

第八章 d区、ds区和f区元素

Transition Element

【内 容 提 要】

第一节 d区、ds区元素的通性

- 一、原子结构特征与元素性质的关系
- 二、单质的物理性质
- 三、单质的化学性质

第二节 铬和锰

- 一、单质的性质及用途
- 二、铬的重要化合物
- 三、锰的重要化合物
- 四、铬、锰离子的鉴定

第三节 铁系元素和铂

- 一、铁及其化合物
- 二、钴和镍的重要化合物
- 三、铂及其化合物
- 四、铂类配合物抗癌药物

第四节 铜、锌、汞

一、单质的性质及用途

二、铜的重要化合物

三、锌、汞的重要化合物

四、铜、锌离子的鉴定

第五节 d 区、ds 区元素的生物学效应及常用药物

一、铁的生物功能

二、锌的生物功能

三、铜的生物功能

四、铬的生物功能

五、锰的生物功能

六、常用药物

第六节 f 区元素

➤ d区、ds区和f区元素在周期表中的位置：

	IA		碱金属	碱土金属	过渡元素												0			
1	H	IIA	主族金属	非金属	稀有气体										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII B			IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								

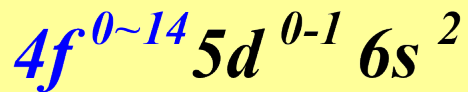
镧系	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
锕系	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		4

第一节 d区、ds区元素的通性

一、原子结构特征与元素性质的关系

- d 区：d 轨道部分填充
- ds 区：d 轨道全充满
- $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$ (Pd: $4d^{10}5s^0$)
- d 电子数较多，d 电子可部分或全部成键，具有多种氧化态；
- d 轨道未充满，可接受电子，形成配位键。

镧系： $^{57}\text{La} \sim ^{71}\text{Lu}$ 镧 (15 种)

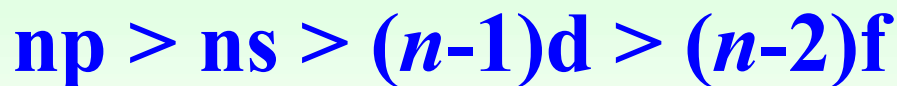


锕系： $^{89}\text{Ac} \sim ^{103}\text{Lr}$ 锕 (15 种)

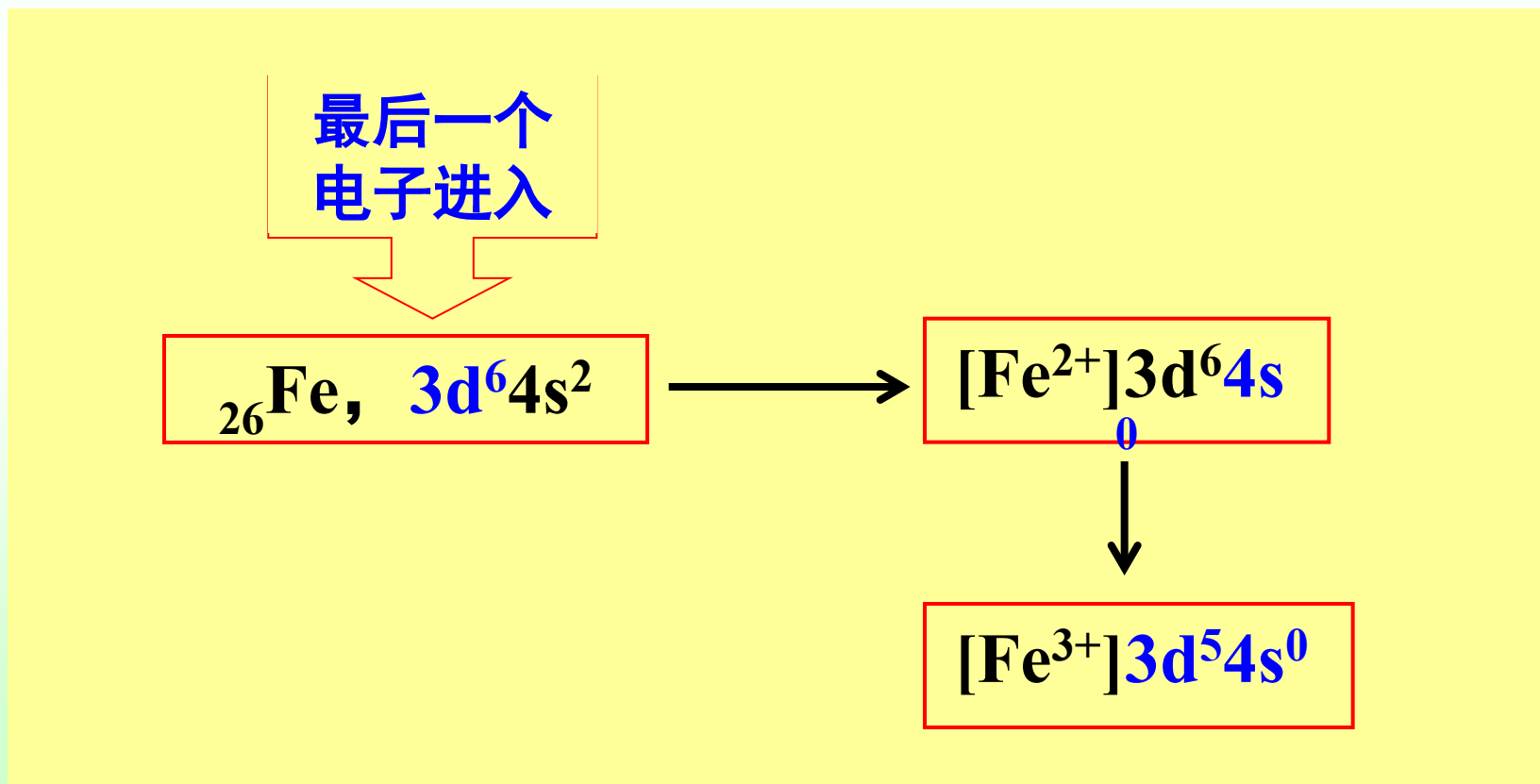


→ “内过渡元素”

原子失电子变成阳离子时，总是先失去最外层电子，
按规则，失电子的先后次序为：

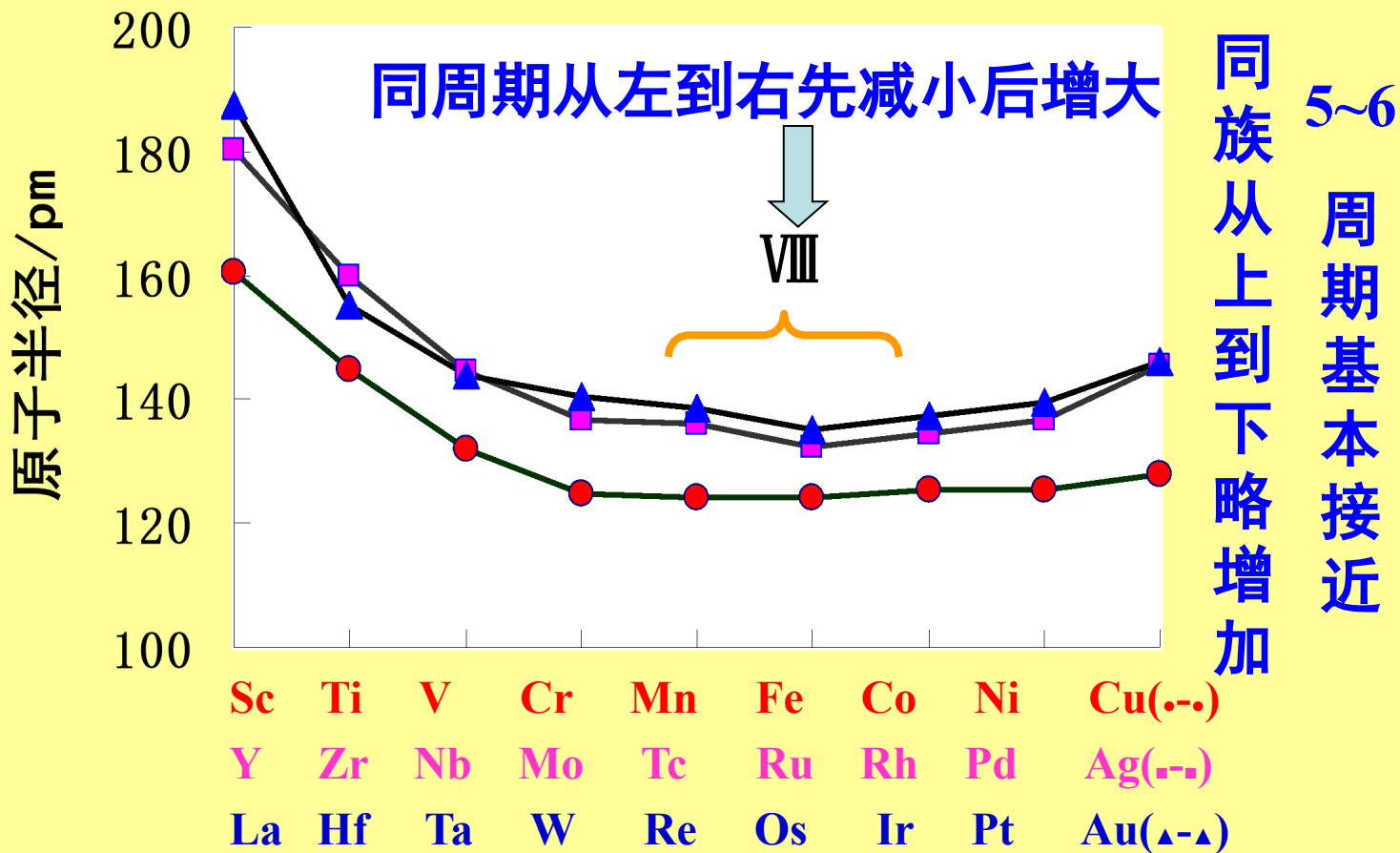


【例如】：



1. 原子半径

过渡元素原子半径



➤ 随原子序数递增，电子进入 $(n-1)d$ 层，对 ns 电子屏蔽作用较强，原子半径减小的幅度小于主族元素。

➤ 镧系收缩导致第五、六周期的同族元素半径差别特别小。 7

镧系收缩： 从 $^{57}\text{La} - ^{71}\text{Lu}$ ，随着原子序数递增，增加电子进入 $(n-2)f$ 轨道($4f^{0\sim 14}5d^{0\sim 1}6s^2$)；对于最外层 $6s$ 电子而言， $4f$ 电子位于次次外层， Z^* 增加很小，因此：

- 1) 相邻两原子半径仅略为缩小 ($\Delta r \approx 1\text{pm}$)；
- 2) 但 $^{57}\text{La} - ^{71}\text{Lu}$ 共15种元素，累积的原子半径缩小值 $\sum \Delta r$ 相当大，达 14.2 pm 。

2. 电负性、电离能

- 从左至右：电负性、电离能增大；金属性减弱
- 从上到下：电负性、电离能增大；金属性减弱
- 但有交错

结构的原因：

$$\text{影响因素} \begin{cases} Z^* \uparrow, & I_1 \uparrow \\ r \uparrow, & I_1 \downarrow \end{cases}$$

二、单质的物理性质

①密度、硬度较大，熔沸点较高。

原因：核电荷大、未成对电子多、半径较小，金属原子间作用力较大。如：

Os密度最大(22.48)；**Cr**硬度最大(莫氏硬度为9)；

W熔点最高(3410℃)。**Hg**是唯一液体金属。

②具有金属光泽，导电导热，大多有磁性。如：

Cu优良的电导材料；**Fe、Co、Ni**磁性材料。

③具有良好的延展性、机械加工性。

Fe是应用最广泛的金属材料。



Scandium



Titanium



Vanadium



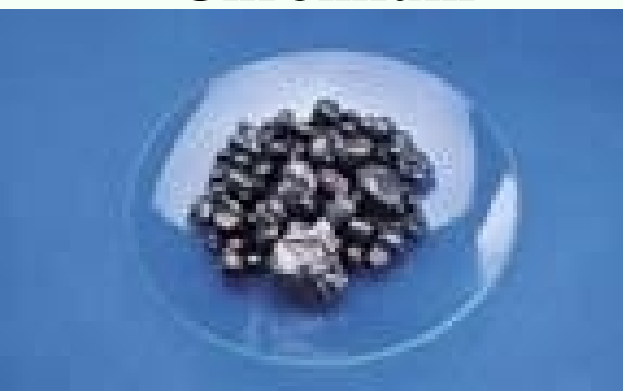
Chromium



Manganese



Iron



Cobalt



Nickel



Copper

三、单质的化学性质

1. 活泼性及反应性能

第四周期, 从左至右, 第一和第二电离能、 $E^\theta(\text{M}^{n+}/\text{M})$, 逐渐增加, (E^θ 较小, 甚至为负值), 但IB和IIB的Cu、Zn又降低。

① 与酸反应 (Cu除外)

② 与活泼非金属反应

➤ 同一周期, 从左到右, 活泼性降低

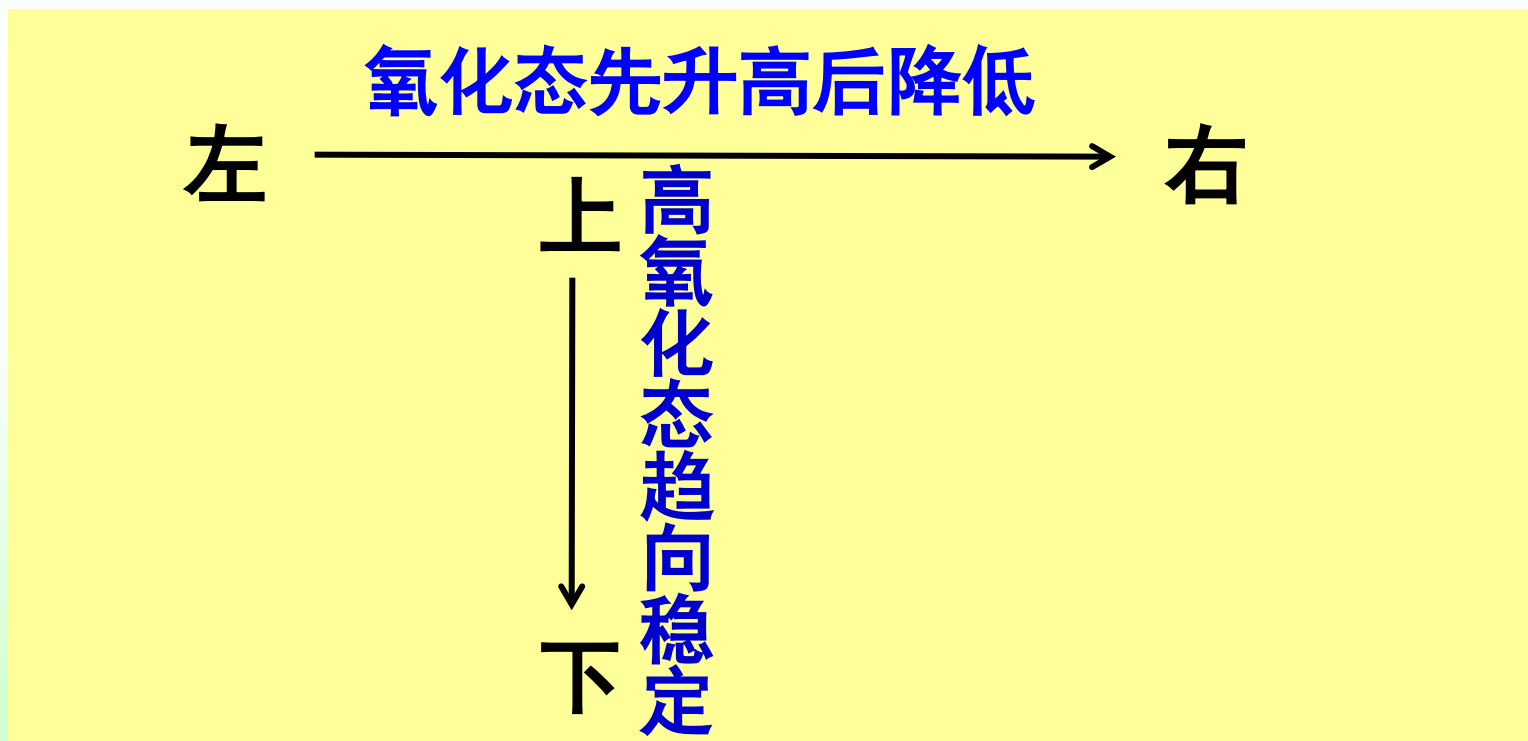
➤ 同一族, 从上到下, 活泼性降低

第一过渡系-----活泼金属(Cu除外),

第二、三过渡系-----不活泼金属(Y, La, Cd除外)

2.氧化数特征

d 区元素的 $(n-1)d$ 电子、 ns 电子均可参与成键，氧化态种类多，并且氧化数是连续的。在一些金属有机化合物中，过渡元素的氧化数可以为0。



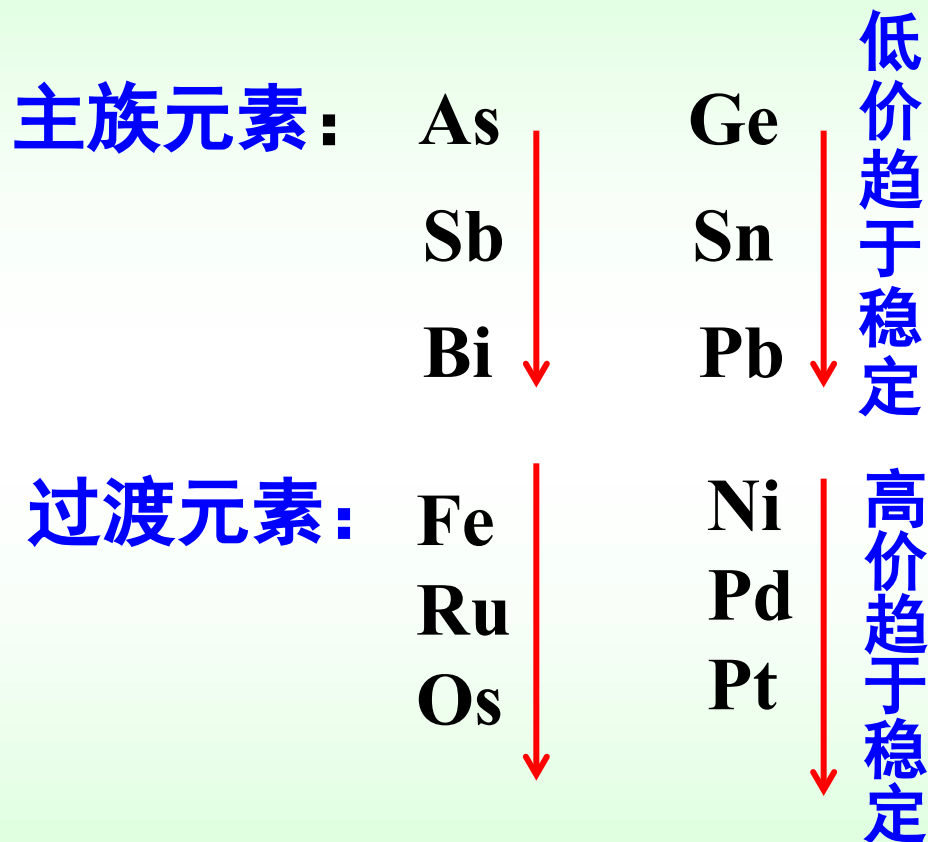
第一过渡系元素的氧化态:

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+7					+					
+6				+	+	+				
+5			+	+	+	+				
+4		+	+	+	+	+	+			
+3	+	+	+	+	+	+	+	+		
+2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
+1			+	+	+	+	+	+	+	

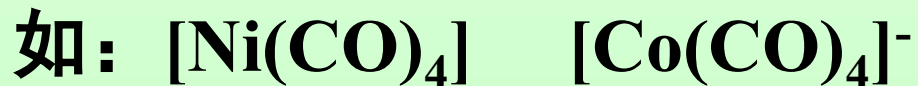
常见氧化态

(1) 趋势：氧化数相差1

(2) 和主族元素比较：



(3) 氧化数有可能为0，甚至负值，



3. 过渡元素氧化物及其水合物的酸碱性

(1) 最高氧化态氧化物的水合物

	IIIB	IVB	VB	VI B	VII B	
碱性增强 ↓	Sc(OH) ₃ 弱碱	Ti(OH) ₄ 两性 (碱性为主)	H ₃ VO ₄ 两性 (酸性为主)	H ₂ CrO ₄ 中强酸	HMnO ₄ 强酸	↑ 酸性增强
	Y(OH) ₃ 中强碱	Zr(OH) ₄ 弱碱	Nb(OH) ₃ 两性	H ₂ MoO ₄ 弱酸	HTcO ₄ 中强酸	
	La(OH) ₃ 强碱	Hf(OH) ₄ 弱碱	Ta(OH) ₃ 两性	H ₂ WO ₄ 弱酸	HReO ₄ 中强酸	
	酸性增强 →					

-----规律与主族相同

(2) 低氧化态氧化物水合物

$M(OH)_2$ 、 $M(OH)_3$ 一般呈碱性，且碱性主要取决于 K_{sp} ：

$K_{sp} \nearrow$ ，碱性 \nearrow 。规律性不明显。

(3) 同一种元素：氧化态 \uparrow ，酸性 \uparrow

如： MnO_2 Mn_2O_3 MnO_3 Mn_2O_7
碱性 弱碱 两性 酸性

4. 配位性质

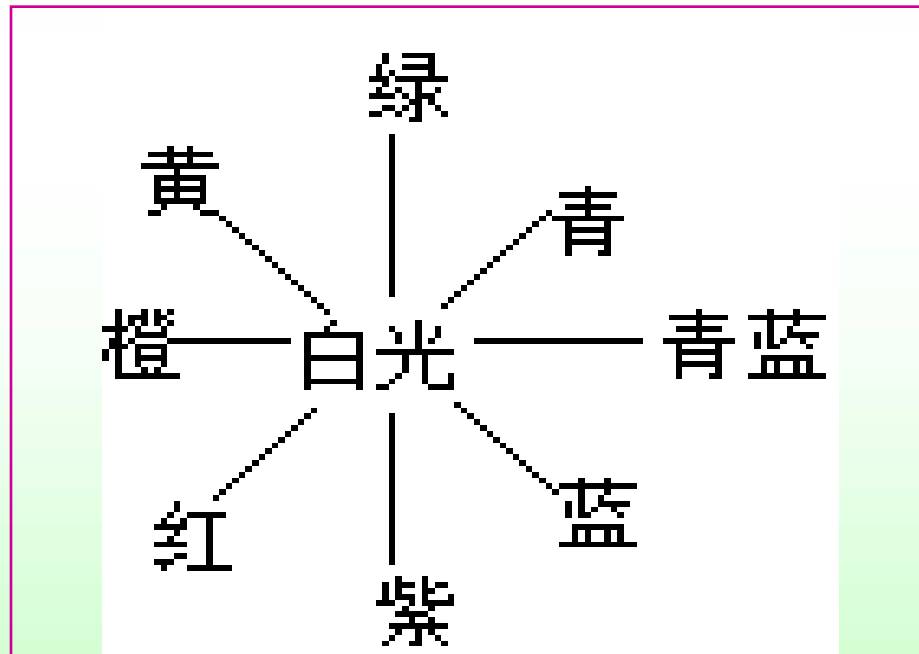
- d 区元素含有未充满的 d 轨道，离子和原子都可形成配位化合物，可形成配位数为2、3、4、5、6的配合物。

5. 过渡金属及其化合物的磁性

- 大多数有磁性。(含有未成对 d 电子)
- 根据未成对电子数 n 可判断配位情况，确定高自旋或低自旋。

6. 水合离子的颜色

由于含有d电子且轨道未充满；d电子可吸收可见光发生电子跃迁使离子显示出互补色。过渡元素金属离子大多有颜色。



第二节 铬和锰

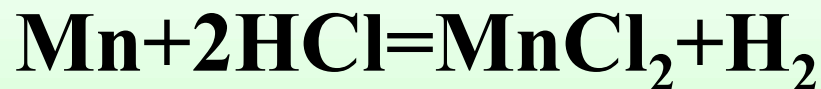
一、单质的性质及用途

1. 铬

- ①银白色有光泽金属，熔沸点很高，铬的硬度最大。
- ②耐腐蚀性（表面易形成致密的氧化膜），不溶于浓 HNO_3 和王水。
- ③与酸反应(无氧化膜)。与稀 HNO_3 、 H_2SO_4
 Cr^{2+} (蓝色)、 Cr^{3+} (绿色)
- ④与非金属反应
- ⑤易形成合金

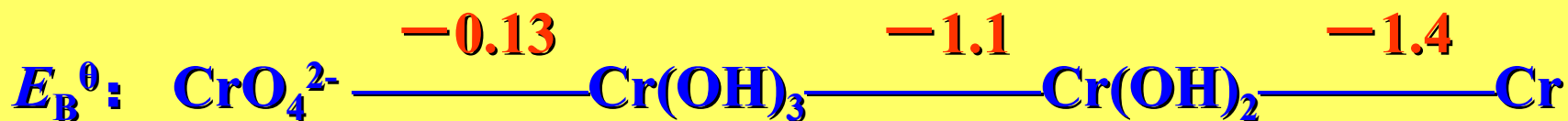
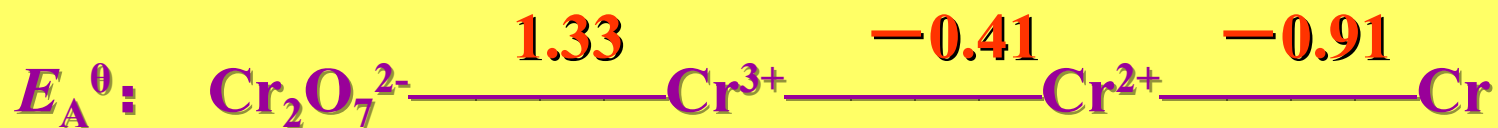
2. 锰

- 白色金属，粉末状呈灰色。质硬而脆，一般使用锰合金。锰钢：耐磨，抗冲击，耐腐蚀。
- 化学性质活泼，高温可与许多非金属化合。常温与非氧化性稀酸作用放出H₂。



二、铬的重要化合物

Cr元素电势图:



酸性介质: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化性强, Cr^{3+} 是最稳定的氧化态。

碱性介质: Cr(OH)_2 、 Cr(OH)_3 还原性强。

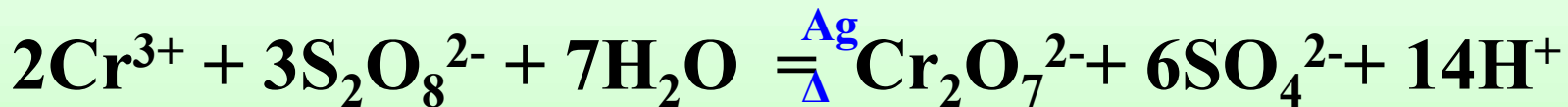
1、Cr₂O₃ (Cr(III)) 化合物

绿色粉末，不溶于酸和碱，作催化剂。

实验室制法：



(2) 氧化还原性：

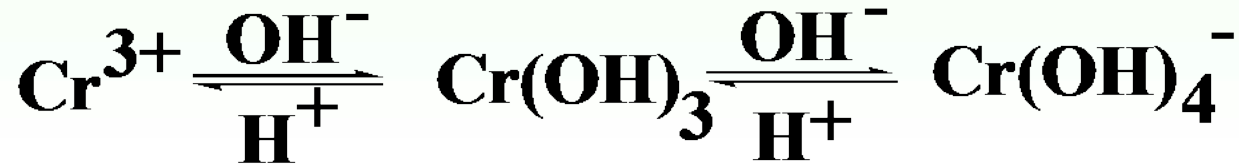


Cr(III)盐的性质:

在水溶液中以 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 形式存在, 为紫色。



(1) 与碱的反应



紫色

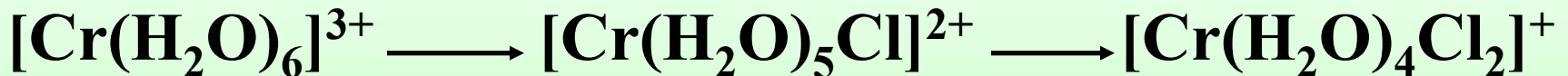
灰绿色

绿色



(2) 氧化还原性

(3) 配位性:



紫色

蓝绿色

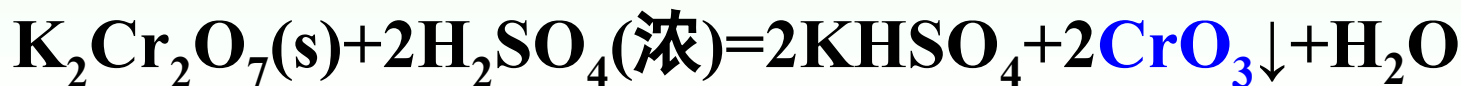
绿色

2. Cr(VI)化合物

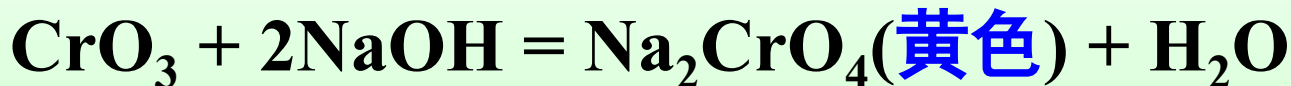
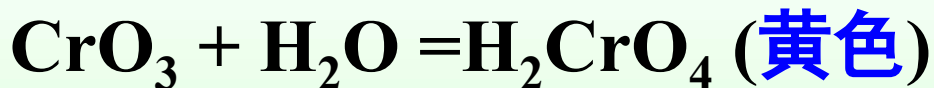
CrO₃ :

- **暗红色**晶体，铬酸酐，强氧化剂，易潮解。

CrO₃ 制备:



CrO₃有毒，对热不稳定，707-784K时分解:

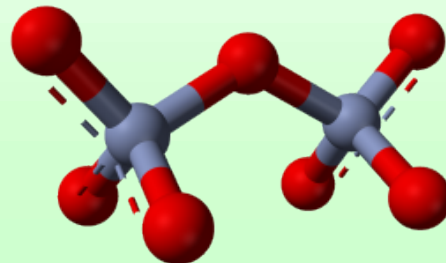
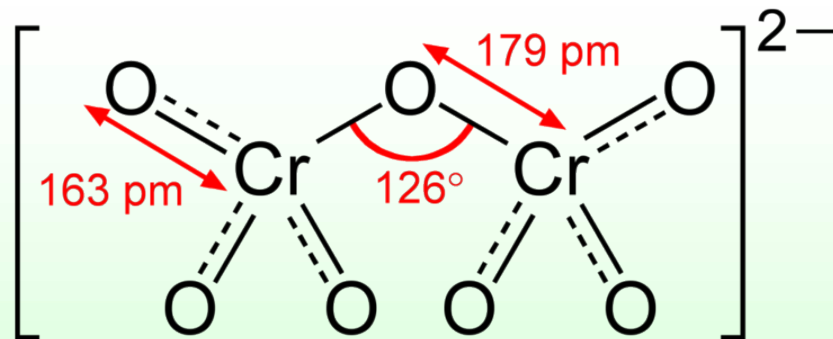
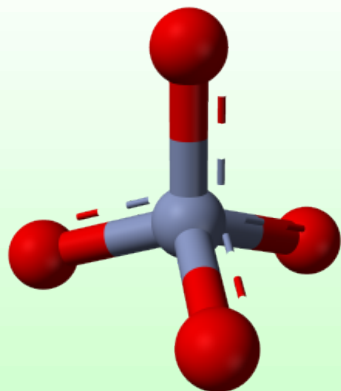
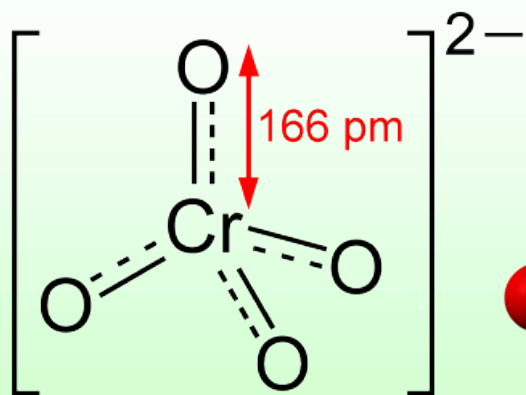
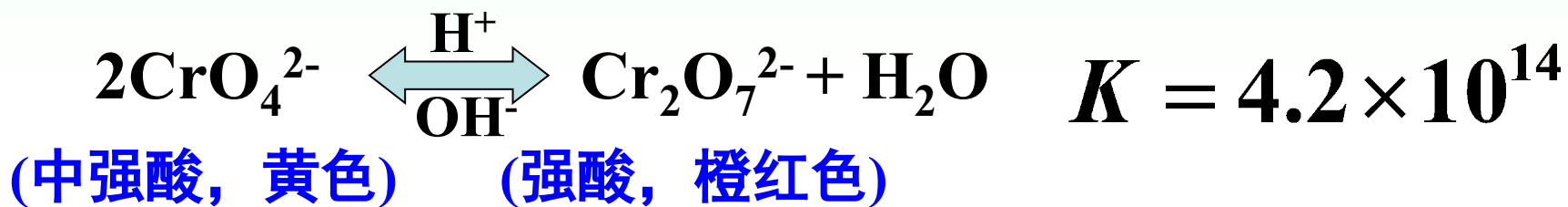


b、铬酸盐(CrO_4^{2-})

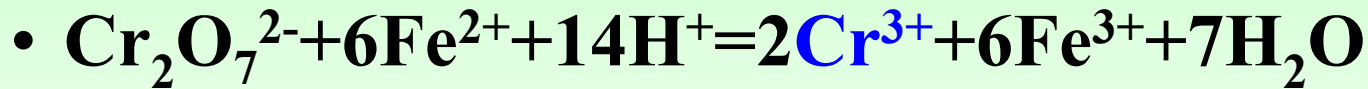
- K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 盐易溶， Hg^+ 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 盐难溶

c、重铬酸盐($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

- 如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，等盐易溶于水。

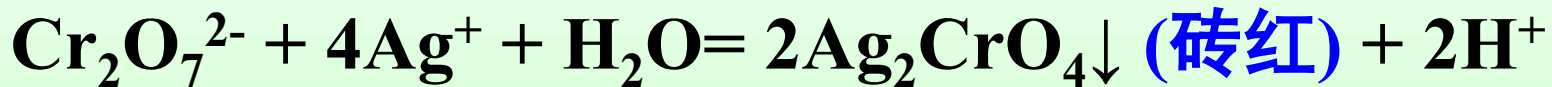
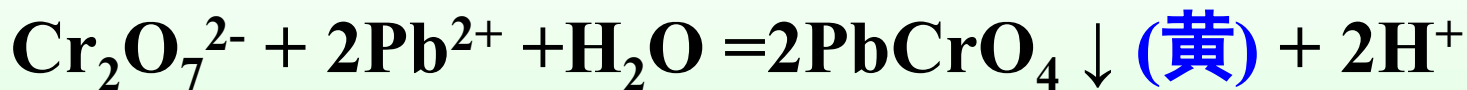
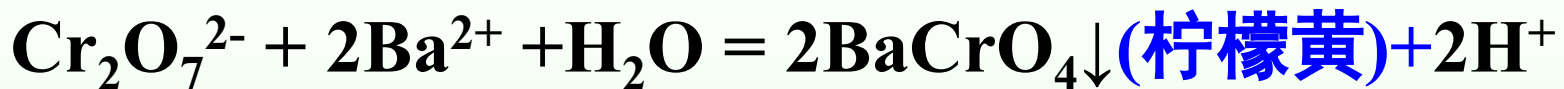


• $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在酸性介质中为强氧化剂:



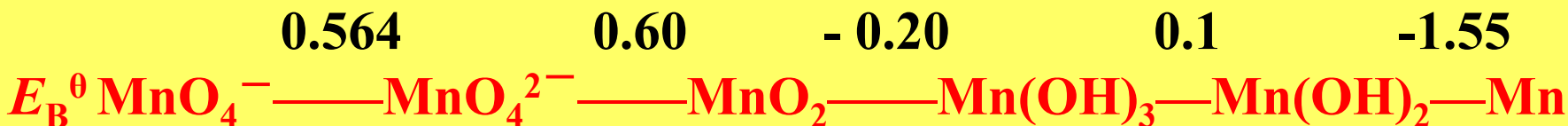
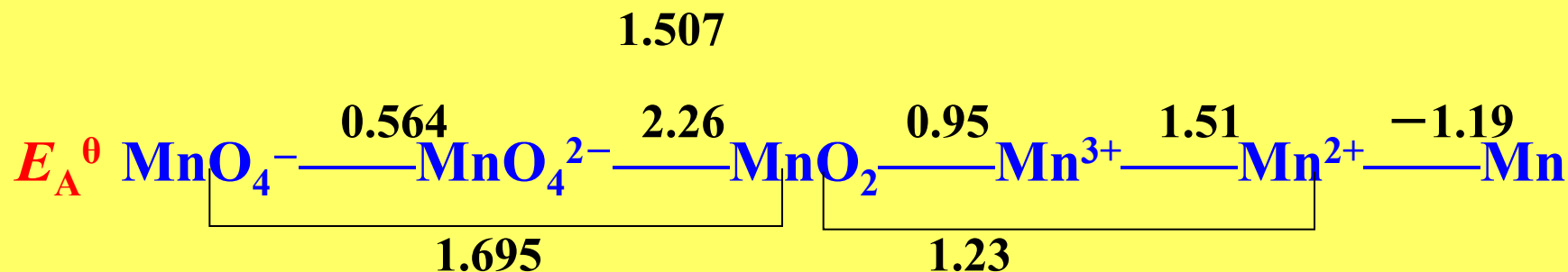
铬酸洗液: 饱和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与浓 H_2SO_4 混合液。利用强氧化性, 洗涤玻璃器皿上的油污, 当洗液由棕红色变成棕绿色时, 表明 Cr(VI) 已转化为 Cr(III) , 洗液失效。

• 沉淀反应:



三、锰的重要化合物

锰的元素电势图



1. MnO_4^{2-} (墨绿), Mn^{3+} (樱桃红) 可自发发生歧化反应。

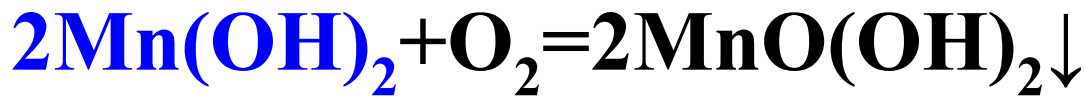
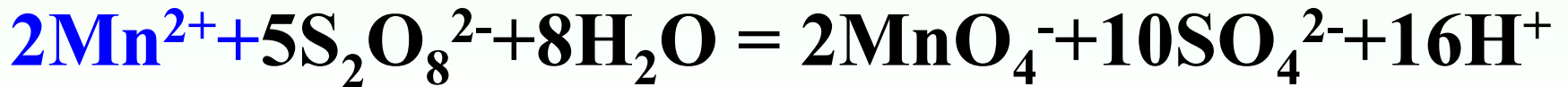
2. 归中反应: $3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{MnO}_4^- = 5 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$

3. E_A^θ 与 E_B^θ 相差大: 酸性介质: 氧化剂,
碱性介质: 还原剂。

锰的重要化合物

1. Mn(II):

还原性:



白色

棕色

沉淀反应:

Mn^{2+} 与 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 等大多数的弱酸根离子生成难溶性沉淀。

2. Mn(IV) : MnO_2

- 黑色粉末，具有氧化、还原性
- $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{MnO}_2 + 6\text{KOH} + \text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{熔融}} 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

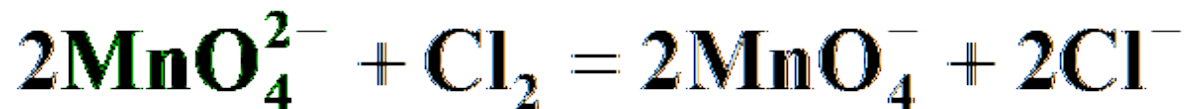
绿色

工业用途：干电池去极化剂，火柴助燃剂，某些有机反应的催化剂，合成**磁性记录材料**铁氧体 MnFe_2O_4 的原料等。

3. Mn(VI): MnO_4^{2-}

①强碱介质中，不歧化

②碱性介质中通 Cl_2 ，则



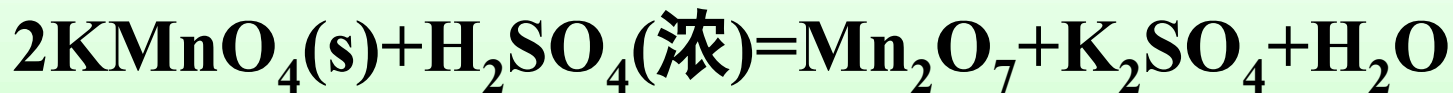
4. Mn(VII): KMnO_4

- 深紫色晶体，水溶液紫红色。

- 强氧化剂，还原产物 $\left\{ \begin{array}{l} \text{酸性介质: } \text{Mn}^{2+} \\ \text{中性介质: } \text{MnO}_2 \\ \text{碱性介质: } \text{MnO}_4^{2-} \end{array} \right.$

- 不稳定性: $2\text{KMnO}_4(\text{s}) = 2\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{O}_2 \uparrow$
 $2\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ = 4\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

(缓慢分解，光催化，棕色瓶保存)

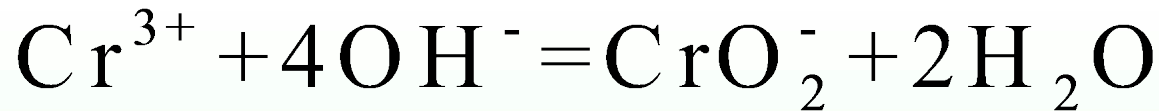


Mn_2O_7 氧化性极强，易爆炸，与有机物燃烧。

四、铬、锰离子鉴定

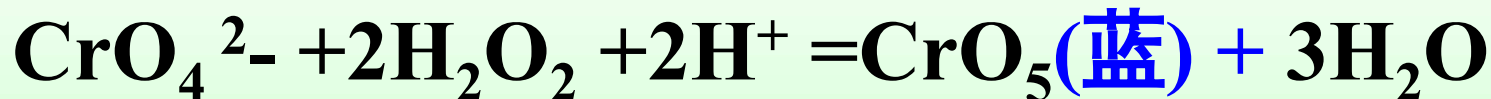
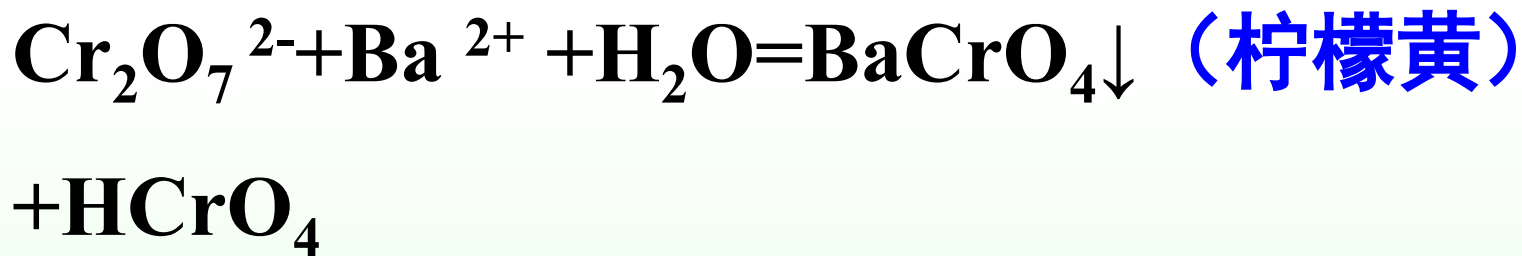
1. Cr^{3+} 离子

方法：向铬离子溶液中加入过量的氢氧化钾，再加入双氧水溶液。由绿色铬离子→深绿色亚铬酸根→黄色铬酸根。



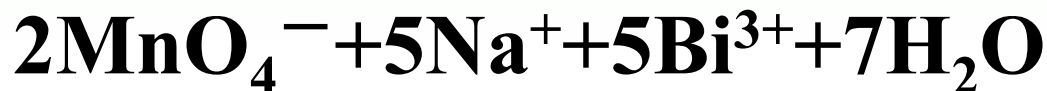
2. CrO_4^{2-} 及 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子

方法：1. 加入钡离子，产生黄色沉淀，可溶于强酸；
2. 加入稀硫酸、双氧水、适量乙醚，乙醚层显蓝色。



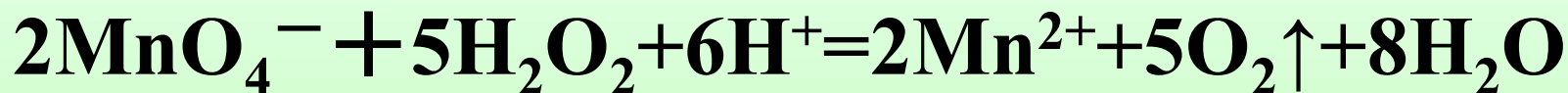
3. Mn^{2+} 离子

方法：向含有 Mn^{2+} 的溶液中加入 NaBiO_3 ，再加入浓硝酸酸化，溶液变成**紫红色**。



4. MnO_4^- 离子

方法：向含有 MnO_4^- 的溶液中加入少量的稀硫酸，再加入 H_2O_2 溶液，紫红色褪去并有气体生成。



第三节 铁系元素和铂

铁系元素： 铁（Fe）、钴（Co）、镍（Ni）

铂系元素： 钌、铑、钯

钨、铼、铂

贵金属： 铂系、金、银

铁系元素：

	Fe(铁)	Co(钴)	Ni(镍)
价电子构型	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
常见氧化数	+2、 <u>+3</u> 、(+6)	<u>+2</u> 、+3	<u>+2</u> 、+3
主要矿物	磁铁矿(Fe_3O_4) 赤铁矿(Fe_2O_3) 黄铁矿(FeS_2)	辉钴矿 ($CoAsS$)	镍黄铁矿 ($NiS \cdot FeS$)
主要用途	钢铁工业最重要的产品和原材料制造合金	制造合金	制造合金金属制品的保护层

性质递变：

- 铁钴镍：中等活泼金属，较强的还原性，活泼性依次减弱；
- +2氧化态：在酸中较稳定，在碱中还原性较强；
- +3氧化态：酸中 Fe^{3+} 是中等强度氧化剂， Co^{3+} 、 Ni^{3+} 是强氧化剂。

一、铁及其化合物

1.单质：银白色金属，空气中易锈蚀。

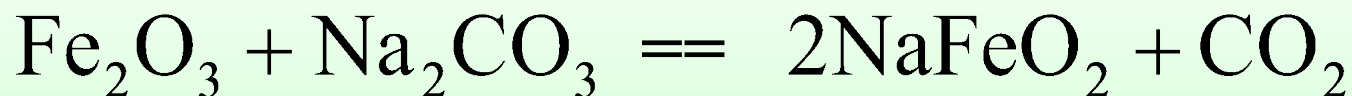
- ①有磁性(其合金磁化后可做永久磁铁)
- ②能溶于稀酸
- ③加热可与非金属反应
- ④与热的浓碱反应
- ⑤与CO反应生成羰基化合物



2. 重要化合物 (+2、+3)

a. 氧化物

- 铁的氧化物有**氧化亚铁**、**四氧化三铁**和**氧化铁**。
- **FeO** 是**碱性氧化物**，溶于酸形成铁(II)盐。
- **Fe₂O₃** 是**两性氧化物**，碱性强于酸性。
- **低温**下制得的 **Fe₂O₃**，易溶于强酸，生成**铁(III)盐**；
600 °C以上制得的 **Fe₂O₃**，不易溶于强酸，但与碳酸钠共熔生成**铁(III)酸盐**：



- **Fe₂O₃** 及其水合物具有**颜色**，可用作**颜料**。

- Fe_3O_4 是黑色、具有磁性的物质。
- 铁丝在氧气中燃烧生成 Fe_3O_4 。
- 粉末状 Fe_3O_4 常作为颜料，称为“铁黑”。
- Fe_3O_4 可认为是 Fe_2O_3 与 FeO 的混合物，或铁(III)酸铁(II) $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ 。

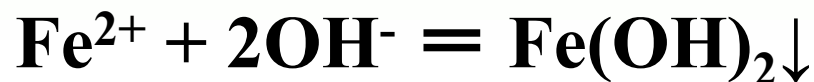
b、氢氧化物

铁的氢氧化物有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，都是难溶于水的弱碱。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 实际上是含水量不定的水合氧化铁 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)。

Fe(OH)₂很不稳定，容易被氧化。例如：

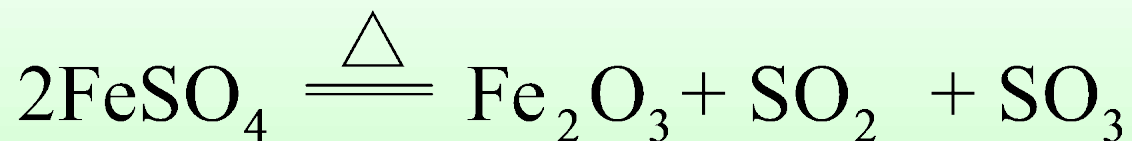
向亚铁盐溶液中加入碱，先得到白色Fe(OH)₂，随即被空气氧化成红棕色Fe(OH)₃：



C. 铁的盐类

- 铁(II)和铁(III)的硝酸盐、硫酸盐、氯化物和高氯酸盐都易溶于水，并发生微弱水解，显酸性。
- 碳酸盐、磷酸盐、硫化物弱酸盐都难溶于水。
- 铁(II)和铁(III)的可溶性盐常带有结晶水。
- 铁(II)盐一般为浅绿色，而铁(III)盐一般为红棕色。

硫酸亚铁：结晶是绿色的七水合硫酸亚铁，俗称绿矾。
加热失水，得到白色无水硫酸亚铁，加强热分解：



绿矾在空气中可逐渐**风化**失去一部分结晶水，并且表面容易氧化为**黄褐色碱式硫酸铁(III)**。



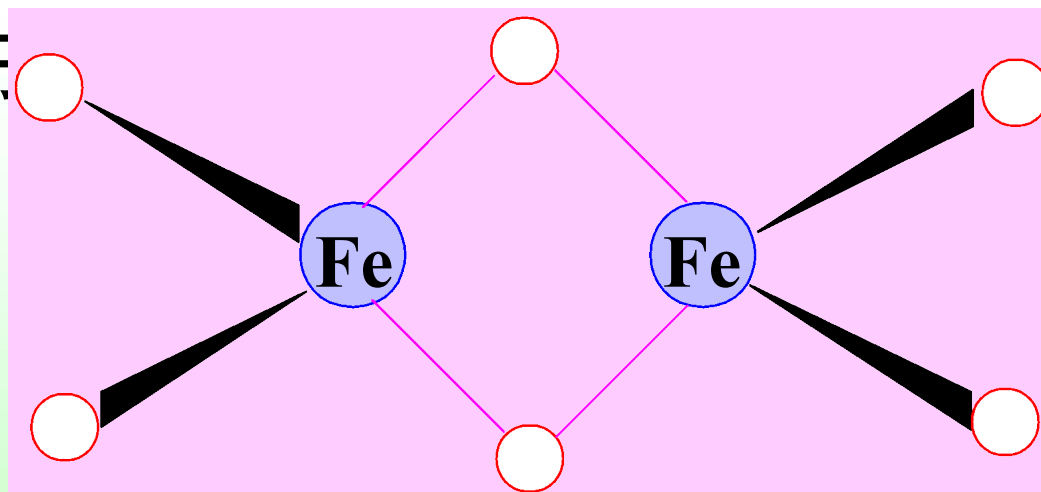
硫酸亚铁与**碱金属硫酸盐**易形成复盐，如，**硫酸亚铁铵**，俗称**莫尔盐**，它比**绿矾**稳定得多。

三氯化铁

三氯化铁具有明显共价性，熔点为 555 K，沸点为 588 K，易溶于有机溶剂中。673 K 时，三氯化铁的蒸气中有双聚分子 Fe_2Cl_6 存在，Cl 在

Fe(III)

的周围呈四面体排布。在 1023 K 以上，双聚分子解离为单分子



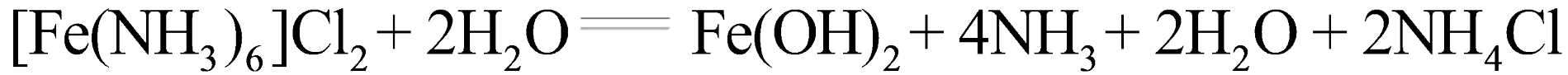
双聚分子 Fe_2Cl_6 的结构

- 三氯化铁易潮解，易溶于水，形成2~6个水分子的水合物。三氯化铁水合晶体一般为： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，
- 加热 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体，则生成碱式盐。
- 三氯化铁及铁(III)盐在酸中，是较强的氧化剂。
- 三氯化铁应用：有机反应催化剂；外伤止血剂；照相、印染、印刷电路的腐蚀剂和氧化剂。

3. 配合物

a. 氨配合物

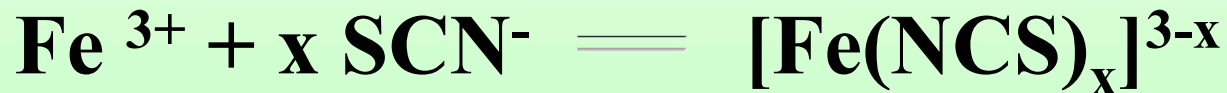
● Fe^{2+} 很难形成稳定的氨配合物，在无水状态下， FeCl_2 与 NH_3 形成 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ，但遇水分解：



● Fe^{3+} 由于发生水解，加入氨水时，不会形成氨配合物，而是生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

b. 硫氰酸配合物

Fe^{3+} 与 SCN^- ，出现血红色：

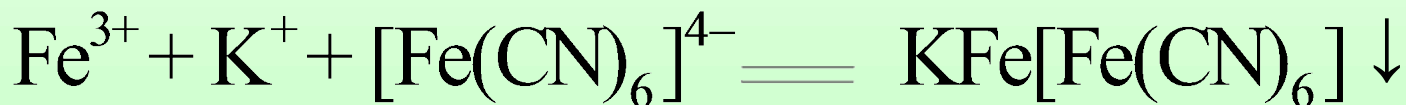


c. 氰配合物

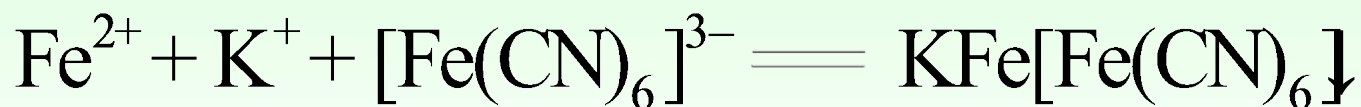
Fe^{2+} 与 CN^- 溶液，先生成 $\text{Fe}(\text{CN})_2$ 白色沉淀， KCN 过量则沉淀溶解：



- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为黄色晶体，俗称黄血盐。
- 黄血盐溶液通入氯气，生成六氰合铁(III)酸钾，为深红色，俗称赤血盐。
- Fe^{3+} 溶液中加入 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，生成蓝色沉淀，称为普鲁士蓝：



在 Fe^{2+} 溶液中加入 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，也生成一种蓝色沉淀，称为滕氏蓝：



研究表明：普鲁士蓝和滕氏蓝的结构和组成均相同。

d. 卤离子配合物：（略）

e. 羰基配合物：（略）

➤ Fe^{2+} 与烯烃、炔烃等不饱和烃生成配合物，如：

Fe^{2+} 与溴化环戊二烯镁，在有机溶剂中反应，生成二茂铁 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/016215001000010142>