掌握过渡元素的价电子构型的特点及其元素通性的关系。
- 2、掌握过渡元素钛、钒、铬、钼、钨和锰的单质及化合物的性质和用途，一般了解同多酸和杂多酸知识。
- 3、掌握铁、钴、镍单质及其重要化合物的性质、结构和用途。

本章重点：过渡元素的基本性质，钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍的单质及化合物的化学性质性质。

本章难点：过渡元素的价电子构型，过渡元素的单质及化合物的化学性质性质。



第23章 d区元素金属（一） 第四周期d区金属

23—1 引言

23—2 第一过渡系元素的基本性质

23—3 钪

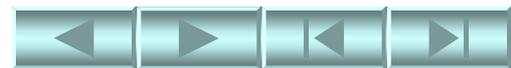
23—4 钛

23—5 钒

23—6 铬

23—7 锰

23—8 铁 钴 镍



23—1 引言

I A	II A	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	VIII B			I B	II B
Li	Be										
Na	Mg										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Fr	Ra	Ac*									



23—2 第一过渡系元素的基本性质

过渡元素的共同性质：

1、它们都是金属。硬度较大（**铬**）、熔点高（**钨**）、密度大（**钨**），导热、导电性能好，延性及展性好，易生成合金。

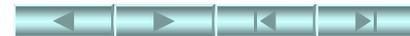
2、大部分过渡金属的电极电势为负值，即还原能力较强(金属性较强)。

3、除少数外，都存在多种氧化态。它们的水合离子和酸根离子常呈现一定的颜色。

4、由于具有部分填充的电子层，它们能形成一些顺磁性化合物。

5、原子或离子形成配合物的倾向都较大。

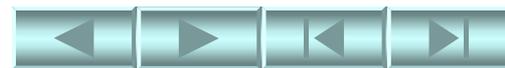
这些共同的性质都与它们的电子构型有关。



2-1 过渡元素的电子构型

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	$4d^15s^2$	$4d^25s^2$	$4d^45s^1$	$4d^55s^1$	$4d^55s^2$	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$
元 素	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
价电子构型	$5d^16s^2$	$5d^26s^2$	$5d^36s^2$	$5d^46s^2$	$5d^56s^2$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$

从上表可以看出，d区元素的价电子层构型特征是： $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$ ，它们具有二个未充满的电子层。这些元素的最外层和次外层电子都可以参与成键，这种构型的特殊性使过渡元素在许多性质上有共同之处，也决定了它们的性质与主族元素的差异。



2-2、过渡元素的氧化态

过渡元素可呈多种氧化态。原因是由于它们的原子最外两层 $((n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2})$ 所填充的电子未达饱和，而且 $(n-1)d$ 和 ns 轨道能量相近，除 ns 电子成键外， $(n-1)d$ 电子也可能部分或全部参与成键。

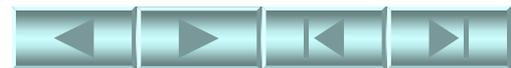
第一过渡系元素的氧化态

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
氧化态		+II	+II	+II	<u>+II</u>	<u>+II</u>	<u>+II</u>	<u>+II</u>
	<u>+III</u>	+III	+III	<u>+III</u>	+III	<u>+III</u>	<u>+III</u>	+III
		<u>+IV</u>	<u>+IV</u>		<u>+IV</u>		+IV	+IV
			<u>+V</u>					
				<u>+VI</u>	<u>+VI</u>	+VI		
					<u>+VII</u>			



d区元素氧化态变化具有一定的规律性：

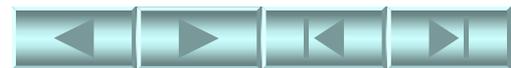
- A、同一周期中，从左到右氧化态先逐渐升高（+III→+VII）随后逐渐降低（+III→+II），除VIII族外，各副族元素的最高氧化数=族号。这种变化规律主要与d轨道中的成单电子数有关，从左到右，d轨道的单电子数依次增加，氧化数逐渐升高，但当d电子超过5时，单电子数又逐渐减小，使d电子难于失去，氧化数又降低。
- B、在同一族中，自上而下，高氧化态趋于稳定。这是因为随周期数的增加，(n-1)d和ns轨道的能量差越来越小，(n-1)d电子容易全部参加成键的原因。



为什么 p 区元素氧化数的改变往往是不连续的，而 d 区元素往往是连续的？

p 区元素除了单个 p 电子首先参与成键外，还可依次拆开成对的 p 电子，甚至 ns^2 电子对，氧化数总是增加 2。

d 区元素增加的电子填充在 d 轨道， d 与 s 轨道接近， d 电子可逐个地参加成键。



2-3、过渡元素氧化物的酸碱性

过渡元素最高氧化态的氧化物及其对应的氢氧化物（或氧化物的水合物）酸碱性的递变规律与主族元素相似。

过渡元素最高氧化态水合氧化物的酸碱性

	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
碱性增强 ↓	Sc(OH) ₂ 弱碱性	Ti(OH) ₄ 两性	HVO ₃ 弱酸性	H ₂ CrO ₄ 酸性	HMnO ₄ 强酸性
	Y(OH) ₂ 中强碱	Zr(OH) ₄ 两性偏碱	Nb(OH) ₅ 两性	H ₂ MoO ₄ 弱酸性	HTcO ₄ 酸性
	La(OH) ₂ 强碱	Hf(OH) ₄ 两性偏碱	Ta(OH) ₅ 两性	H ₂ WO ₄ 弱酸性	HReO ₄ 弱酸性

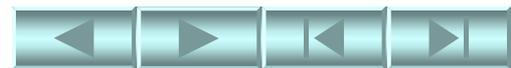
酸性增强
→



同一过渡元素的氧化态越高，其氧化物(或水合氧化物)的酸性越强；氧化态越低，其氧化物(或水合氧化物)的碱性越强。

锰的氧化物的酸碱性

锰的氧化态	+II	+III	+IV	+VI	+VII
氧化物	MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
酸碱性	碱性	弱碱性	两性	酸性	酸性



2-4、过渡元素水合离子的颜色

大多数过渡元素的离子在水溶液中都呈现出一定的颜色，这是因为电子的跃迁能级一般在可见光的范围(d^0 结构的离子无色)，是过渡元素的一个重要特征，也是区别于主族元素金属离子的一个重要特征。

过渡元素低氧化态水合离子的颜色

水合离子	Ti^{2+}	V^{2+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
颜色	紫红	紫	绿	蓝紫	肉色	浅绿	淡紫	粉红	绿



Mn(II) Fe(II) Co(II) Ni(II) Cu(II) Zn(II)



2-5、形成配合物的倾向

过渡元素区别于主族元素的又一个特征是它们易形成配合物。原因是：过渡元素的原子或离子有9个价轨道，即 $(n-1)d$ 、 ns 、 np ，这些轨道同属于一个能级组，在原子或离子中有可接受配位体孤对电子的空轨道；另一方面它们又具有较强的吸引配位体的能力，这是因为过渡元素过渡元素的离子一般具有较高的电荷、较小的半径，极化力强，具有较大的极化能力和变形性，因而吸引配位体的能力较强。

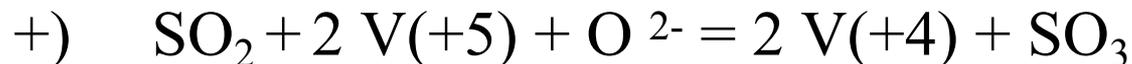
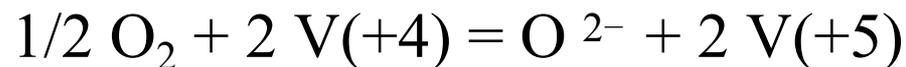


2-6、 磁性及催化性

多数过渡元素的原子或离子有未成对电子，所以具有顺磁性。

离子	V ⁰²⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
d电子数	1	2	3	5	6	7	8	9
未成对电子数	1	2	3	5	4	3	2	1
磁矩(μ)/B.M.	1.73	2.83	3.83	5.92	4.90	3.87	2.83	1.73

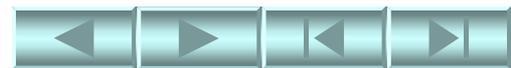
d 区元素较高的催化活性被认为与电子容易失去、容易得到、或容易由一种能级迁移至另一能级的事实有关；如，V₂O₅催化SO₂氧化的反应，可能涉及到V(+5)与V(+4)氧化态之间的转换：



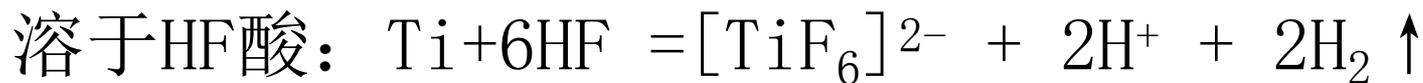
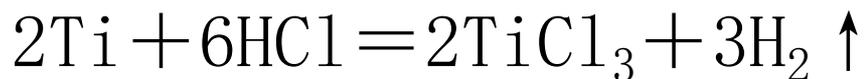
23-4、钛

4-1 概述

钛重要的矿石有**金红石**(TiO_2)、**钛铁矿**(FeTiO_3)，以及**钒钛铁矿**。我国钛资源丰富，攀西地区(四川攀枝花和西昌)的钒钛铁矿就有几十亿吨，占全国储量92%以上。世界上已探明的钛储量中，我国约占一半。钛具有光泽的银白色金属密度小、硬度大，表面形成一层氧化物保护膜，抗腐蚀性强，可用来制造超音速飞机、潜艇和化工设备，为“生物金属”，易与肌肉生长在一起，可用作人工关节。室温下稳定，高温下可与许多非金属和水蒸气反应



钛价电子层：3d²4s²， $\varphi^{\theta}_{\text{A}}(\text{TiO}_2, \text{H}^+/\text{Ti})$ ：-0.86V。
从钛的电极电势上看，钛应当是较活泼的，但是由于表面容易形成氧化膜保护层，所以钛具有抗腐蚀性。室温下不与水、空气、稀酸等反应。钛能与热浓盐酸或热硝酸反应：

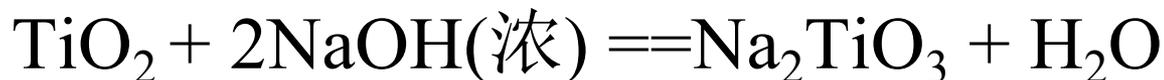
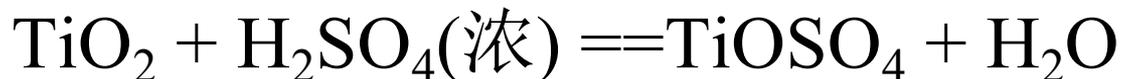


4-2 钛的重要化合物

1、二氧化钛

二氧化钛纯净的是白色粉末，俗称“钛白”。它是目前最好的白色颜料。

二氧化钛比较稳定， TiO_2 难溶于水，具有两性(以碱性为主)，由Ti(IV)溶液与碱反应所制得的 TiO_2 (实际为水合物)可溶于浓酸和浓碱，生成硫酸氧钛和偏钛酸钠：



二氧化钛与氢氟酸作用生成配合物：



由于 Ti^{4+} 电荷多、半径小，极易水解得到 TiO^{2+} 离子，所以Ti(IV)溶液中不存在 Ti^{4+} 。 TiO_2 可看作是由 Ti^{4+} 二级水解产物脱水而形成的。 TiO_2 也可与碱共熔，生成偏钛酸盐。



此外，TiO₂还可溶于氢氟酸中：



2、四氯化钛(TiCl₄)

四氯化钛(TiCl₄)是钛最重要的卤化物，通常由TiO₂、氯气和焦炭在高温下反应制得。

TiCl₄为共价化合物（正四面体构型），其熔点和沸点分别为-23.2℃和136.4℃，常温下为无色液体，易挥发，具有刺激气味，易溶于有机溶剂。TiCl₄极易水解，在潮湿空气中由于水解而冒烟：



利用此反应可以制造烟幕。

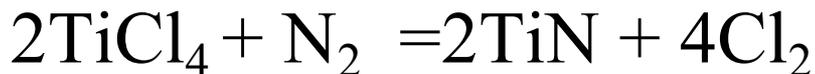
发生部分水解：



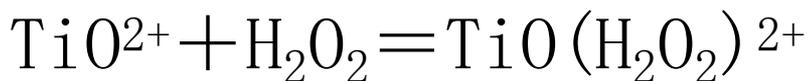
TiCl₄是分子物质，无色液体，极易水解。由于 Ti⁴⁺离子电荷高，半径小，极化力极强，所以在酸性溶液中主要存在TiO²⁺（钛酰离子）四氯化钛具有一定的氧化性：



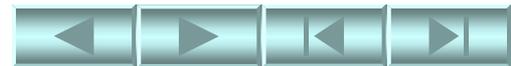
TiCl₄是制备钛的其它化合物的原料。利用氮等离子体，由TiCl₄可获得仿金镀层TiN：



TiO²⁺的检验：



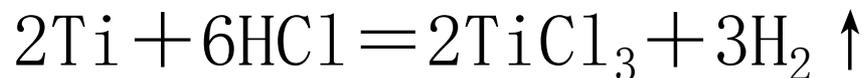
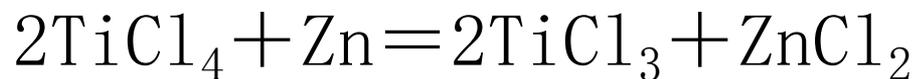
(弱酸中橙黄色，强酸中橙红色)



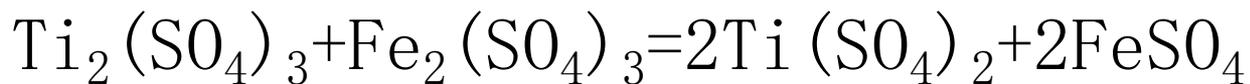
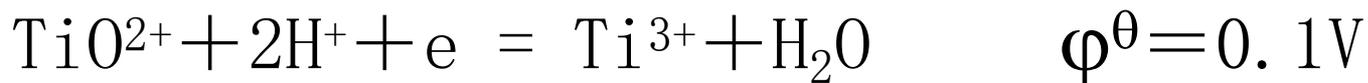
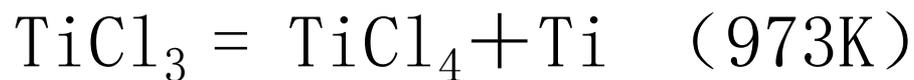
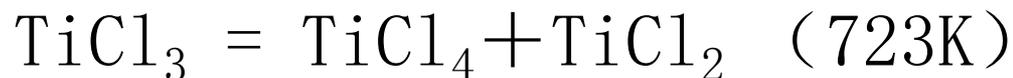
3、三氯化钛

Ti³⁺为d¹构型离子，呈紫色，具有较强的还原性

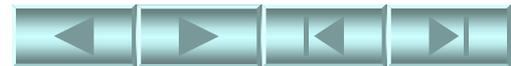
TiCl₃的制备：



TiCl₃的热稳定性：



此反应用于Ti³⁺的滴定,用KSCN作指示剂



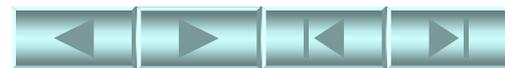
23--5 钒

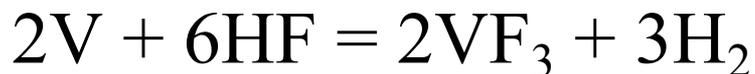
5-1 概述

钒是VB族元素，它的最高氧化物 M_2O_5 主要呈酸性，所以也称为“酸土金属”元素。与钛族一样，都是稳定而难熔的稀有金属。

钒的价电子构型为 $(n-1)d^3s^2$ ，因这5个电子都可参加成键，所以稳定氧化成为+V，此外还能形成+4、+3、+2低氧化态的化合物，其中钒以+4的氧化态为稳定。

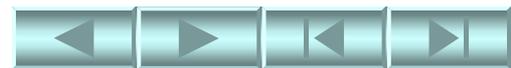
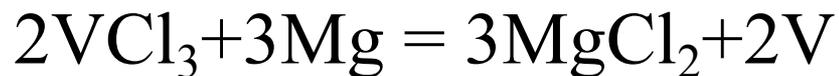
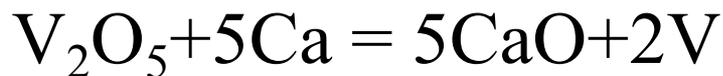
钒由于容易呈钝态，因此常温下化学性质非常稳定，块状钒在常温下不会被氧化，也不受水、非氧化性酸和碱液的侵蚀，只有热的浓硫酸、硝酸、王水和氢氟酸才能溶解。高温下，钒能与 O_2 、 X_2 、 N_2 、C等大多数非金属反应，也与熔融的 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 反应生成钒酸盐。





钒的主要用途在于冶炼特种钢，钒钢具有很大的强度、弹性以及优良的抗磨和抗冲击的性能，用于制造结构钢、弹簧钢、装甲钢和钢轨等，是汽车和飞机的优良原料钢。

钒的制备是用活泼金属还原钒的氧化物或氯化物：

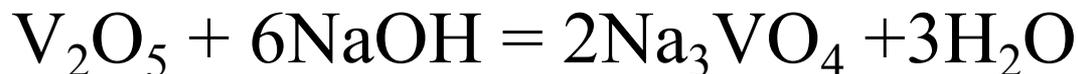


5-2 钒的重要化合物

1、五氧化二钒(V_2O_5):

五氧化二钒是橙黄到深红色的固体，无味、无嗅但有毒。微溶于水。

五氧化二钒具有两性，但主要是显酸性：



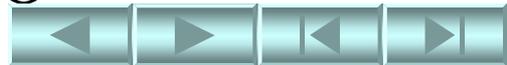
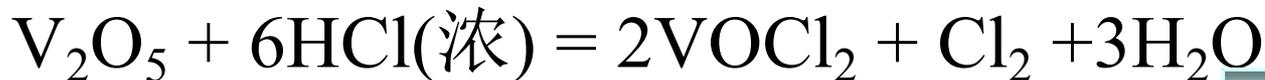
溶于强酸中得到的是钒酰离子 (VO_2^+)而不是 V^{5+} 离子：



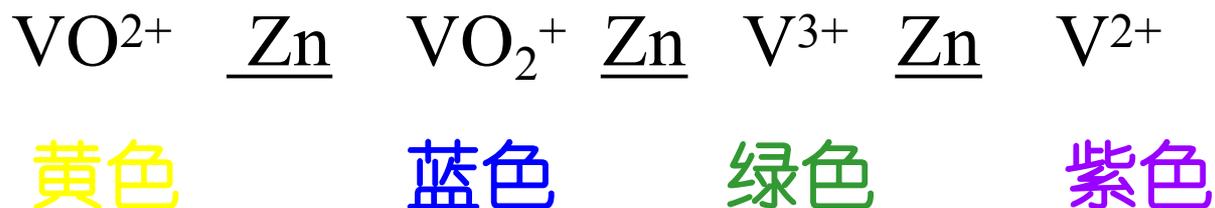
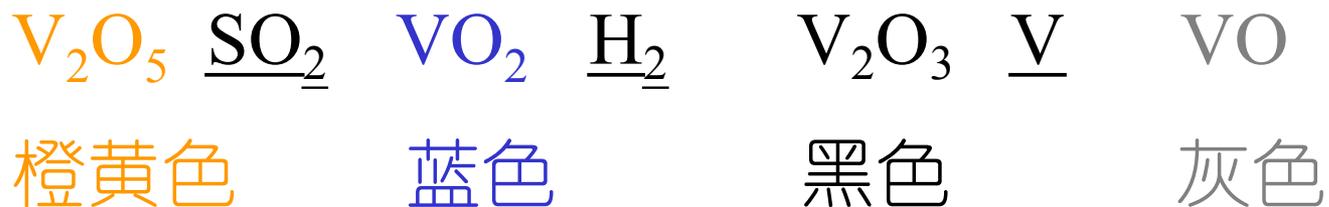
V_2O_5 具有氧化性，可以与 HCl 、 Fe^{2+} 、 $H_2C_2O_4$ 等反应：



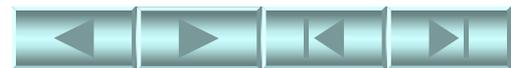
VO^{2+} 称为钒氧离子，蓝色。



V_2O_5 可被热还原为低氧化态的氧化物：



不同氧化数钒的盐具有不同的颜色

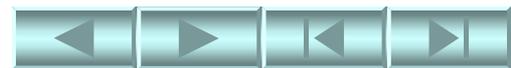
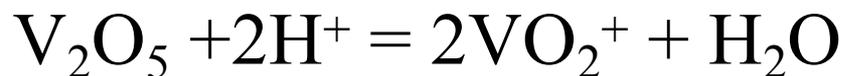
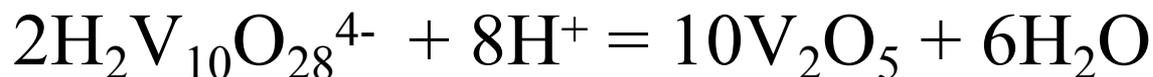


2、钒酸盐：

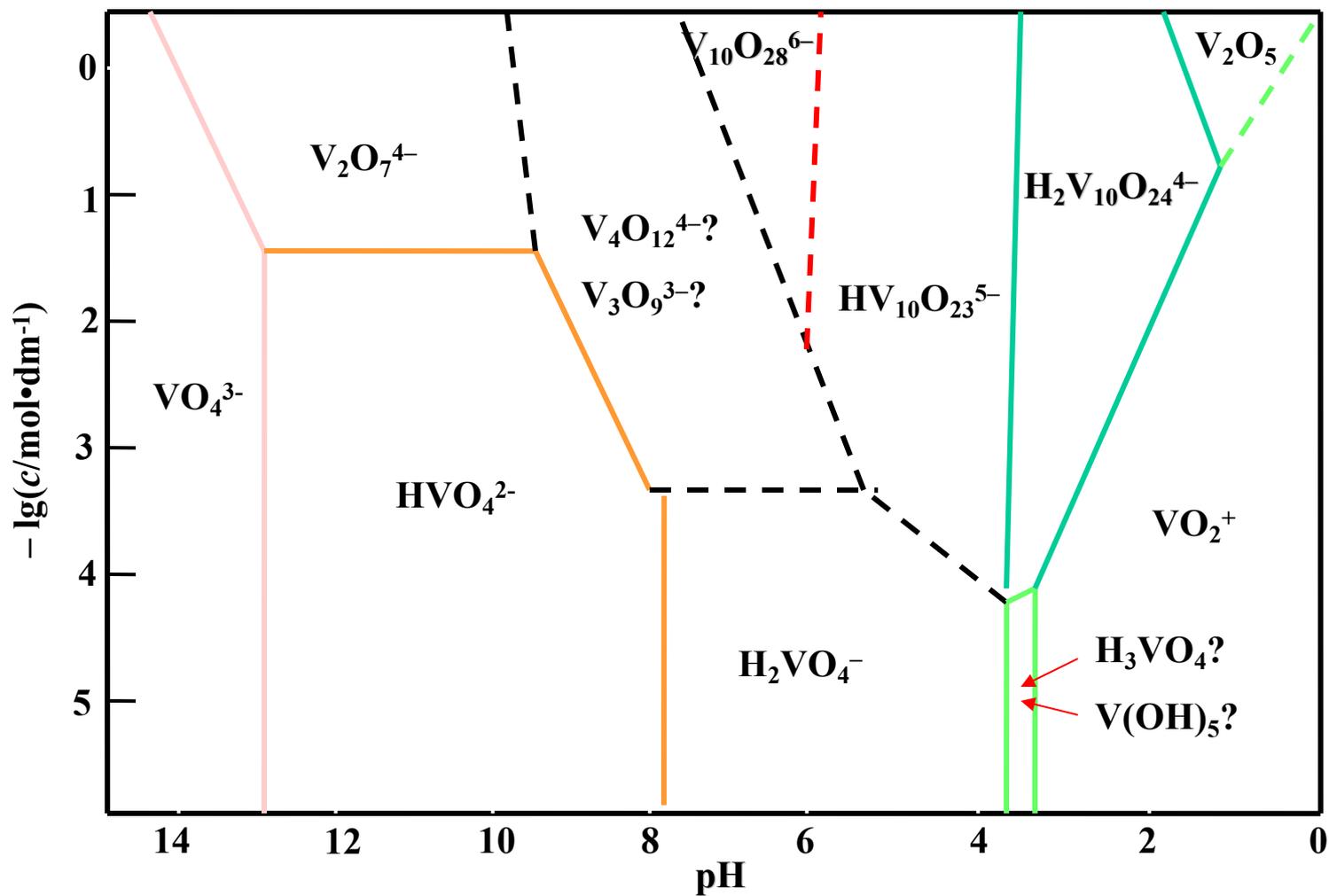
钒酸盐的一个重要性质是随其溶液中的酸度不同，它的存在形式有多种多样。简单的正钒酸根离子(VO_4^{3-})只存在于强碱性溶液中($\text{pH}>13$)。溶液的酸度增加，单钒酸根逐渐脱水缩合为多钒酸根。酸度越大，缩合程度越大：



当 $\text{pH}\approx 2$ 时，析出 V_2O_5 的水合物，溶液 pH 减小到1时， V_2O_5 水合物又溶解，形成二氧钒离子：



酸化钒酸盐时 pH 与钒总浓度及存在形式的关系:



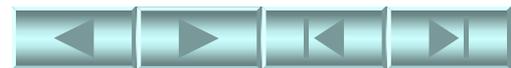
不同氧化数钒的盐具有不同的颜色

VO_4^{3-}	VO_2^+	VO^{2+}	V^{3+}	V^{2+}
浅黄	黄	蓝	绿	紫

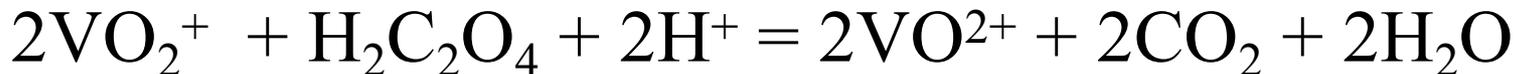
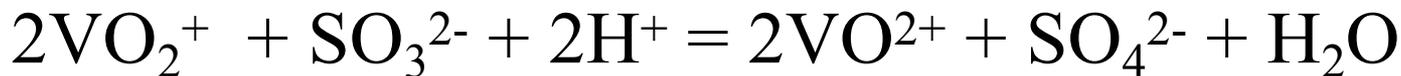
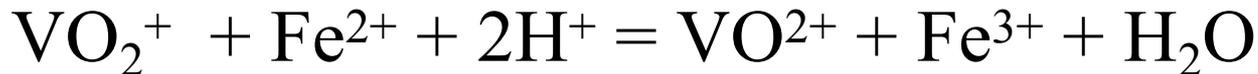
在一定条件下，向钒酸盐溶液中加入 H^+

pH:	>12	12~10	9	2.2	<1
离子:	VO_4^{3-}	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{V}_3\text{O}_9^{2-}$	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	VO_2^+
颜色:	浅黄	红色逐渐加深			黄

pH值增加，缩合程度增大，溶液颜色由浅黄→砖红色→黄色



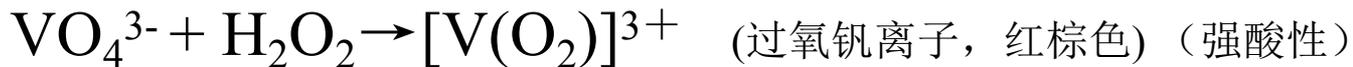
钒酸盐的另一重要性质是氧化性。在酸性溶液中， VO_2^+ 离子可将 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、草酸等氧化：



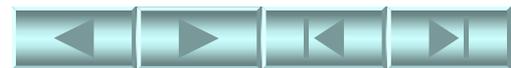
这些反应可用于钒的测定。

VO^{2+} 离子能被 HMnO_4 氧化为 VO_2^+ 。而 V^{2+} 、 V^{3+} 离子易被空气中的氧氧化为 VO^{2+} 离子。

VO_4^{3-} 离子中的 O_2^- 离子还可以被其它阴离子取代，如：



所得到的两种产物之间存在着如下的平衡：

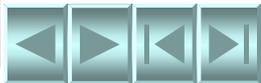
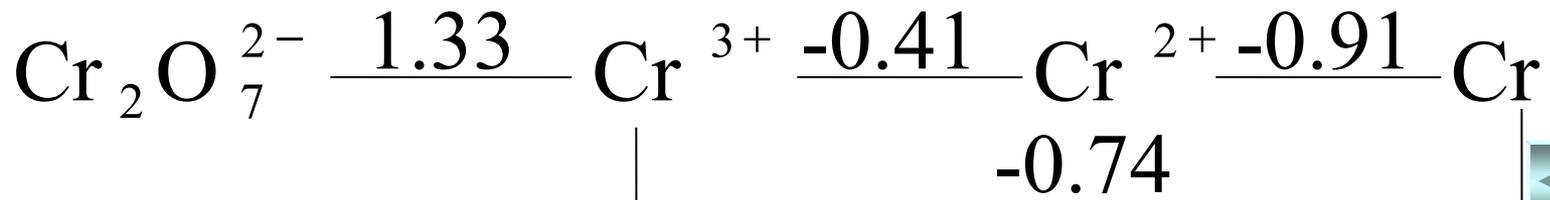
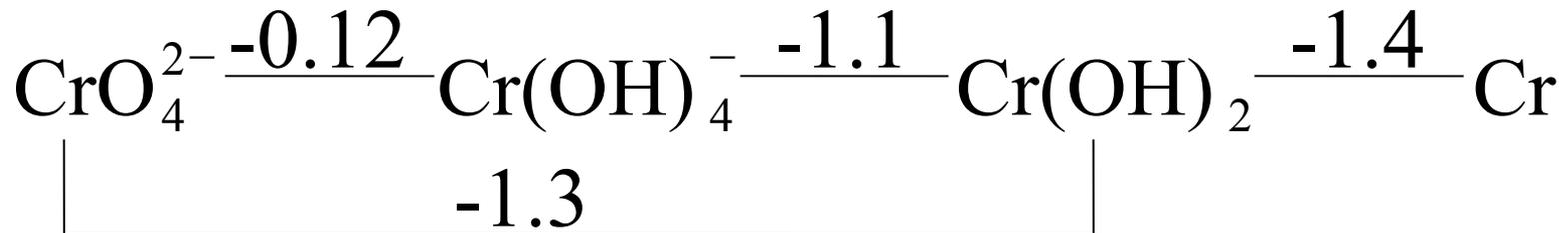


23--6 铬

6-1 概述

铬是周期系中第VIB族元素。价电子层结构分别为 $3d^54s^1$ 。6个价电子可参与成键，所以它们的最高氧化态都是+6。由于d电子能够部分参与成键所以它们还能形成+5，+4，+3，+2等较低氧化态的化合物。

由于铬原子可以提供6个电子形成较强的金属键，因此它是高熔点、高沸点和坚硬的金属。如铬是硬度最大的金属。并以优良的银白色金属光泽应用于电镀工业。



由于铬的表面易生成一层致密的保护膜(Cr_2O_3),所以在常温下铬对水和空气很稳定。铬的还原性比铁强,在常温下,能慢慢地溶解在稀盐酸或稀硫酸中而成蓝色溶液,与空气接触则很快变成绿色的 CrCl_3 :



铬与浓硫酸反应则生成 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:



铬由于在浓硝酸中它的表面上能形成一层氧化膜,不能进一步与酸反应。在高温下,铬能与卤素、硫、氮、碳等直接化合。

含有12%铬以上的钢称为“不锈钢”。

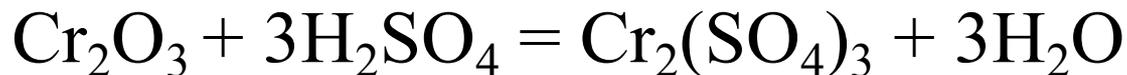


6-2 铬的化合物

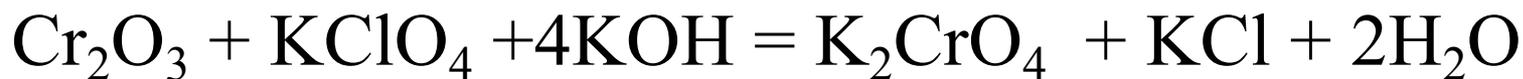
一、铬的（III）化合物

1、三氧化铬和氢氧化铬

Cr_2O_3 是绿色固体，微溶于水，熔点为2703K。 Cr_2O_3 具有两性，不但能溶于酸，而且也能溶于浓的强碱中：



Cr_2O_3 还具有还原性：

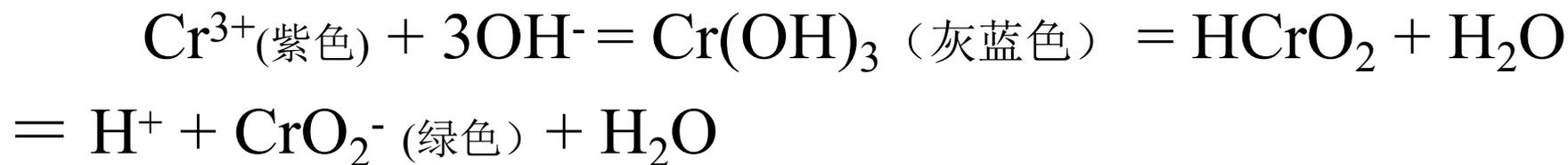


在铬的（III）盐溶液中加入碱，可得到灰蓝色的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀：



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的性质与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相似，都是两性氢氧化物，在水中存在着两种形式的离解：

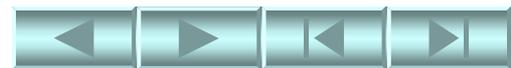
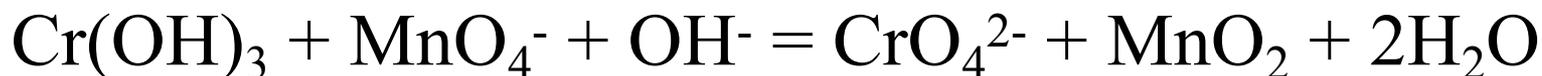




根据平衡原理，加酸平衡向生成 Cr^{3+} 的方向移动，加碱平衡则向生成 CrO_2^- (或 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$)的方向移动。

由于 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的碱性和酸性都很弱，因此，无论是铬盐(Cr^{3+})或亚铬酸盐(CrO_2^-)，在水中都能发生水解。

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 具有还原性，并且在碱性溶液中的还原性比酸性溶液中强：

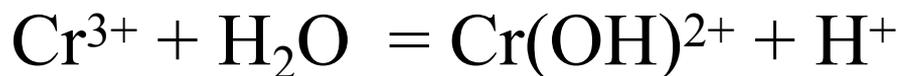


2、铬(III)盐和亚铬酸盐

重要的铬(III)盐有铬钾矾 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸铬，它们都易溶于水。

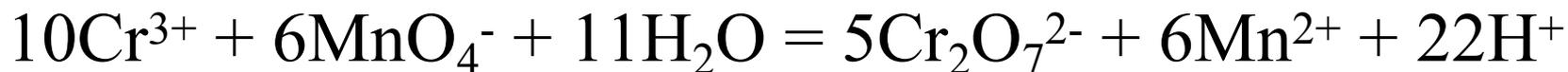
硫酸铬和硫酸铝相似，易和碱金属及铵的硫酸盐生成矾 $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}^+$ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 等)。

铬(III)盐在水溶液中可发生较弱的水解作用：

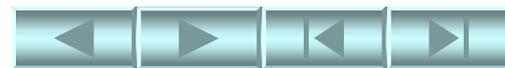


降低酸度，水解趋势增大，并可发生碱式离子的缩合作用，直至析出灰蓝色的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。

Cr^{3+} 的还原性很弱，而且是碱性溶液中比在酸性中强：



从上可看出，在Cr(III)酸性溶液中较为稳定，而在碱性溶液易被氧化。



3、铬(III)的配合物

Cr^{3+} 很易形成配合物，原因是 Cr^{3+} 离子的外层电子构型是 $3d^34s^04p^0$ ，具有6个空轨道，而且 Cr^{3+} 的 z/r 值较大，配位能力较强，因而易与 H_2O 、 NH_3 、 Cl^- 、 CN^- 等配位体形成 d^2sp^3 型的配合物，如紫色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、黄色的 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 等。

上面所写的 Cr^{3+} ，实际上并不存在于水中，存在的是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，只是为了直观和方便而写成的。

Cr^{3+} 的配合物有两个显著的特点：一是配合物的稳定性很好；二是混合配体化合物有多种异构体（水合异构体）。如无水 CrCl_3 呈紫红色，从溶液中结晶析出的水合 CrCl_3 有三种不同颜色的异构体：

紫色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ；

蓝绿色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ；

暗绿色的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。



Al^{3+} , Cr^{3+} 在形成化合物方面性质的异同, 原因是什么?

<1> 由于 Cr^{3+} , Al^{3+} 的电荷相等, 半径相近, 所以

- (1) 使它们的氢氧化物都显两性
- (2) 都容易水解, 并易形成胶状 $\text{M}(\text{OH})_3$ 沉淀
- (3) 水合离子配位数为6
- (4) 容易形成矾

<2> 由于 Cr^{3+} 的3d轨道上既有电子可继续参加反应, 又有空轨道可接受电子对, 所以

- (1) Cr^{3+} 能被氧化. Al^{3+} 不能
- (2) Cr^{3+} 有颜色, Al^{3+} 无色
- (3) Cr^{3+} 容易生成配合物. Al^{3+} 较差

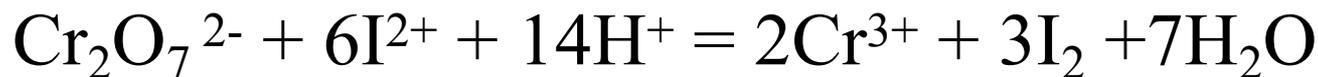
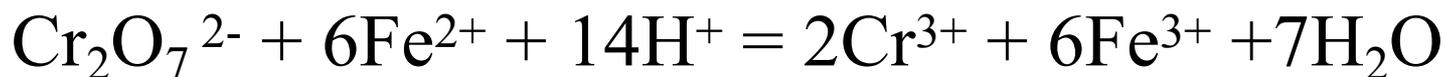


二、铬(VI)的化合物

铬的(VI)化合物有重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (俗称红矾钾)、重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (俗称红矾钠),铬酐 CrO_3 。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 都是橙红色晶体。

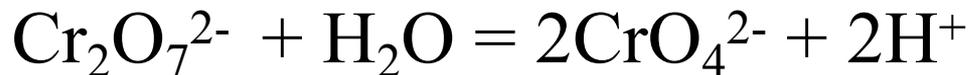
重铬酸盐是常用的强氧化剂之一,能将 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、I $^-$ 和 H_2S 等氧化,而还原产物都是 Cr^{3+} 盐:



常见的铬酸盐是 K_2CrO_4 和 Na_2CrO_4 ,都是黄色的晶体,易溶于水,而 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Ag^+ 的铬酸盐几乎不溶于水:

BaCrO_4 (淡黄色)、 PbCrO_4 (黄色)、 Ag_2CrO_4 (砖红色)

在铬酸盐或重铬酸盐的水溶液中都存在着 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 之间的平衡：



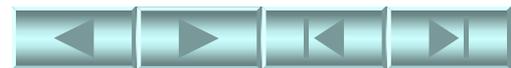
这是一个可逆过程，酸度对平衡的影响很大，加酸平衡向右移动，所以在酸性溶液中主要存在 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子，加碱平衡向左移动，所以在碱性溶液中主要存在 CrO_4^{2-} 离子。

除了溶液的pH值能使上述平衡发生移动外，如向溶液中加入 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 或 Ag^+ 离子，由于生成 K_{sp} 较小的铬酸盐，也能使平衡向右移动。

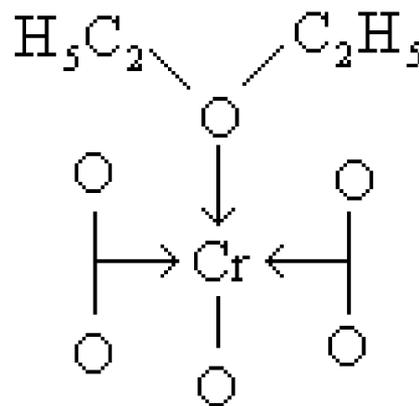
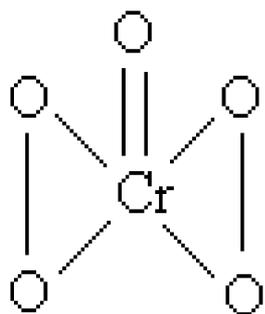
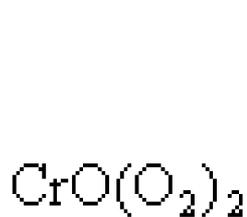
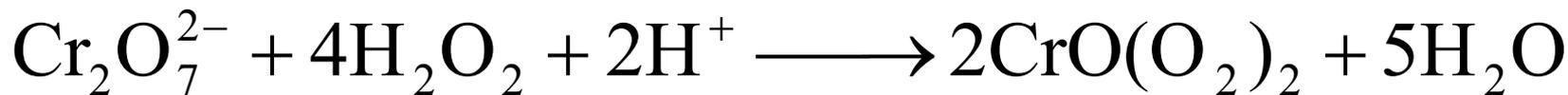
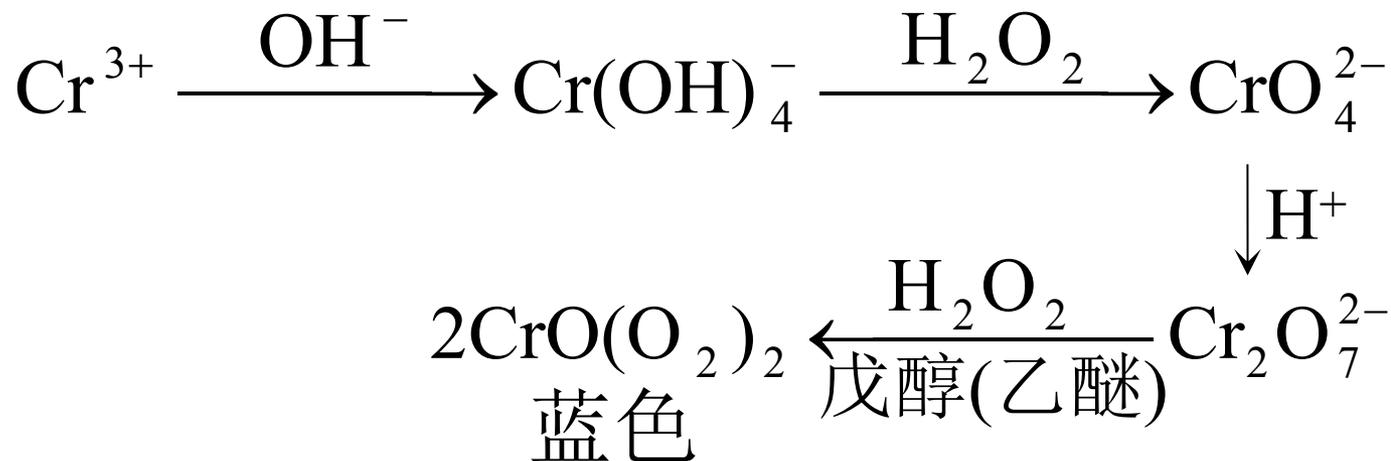
在重铬酸盐的浓溶液中加入浓硫酸，则有 CrO_3 晶体生成：



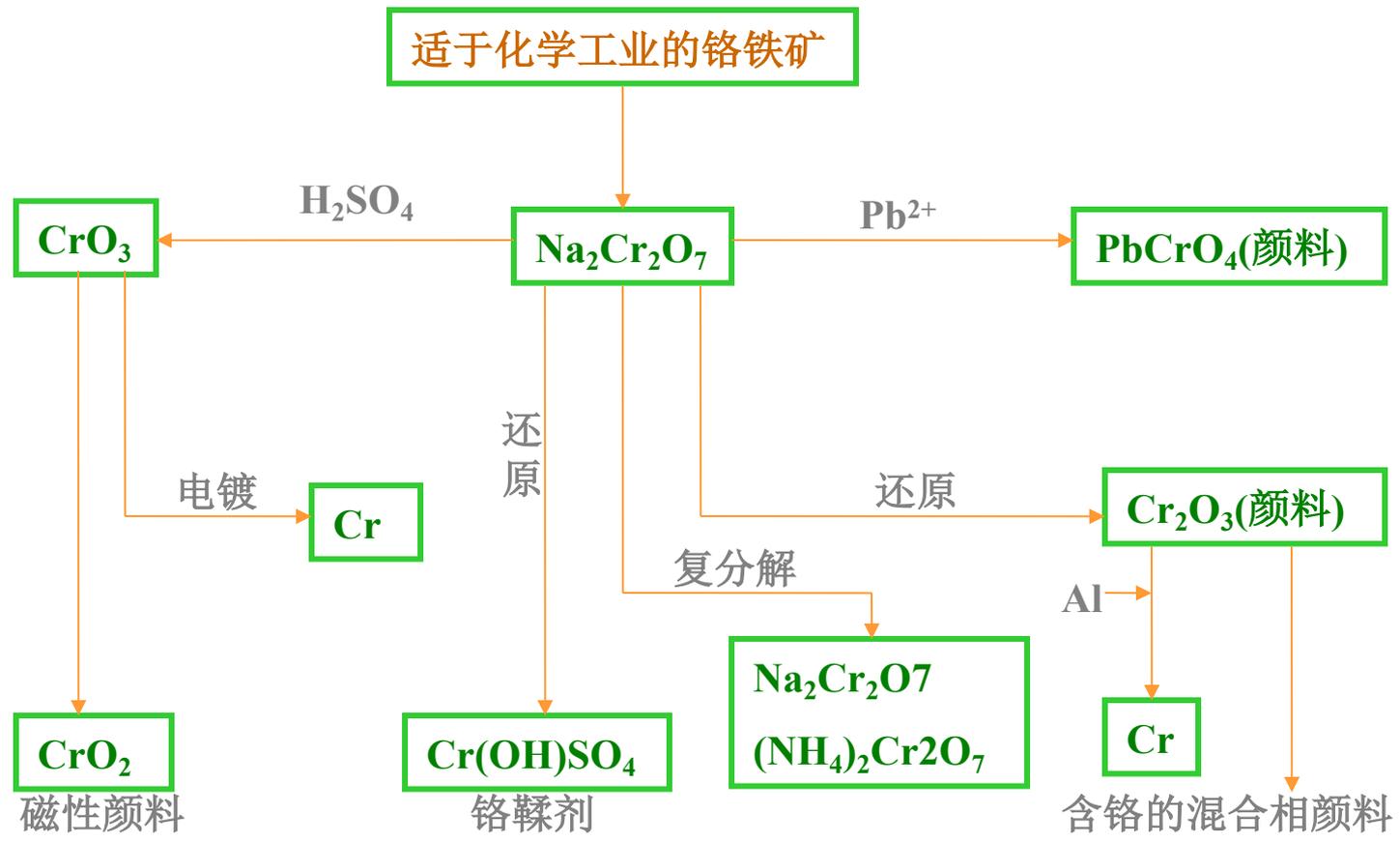
CrO_3 也是一种强氧化剂，遇到有机物如酒精时则剧烈反应以至燃烧：



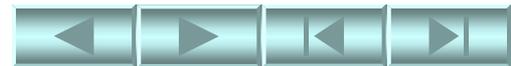
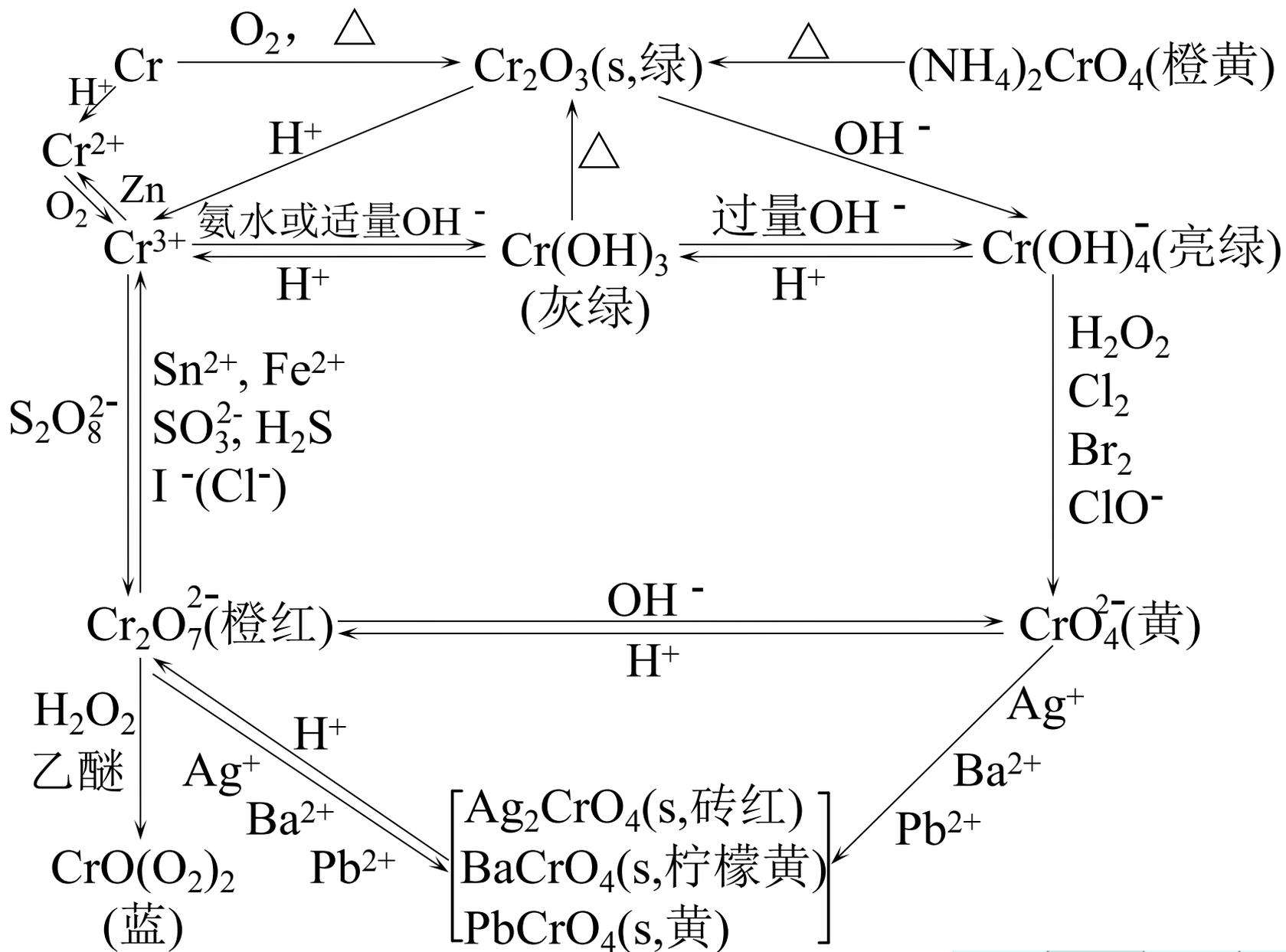
Cr(III)的鉴定



重要工业铬产品制备途径示意



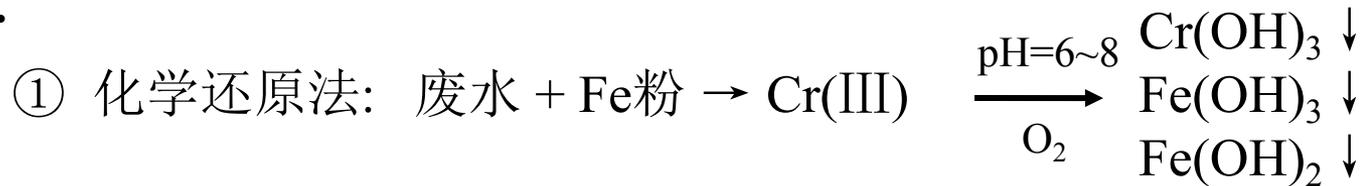
小结:



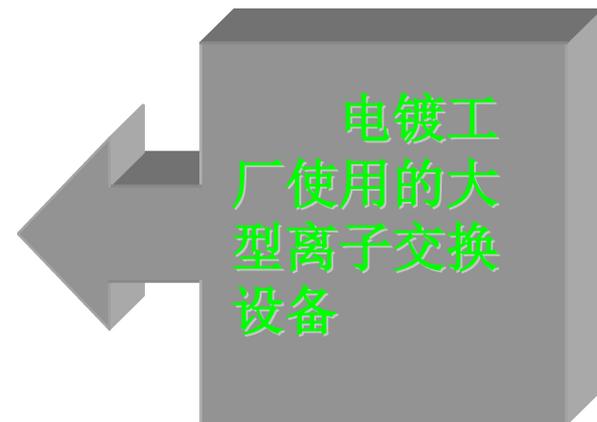
含铬废水的处理

国 标： $C [\text{Cr(VI)}] < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

处理方法：

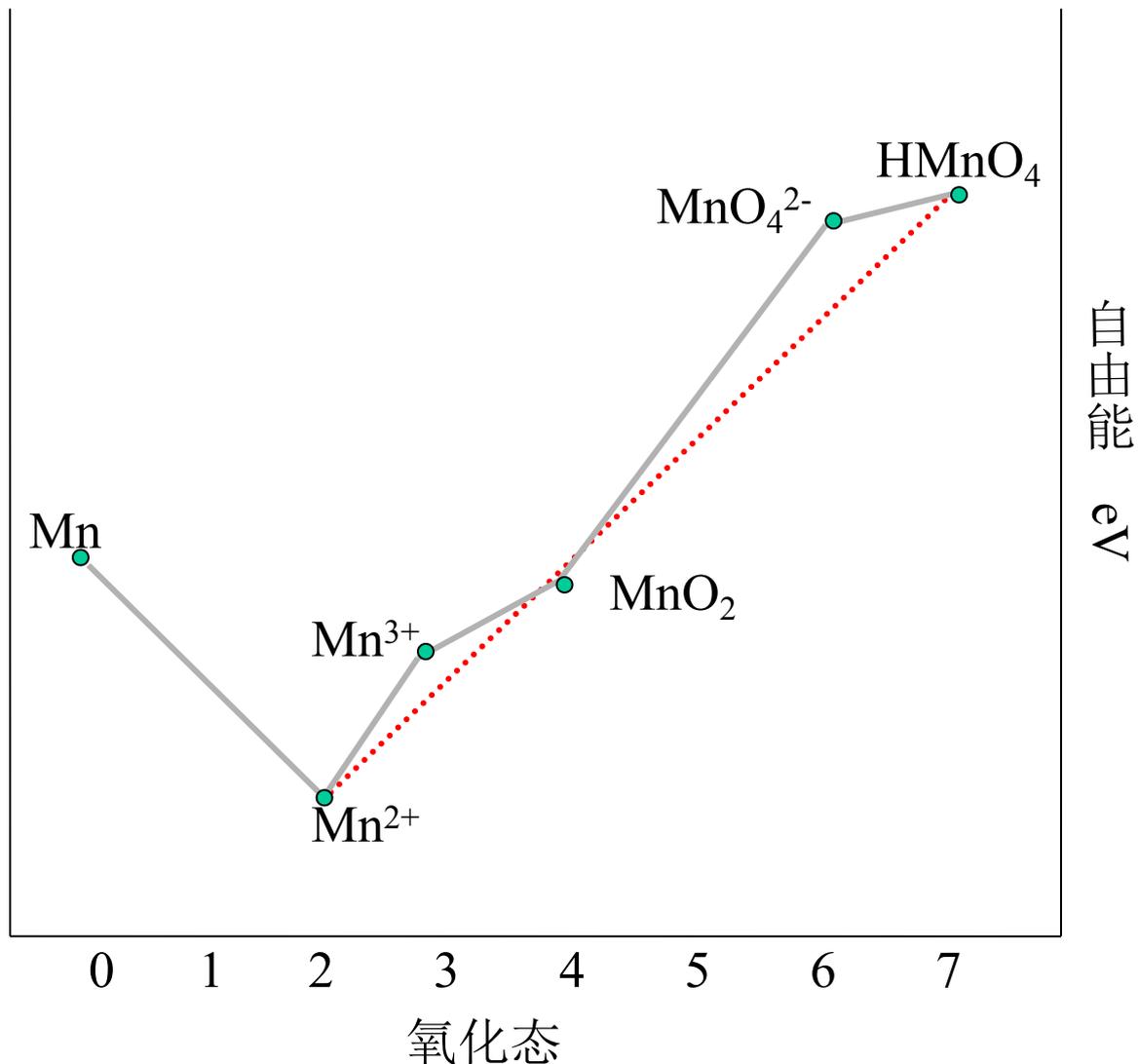


② 离子交换法： 废水 \rightarrow 强酸型阳离子 —— 除去阳离子
碱性阴离子 —— 除去 HCrO_4^-



23--7 锰分族

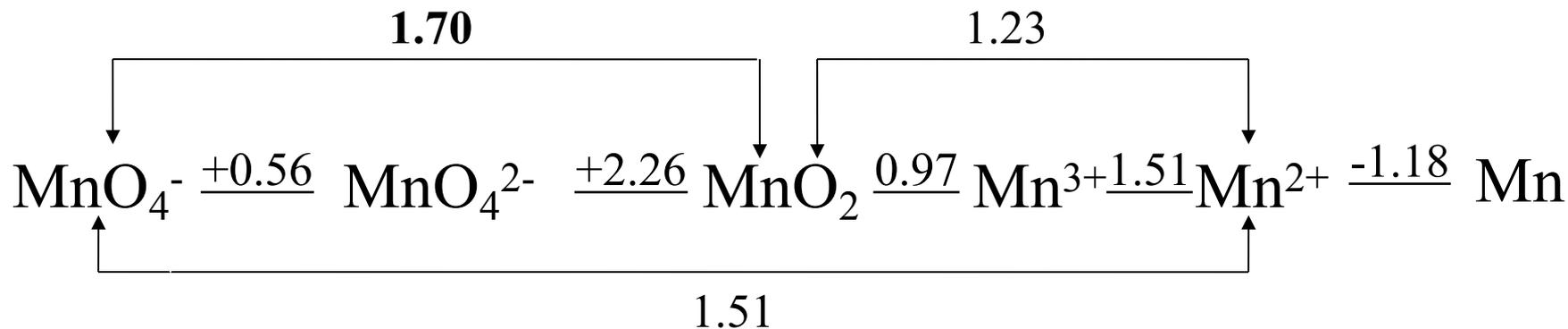
7-1 概述



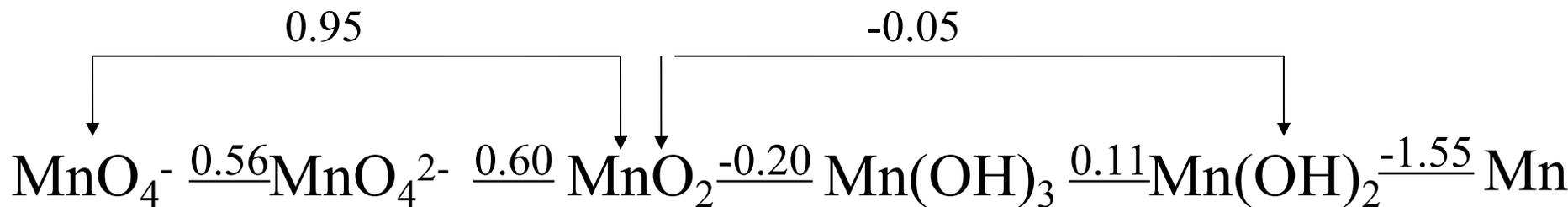
以各种氧化态的生成自由能为纵坐标，氧化态为横坐标作图，即为自由能—氧化态图。据图可了解一种元素不同氧化态在溶液中还原性的相对强弱。在较低和较高氧化态所连接的一条假想直线（图中的红线）下的中间氧化态是稳定的（如MnO₂），高于则不稳定，而会发生歧化反应（如Mn³⁺、MnO₄²⁻）。



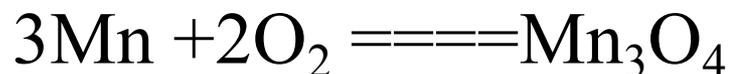
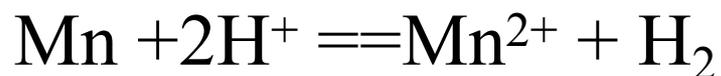
酸性溶液 φ^0/V



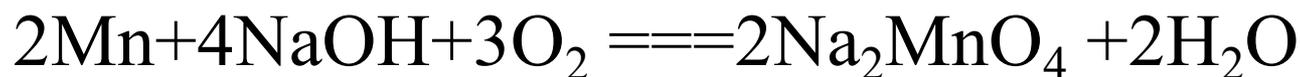
碱性溶液 φ^0/V



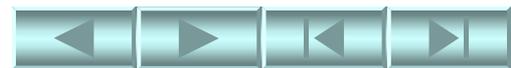
锰是比较活泼的过渡金属，与稀酸反应放出H₂，
在空气中燃烧：



在高温下与碱共融：



高温下锰还能与卤素、氮气、碳等反应，但不
与氢气反应。



氧化态	+7	+6	+4	+2	
分子式	KMnO ₄	K ₂ MnO ₄	MnO ₂	MnSO ₄ •7H ₂ O	MnCl ₂ •4H ₂ O
颜色和状态	紫红色或近乎黑色的晶体	暗绿色晶体	黑色无定形粉末	肉红色晶体	肉红色晶体
密度/(g•cm ⁻³)	2.71	---	5.03	2.1	2.01
熔点/°C 受热时的变化	200°C以上分解为 K ₂ MnO ₄ , MnO ₂ ,O ₂	640°C~680°C 分解为 Mn ₃ O ₄ 、O ₂ 和 K ₂ O	530°C分解为 Mn ₃ O ₄ 和 O ₂	54°C时溶于 结晶水中,无水 MnSO ₄ 为 白色,灼烧变 为 Mn ₃ O ₄	58°C, 200°C ~230°C 部分分解出 HCl,无水 MnCl ₂ 红色 片状, 熔点为 650°C
溶解度 (g/100gH ₂ O)	6.4 溶液稀释至 1:500000 时, 仍能看出颜 色	224.7g•L ⁻¹ (2MKOH)形 成绿色溶液, 静止或水量 较多时,变为 紫红色	不溶于水	60(10°C)	72



7-2、 锰的化合物

一、 锰的(II)的化合物

Mn^{2+} 的价电子构型为 $3d^5$ ，半充满状态，所以锰的(II)化合物比较稳定。从锰的电势图可知，在酸性溶液中 Mn^{2+} 不会被歧化，而且其氧化性和还原性均很弱，所以在酸性溶液中， Mn(II) 是锰的最稳定氧化态。只能遇强氧化剂（如过硫酸铵、铋酸钠、二氧化铅等）才能被氧化：

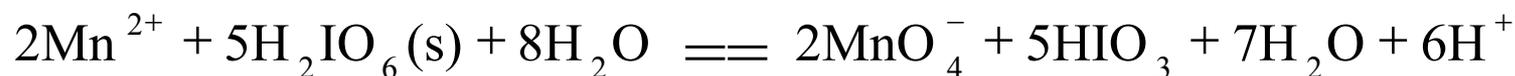
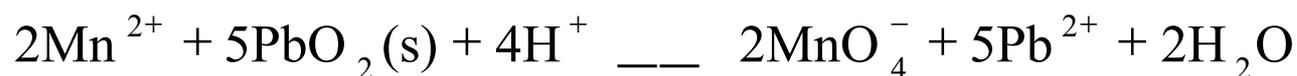
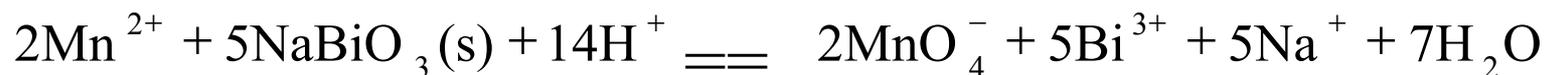


Mn^{2+} 在水溶液中呈淡红色。在碱性溶液中， Mn^{2+} 很容易被空气中的氧氧化：



$$\varphi^\theta (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V}$$

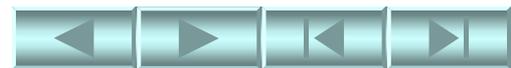
$$\varphi^\theta (\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) = -0.05\text{V}$$



▼ 鉴定 Mn^{2+} 常用 NaBiO_3

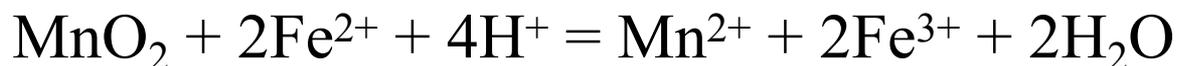
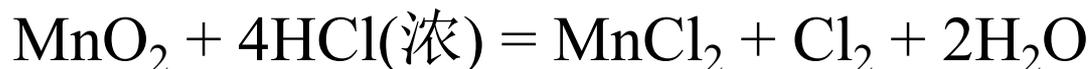
▼ 酸化时用 HNO_3

▼ $C(\text{Mn}^{2+})$ 很低时，很灵敏

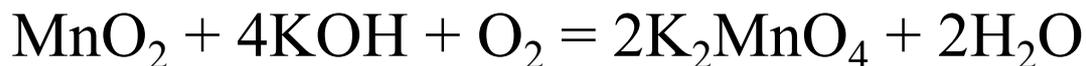
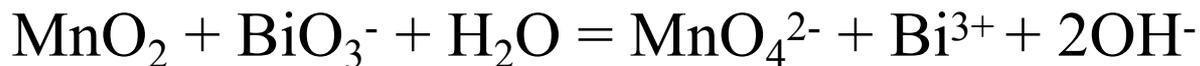


二、锰(IV)化合物

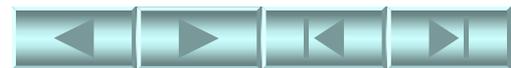
MnO_2 是唯一的重要锰(IV)化合物的。它是黑色粉末，不溶于水，呈弱酸性。 MnO_2 中的锰的氧化态居于中间，所以既有氧化性又有还原性，而氧化还原性的强弱与介质的酸碱性有关。在酸性介质中它是一种强氧化剂：



在碱性介质中遇强氧化剂则被氧化成绿色的锰(VI)酸盐：



从上述反应中可看出，二氧化锰在酸性溶液中是强氧化剂，在碱介质中可作还原剂，在工业上主要用作氧化剂，如制备干电池，制备氯气，玻璃工业用它加入熔融玻璃中除去有色杂质（硫化物和亚铁盐），被称为玻璃的漂白剂。



三、锰(VI)和锰(VII)的化合物

常见的锰酸盐是锰酸钠和锰酸钾。锰酸盐不太稳定，只能存在于强碱性溶液（ $\text{pH} > 13.5$ ）。在中性溶液中它易发生歧化反应：

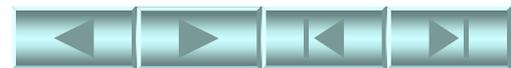


在上述平衡中加酸，平衡向右移动，绿色的 Mn_4^{2-} 瞬间转变成紫色的 MnO_4^- 。即使是很弱的酸，如向溶液中通入二氧化碳或加入醋酸等，歧化反应进行得很完全：



锰酸盐是一种强氧化剂，但由于不稳定，所以一般不用它作为氧化剂。

而高锰酸盐都是深紫色的化合物，这是 MnO_4^- 离子的特征颜色。



高锰酸钾是深紫色的针状晶体，俗称为灰锰氧。比较稳定，但加热超过473K时可按下式分解：

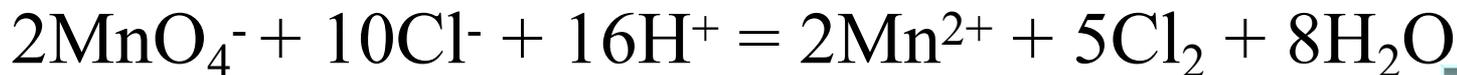
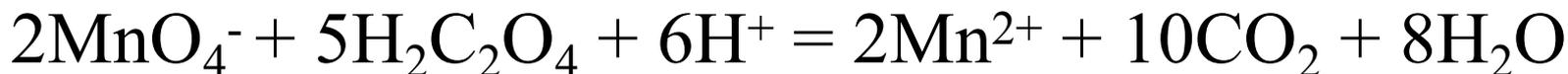
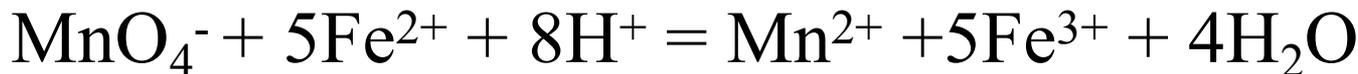


而高锰酸钾的溶液不太稳定，在酸性溶液中能缓慢分解，光对分解有催化作用：

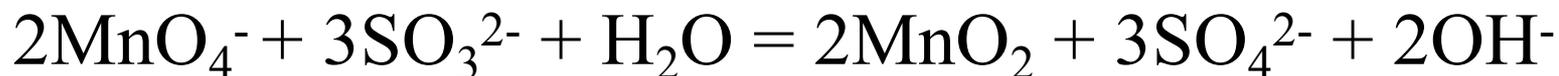
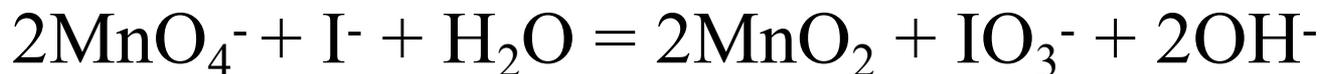


高锰酸钾是常用的氧化剂，它的还原产物与溶液的酸度有关。

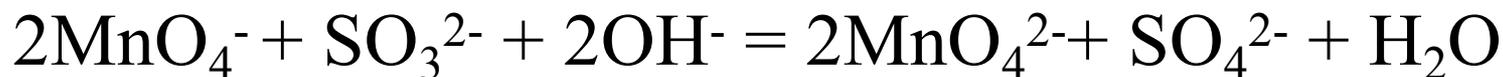
在酸性溶液中，高锰酸钾是一个很强的氧化剂，本身被还原为 Mn^{2+} ：



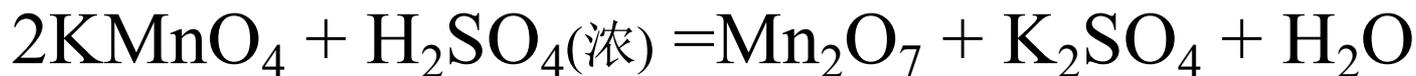
在中性或接近中性的溶液中，高锰酸根离子被还原成二氧化锰沉淀：



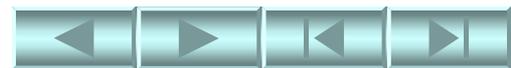
在强碱性溶液中，高锰酸根离子被还原成绿色的锰酸根离子：



在浓硫酸中加入粉末状的 KMnO_4 ，则生成一种棕色油状物 Mn_2O_7 ：



Mn_2O_7 在273K以下稳定，常温下即可爆炸性分解，生成 MnO_2 、 O_2 和 O_3 。 Mn_2O_7 是很强的氧化剂，遇到有机物就会燃烧，溶于水则生成 HMnO_4 。

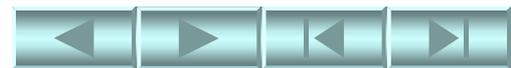


23—8、铁 钴 镍

8-1、 铁系元素的基本性质

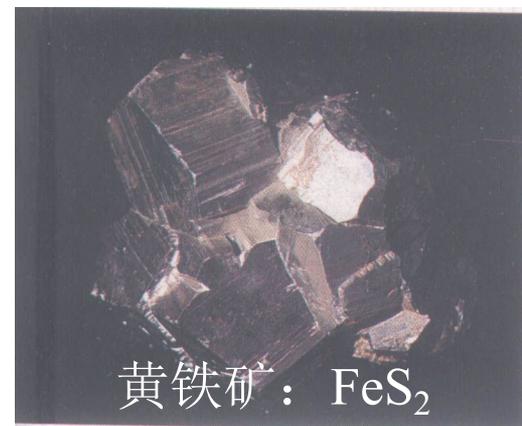
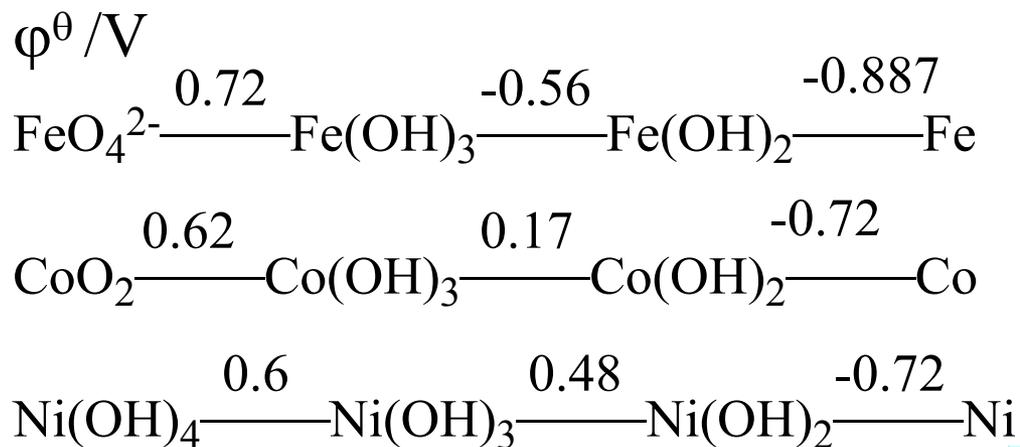
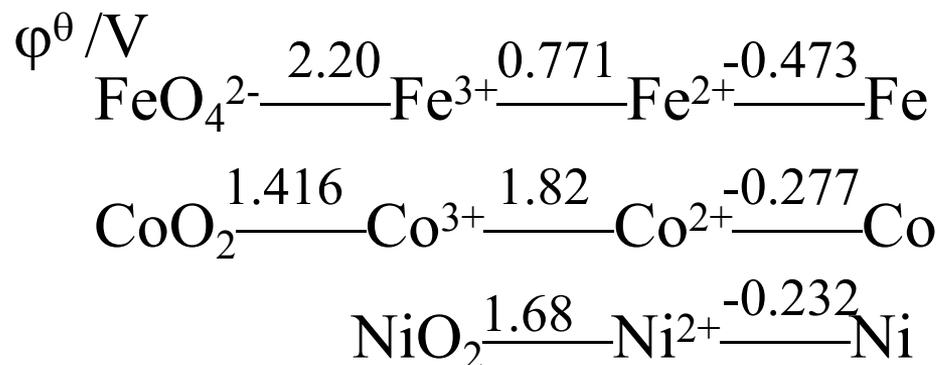
Fe、Co、Ni三元素原子的最外电子层都有两个电子，次外层电子分别为6、7、8;而且此三种元素的原子半径也很相近，因此，它们的性质很相近。一般条件下，铁表现为+2、+3氧化态，在强氧化剂存在下，可制成不稳定的高铁酸盐而表现出铁的最高氧化态(+6)，Co通常为+2。+3氧化态的钴在一般的化合物中不稳定，具有强的氧化性，但在配合物中则相当稳定。镍的常见氧化态是+2，较高的则不稳定。

铁系元素属于第Ⅷ族，它们都没有呈现与族数相同的最高氧化态。这是由于铁系元素处于第一过渡系的后半部，3d电子已超过5个，它的价电子全部参加成键的可能性逐渐减小的原因。



单质的物理性质：具有铁磁性是铁系元素的特殊性质，它们的合金是优良的磁性质材料，它们具有金属的一般通性。

铁系元素标准电极电势图

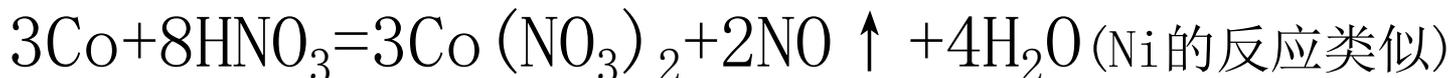
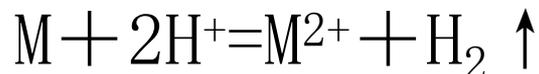


铁、钴、镍都是中等活泼的金属，在没有水蒸气存在时及一般温度条件一，它们与O₂、S、Cl等非金属几乎不作用，但在高温下，都容易与上述的非金属发生剧烈反应。铁易溶于稀的无机酸中，但冷的浓硝酸和浓硫酸可使其钝化。

铁生锈是一个复杂的过程，大致如下：

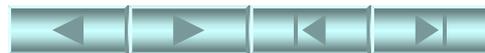


钴和镍的性质比铁稳定，在常温下，不与水和空气作用，也不会被碱侵蚀，溶在稀酸的速度也比铁慢。



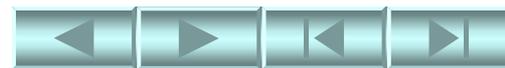
8-2、铁系元素的重要化合物

铁的重要化合物	氯化铁 FeCl_3	硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	氯化亚铁 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸亚铁铵 (Mohr 盐) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
颜色和状态	黑褐色层状晶体	淡紫色晶体	透明淡蓝色晶体	淡绿色晶体	绿色晶体
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.898	1.68	1.937	1.895~1.893	1.87
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	306	47.2	-	-	-
受热时的变化	371 $^{\circ}\text{C}$ 时沸腾，部分分解，100 $^{\circ}\text{C}$ 时已显著挥发，见光还原为 FeCl_2 。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 37 $^{\circ}\text{C}$ 熔化，100 $^{\circ}\text{C}$ 挥发，250 $^{\circ}\text{C}$ 分解出 Fe_2O_3 等	50 $^{\circ}\text{C}$ 时失去一部分 HNO_3 ，高温下分解为 Fe_2O_3 (125 $^{\circ}\text{C}$ 沸腾)	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中其中部分氧化变为草绿色	在空气中风化变为白色粉末，热至73 $^{\circ}\text{C}$ 时变白，90 $^{\circ}\text{C}$ 时熔融，250 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解，失去 SO_3	100 $^{\circ}\text{C}$ 左右失去结晶水
溶解度 ($\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$) (无水盐)	91.8，也能溶于乙醇、甘油、乙醚和丙酮中	83.8	64.5(10 $^{\circ}\text{C}$)易溶于乙醇，不溶于乙醚	26.5，能溶于甘油，不溶于乙醇，水溶液易被氧化	26.9(20 $^{\circ}\text{C}$)，在潮湿空气中和水溶液中较稳定



钴(II)和镍(II)的重要化合物

	氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
颜色和状态	粉红色晶体	淡紫色晶体	草绿色晶体	暗绿色晶体	青绿色晶体
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.92	1.924	3.55(无水)	1.98	2.05
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	722(无水)	96~98	1001(无水)		
受热时的变化	30~35 $^{\circ}\text{C}$ 开始风化, 无水 CoCl_2 为蓝色粉末, 能升华	加热时失去结晶水, 灼热时, 也不易分解	在干空气中易风化, 在潮湿空气中易潮解, 在真空中加热升华不分解	灼烧时得无水粉末, 无水 NiSO_4 呈亮黄色, 在空气中吸水	57 $^{\circ}\text{C}$ 时溶于其结晶水中, 进一步加热失去结晶水, 灼烧时可得 Ni_2O_3
溶解度	50.4, 能溶于丙酮和乙醇中	36.21, 易溶于甲醇, 无水 CoSO_4 极难溶于水	64.2, 溶于乙醇	32(10 $^{\circ}\text{C}$), 不溶于乙醇和醚中	96.3, 能溶于乙醇, 在空气中易风化或潮解



1、铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物

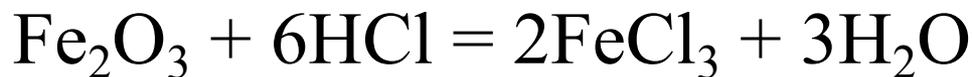
铁系元素的氧化物都有颜色，并且难溶于水：

	FeO	CoO	NiO
颜色	黑色	灰绿色	绿色
水溶性	难溶	难溶	难溶
酸碱性	碱性	碱性	碱性

	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃
颜色	红棕色	黑色	黑色
水溶性	难溶	难溶	难溶
酸碱性	碱性	碱性	碱性
氧化性	—————→ 氧化性增强		



+3氧化态的氧化物都具有氧化性，其氧化性按铁、钴、镍的氧化物的顺序增强，如 Co_2O_3 和 Ni_2O_3 都是强的氧化剂，能将盐酸氧化为氯气，而 Fe_2O_3 只发生中和反应：



在 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的盐溶液中加入强碱，均能生成相应的氢氧化物：

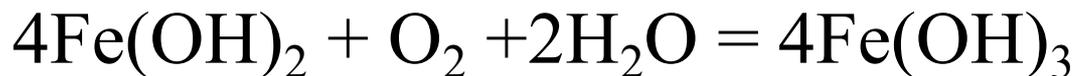


它们的一些性质归纳如下：

	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
颜色	白色	粉红色	苹果绿色
水溶性	难溶	难溶	难溶
酸碱性	碱性	碱性	碱性
还原性	 还原性减弱		



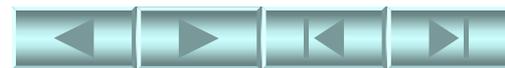
+2氧化态的氢氧化物都具有还原性，其中以氢氧化亚铁的为最强。如：



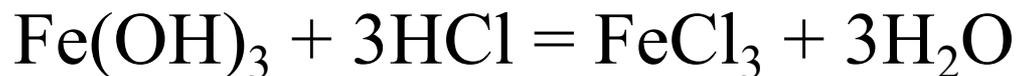
$\text{Co}(\text{OH})_2$ 在空气中也能被氧化，但反应进行很慢，而 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 较稳定，在空气中不能被氧化，只能与强的氧化剂作用：



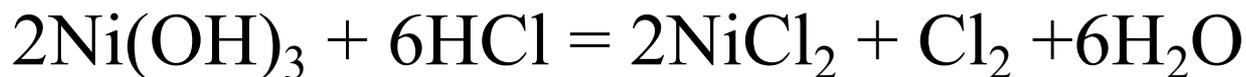
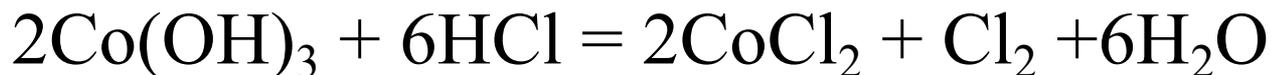
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_3$
颜色	棕红色	棕黑色	黑色
水溶性	难溶	难溶	难溶
酸碱性	两性偏碱性	碱性	碱性
氧化性	—————> 氧化性增强		



从上表可知，+3氧化态的氢氧化物都具有氧化性，其氧化性是按 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 顺序增强的，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与盐酸作用仅发生中和反应：



而 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 与盐酸作用时，能把 Cl^- 氧化为 Cl_2 ：



2、铁、钴、镍的盐

一、氧化态为+2的盐

Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子具有相似的性质：

A、它们的无水盐和水合离子都有颜色：

Fe^{2+} 白色 Co^{2+} 蓝色 Ni^{2+} 黄色

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 浅绿色 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 粉红色 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 亮绿色



B、它们的强酸盐(硫酸盐、盐酸盐等)易溶于水且水解，使溶液呈酸性；而弱酸盐(碳酸盐、磷酸盐、硫化物等)却难溶于水。

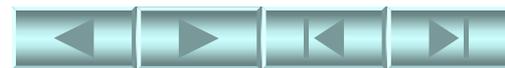
C、它们的盐的晶体常含有相同数目的结晶水。如：



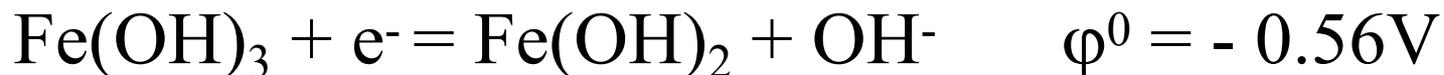
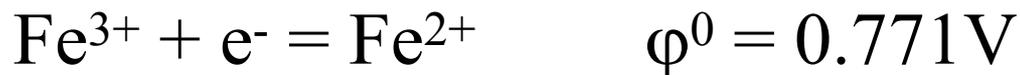
D、它们的硫酸盐能与碱金属(包括铵)的硫酸盐形成复盐。如 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 俗称摩尔盐，它比亚铁盐稳定得多。

E、它们能与 NH_3 、 CN^- 、 SCN^- 、 CO 等配位体形成配合物。原因是 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子的电子层构型相似(d轨道未充满电子)、电荷相同、半径相近所造成的。

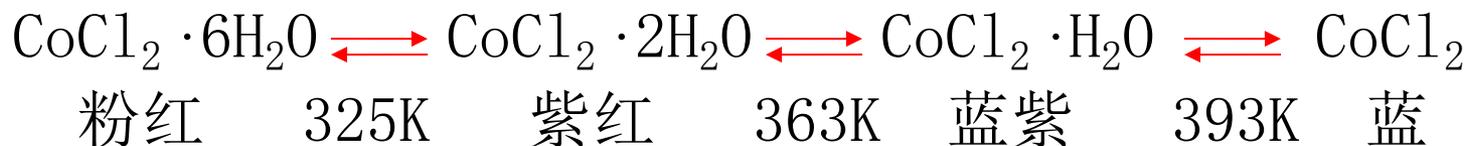
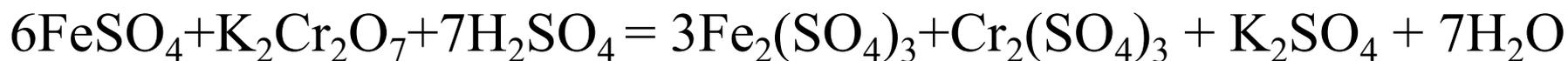
F、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子都有一定的还原性，但由于它们的电子层构型不完全相同(Fe^{2+} 为 $3d^6$ 、 Co^{2+} 为 $3d^7$ 、 Ni^{2+} 为 $3d^8$)，因此还原性有所不同，随 $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ 离子顺序减弱。



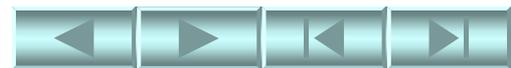
硫酸亚铁盐和其它亚铁盐都具有还原性，其还原性大小和溶液的酸碱性密切相关：



可见，在碱性溶液中，亚铁盐不稳定，易被氧化。在酸性溶液中， Fe^{2+} 较稳定，但遇到强的氧化剂时， Fe^{2+} 亦能被氧化成 Fe^{3+} ：



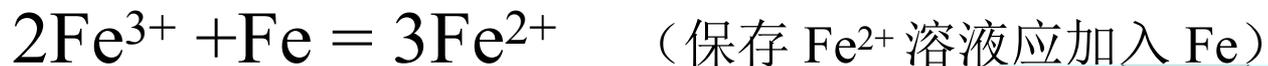
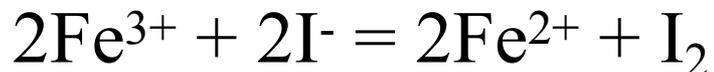
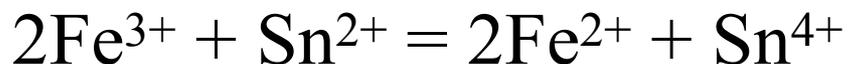
变色硅胶就是用硅胶浸泡 CoCl_2 溶液后干燥而成的。



二、氧化态为+3的盐

在这类盐中，只有 Fe^{3+} 盐比较稳定，而 Co^{3+} 盐只能以固态形式存在，水溶液中不能存在 Ni^{3+} 或 Co^{3+} ，因溶于水会迅速分解为 Co^{2+} 或 Co^{2+} 盐， Ni^{3+} 盐仅有 NiF_3 ，但极不稳定，298K即分解。

Fe^{3+} 盐在酸性溶液中是中强氧化剂，能使 Sn^{2+} 、 I^- 、 Cu 、 SO_2 等氧化：



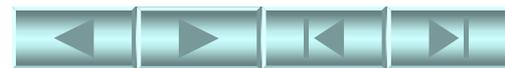
由于 Fe^{3+} 的半径较小，电荷较大，所以 Fe^{3+} 盐在水溶液中易发生水解作用，而水解过程复杂(实质是 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水解)，可表示如下：



其中所生成的碱式离子可缩聚为二聚离子（双核配位离子）：



其聚合的程度随pH值的增大最终导致生成沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。加酸可抑制水解，而加碱可促进水解和生成沉淀。



3、 铁 钴 镍的配合物

氧化态为+2、+3的铁、钴、镍离子，由于它们的半径较小，d轨道又未完全充满电子，所以能与多种配位体形成配合物。

Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子难与 NH_3 形成配合物，在它们溶液中加入氨时，由于水解而形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

Co^{2+} 离子与过量氨水反应可形成土黄色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 离子，但它不稳定，在空气中缓慢被氧化为稳定的橙黄色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子：



这是 Co^{3+} 由于形成氨合物后其电对的电极电势值降低，使 Co^{3+} 的氧化性减弱，稳定性增强（也可从结构上来说明 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的不稳定性）。

在 Ni^{2+} 水溶液中加入过量的氨水，可以得到蓝紫色的 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 配离子，它比较稳定，不易被氧化。



Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 Ni^{2+} 等离子都能与 CN^- 离子形成配合物，如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (其晶体俗称黄血盐)、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (其晶体俗称赤血盐)。是检验 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、离子的灵敏试剂：

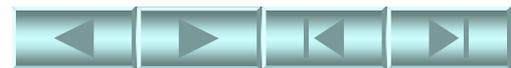


普鲁士蓝和腾氏盐都有相同的组成，都是六氰合亚铁酸铁(III)， $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

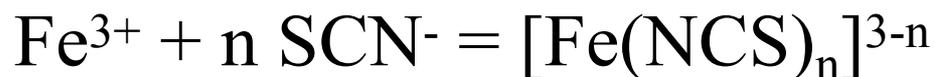
钴和镍也可以形成氰配合物，但不稳定，其溶液加热则发生如下的反应：



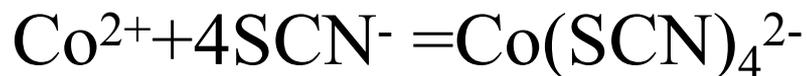
生成的 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子则稳定多。



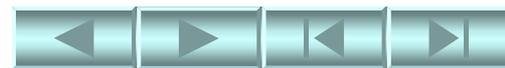
在 Fe^{3+} 离子的溶液中加入 SCN^- ，溶液立即呈现血红色：



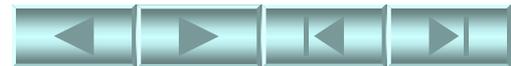
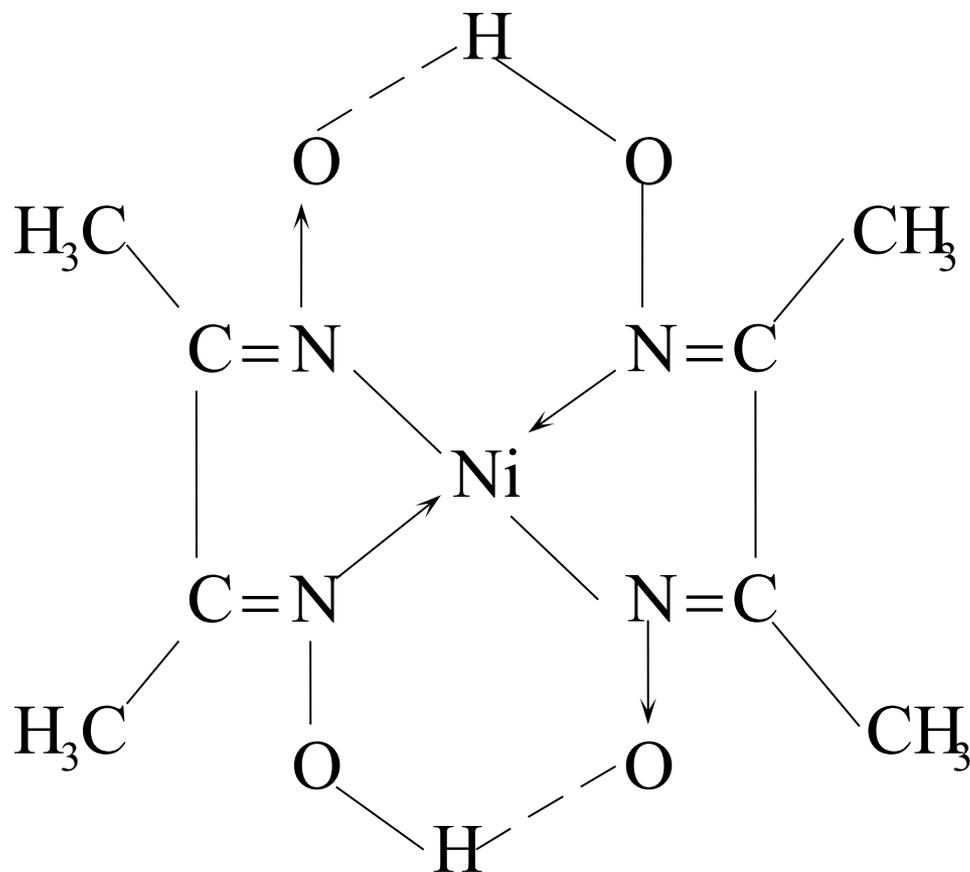
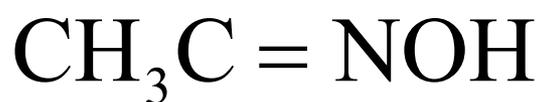
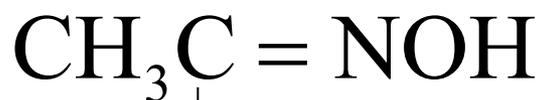
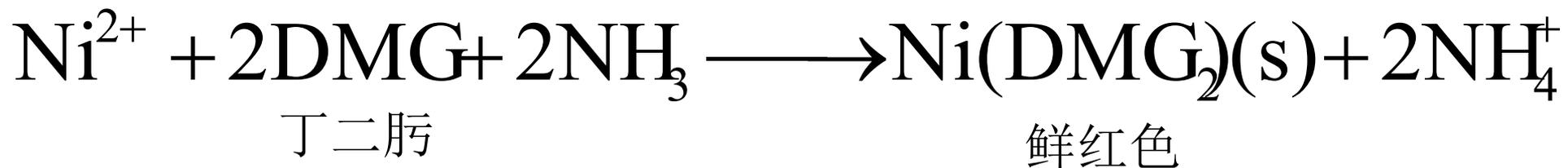
式中 $n=1\sim 6$ ， n 值的大小，取决于 SCN^- 离子的浓度。由于在配离子中，N为配位体，所以产物称为异硫氰合铁(III)配离子。这个反应是检验 Fe^{3+} 离子的灵敏反应，而由于溶液的酸度较小时， Fe^{3+} 易发生水解作用而使平衡向左移动，所以反应必须在酸性溶液中进行。



四异硫氰合钴(II)配离子在丙酮中呈天蓝色，稳定。用于**鉴定** Co^{2+} 。实验中用固体 KSCN 或 NH_4SCN



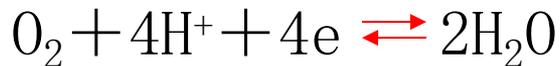
Ni离子的鉴定



Fe-H₂O体系的电势-PH图

图上各线的意义

b-氧线: $E = E^0 - 0.059\text{pH}$



a-氢线: $E = -0.059\text{pH}$



<1>线: $E^0 = 0.771\text{V}$



线<2>:



[Fe³⁺] = 1 M 时, PH = 1.53

线<3>:

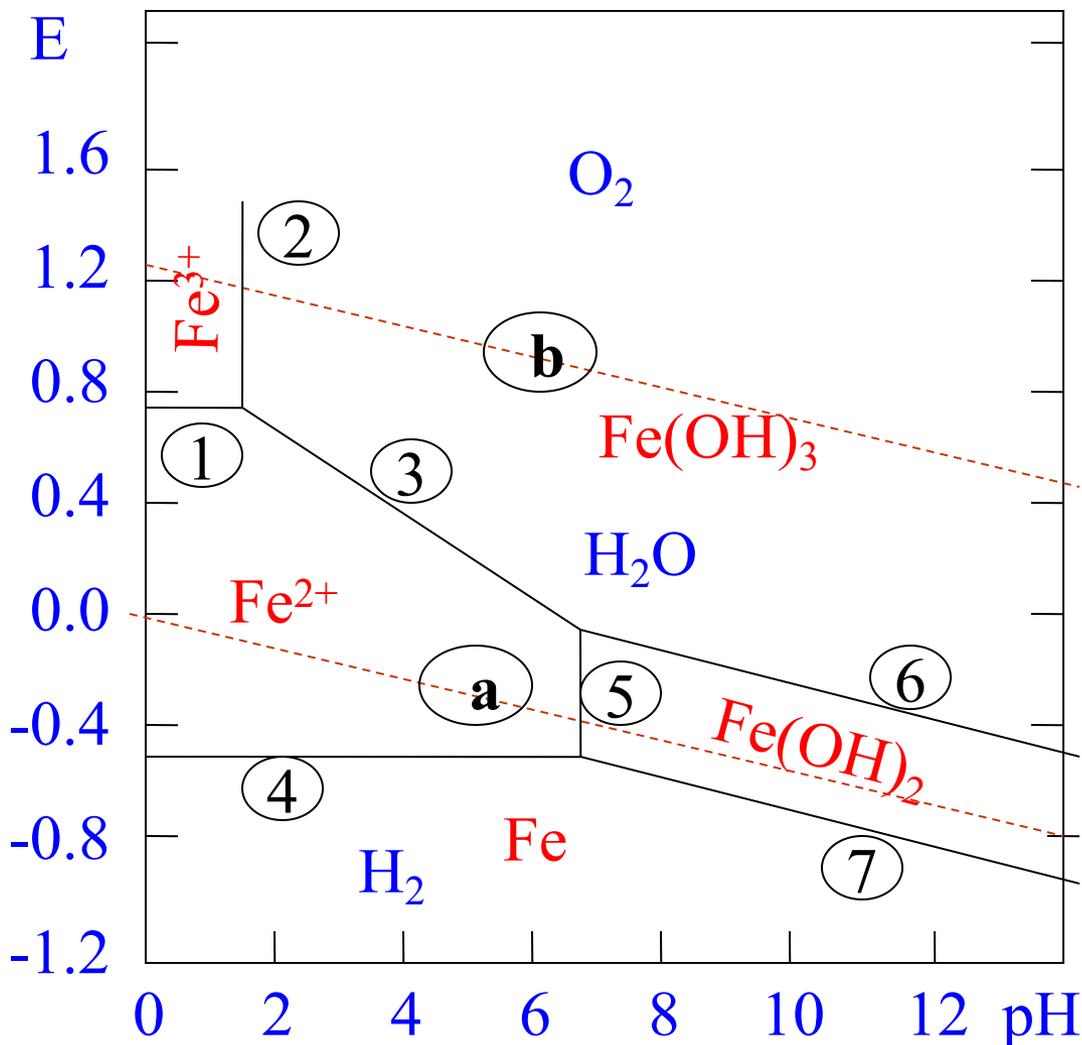


$E = 1.04 - 3 \times 0.059\text{PH}$

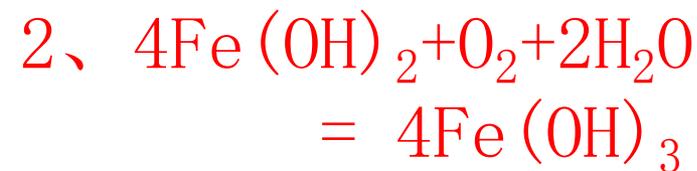
线<4>: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$

$E^0 = -0.473\text{V}$ (E与PH无关)

线<5>: [Fe²⁺] = 1 M 时, PH = 6.45

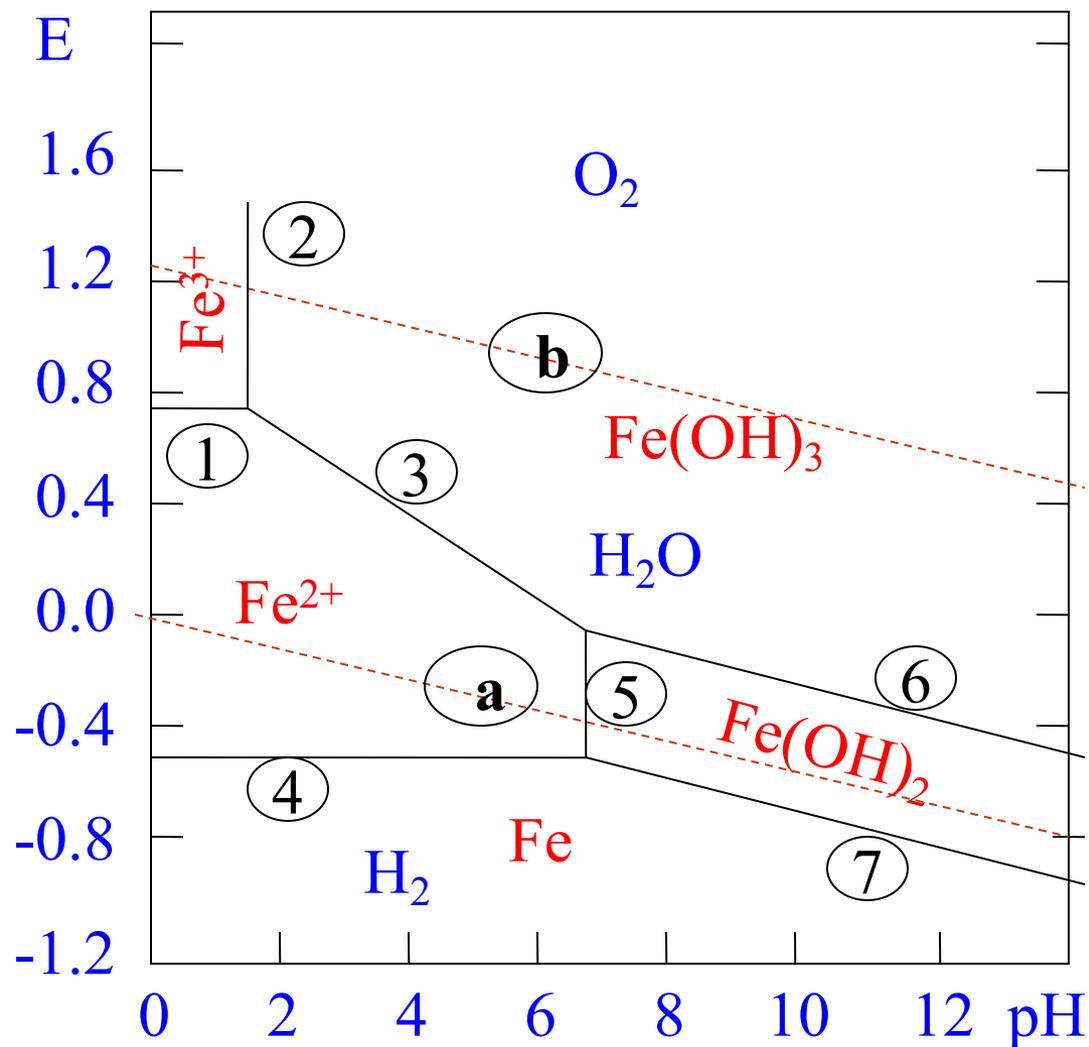


课堂练习：根据上述电势图，判断下列反应能否进行：



解：1、能，因为在铁稳定区域之上的氧化态物质可以与铁反应，氢线在铁稳定区域之上，所以能与铁反应

2、能，因为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的稳定区域在氧线之下，因此 O_2 可以氧化氢氧化亚铁



3、不能，因为亚铁离子的稳定区域在铁离子与铁稳定区域之间，所以亚铁离子是稳定的，反之，它的逆反应则可以进行

