

关于副族元素与化合物

【竞赛基本要求】

- 1、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、金、锌、汞、钼、钨；
- 2、过渡元素氧化态；
- 3、氧化物和氢氧化物的酸碱性和两性；
- 4、水溶液中的常见离子的颜色、化学性质、定性检出（不使用特殊试剂）和分离；
- 5、制备单质的一般方法。

【知识点点击】

一、通论

d 区元素是指IIIB~VIII族元素， ds 区元素是指IB、IIB族元素。

d 区元素的外围电子构型是 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ （Pd例外）， ds

区元素的外围电子构型是 $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ 。它们分布在第4、5、6周期之中，而我们主要讨论第4周期的 d 区和 ds 区元素。

第4周期 d 区、 ds 区元素某些性质

	Sc $3d^1$ $4s^2$	Ti $3d^2$ $4s^2$	V $3d^3$ $4s_2$	Cr $3d^5$ $4s^1$	Mn $3d^5$ $4s^2$	Fe $3d^6$ $4s^2$	Co $3d^7$ $4s^2$	Ni $3d^8$ $4s^2$	Cu $3d^{10}$ $4s^1$	Zn $3d^{10}$ $4s^2$
熔点/°C	1953	1675	1890	1890	1204	1535	1495	1453	1083	419
沸点/°C	2727	3260	3380	2482	2077	3000	2900	2732	2595	907
原子半径 /Pm	164	147	135	129	127	126	125	125	128	137
M^{2+} 半径 /Pm	—	90	88	84	80	76	74	67	72	74
I_1 , kJ mol^{-1}	631	658	650	652.8	717.4	759.4	758	736.7	745.5	906.4
室温密度 / g cm^{-3}	2.99	4.5	5.96	7.20	7.20	7.86	8.9	8.90	8.92	7.14
氧化态	3	-1,0,2 3,4	-1,0,2 3,4,5	-2,-1,0 2,3,4 5,6	-1,0,1 2,3,4 5,6,7	0,2,3 4,5,6	0,2 3,4	0,2 3,(4)*	1,2 3	(1) 2

【注意】：括号内为不稳定氧化态。

同一周期的 d 区或 ds 区元素有许多相似性。

(1) 它们都是金属，因为它们最外层都只有1~2个电子。它们的硬度大，熔、沸点较高。第4周期 d 区元素都是比较活泼的金属，能置换酸中的氢；而第5、6周期较不活泼，很难和酸作用。

(2) 除少数例外，它们都存在多种氧化态，且相邻两个氧化态的差值为1或2，如Mn，它有-1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7；而 p 区元素相邻两氧化态间的差值常是2，如Cl，它有-1, 0, 1, 3, 5, 7等氧化态。最高氧化态和族号相等，但VIII族除外。第4周期 d 区元素最高氧化态的化合物一般不稳定；而第5、6周期 d 区元素最高氧化态的化合物则比较稳定，且最高氧化态化合物主要以氧化物、含氧酸或氟化物的形式存在，如 WO_3 、 WF_6 、 MnO_4^- 、 FeO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 等，最低氧化态的化合物主要以配合物形式存在，如 $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ 。

(3) 它们的水合离子和酸根离子常呈现一定的颜色。这些离子的颜色同它们的离子存在未成对的 d 电子发生跃迁有关。

(4) 它们的原子或离子形成配合物的倾向都较大。因为它们的电子构型具有接受配体孤电子对的条件。

【某些d区元素水合离子的颜色】

电子构型	未成对电子数	阳离子	水合离子颜色
$3d^0$	0	Sc^{3+} 、 Ti^{4+}	无色
$3d^1$	1	Ti^{3+}	紫色
	1	V^{4+}	蓝色
$3d^2$	2	V^{3+}	绿色
$3d^3$	3	V^{2+} 、 Cr^{3+}	紫色
$3d^4$	4	Mn^{3+}	紫色
	4	Cr^{2+}	蓝色
$3d^5$	5	Mn^{2+}	肉色
	5	Fe^{3+}	浅紫色
$3d^6$	4	Fe^{2+}	绿色
$3d^7$	3	Co^{2+}	粉红色
$3d^8$	2	Ni^{2+}	绿色
$3d^9$	1	Cu^{2+}	蓝色
$3d^{10}$	0	Zn^{2+}	无色

二、d区元素

(一) 钛副族

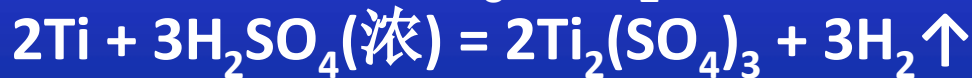
1、钛副族元素的基本性质

钛副族元素原子的价电子层结构为 $(n-1)d^2ns^2$ ，所以钛、锆和铪的最稳定氧化态是+4，其次是+3，+2氧化态则比较少见。在个别配位化合物中，钛还可以呈低氧化态0和-1。锆、铪生成低氧化态的趋势比钛小。它们的M(IV)化合物主要以共价键结合。在水溶液中主要以 MO_2^{2+} 形式存在，并且容易水解。由于镧系收缩，铪的离子半径与锆接近，因此它们的化学性质极相似，造成锆和铪分离上的困难。

2、钛及其化合物

(1) 钛

钛是活泼的金属，在高温下能直接与绝大多数非金属元素反应。在室温下，钛不与无机酸反应，但能溶于浓、热的盐酸和硫酸中： $2Ti + 6HCl(浓) = 2TiCl_3 + 3H_2$

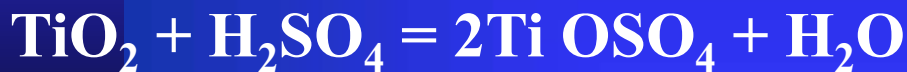
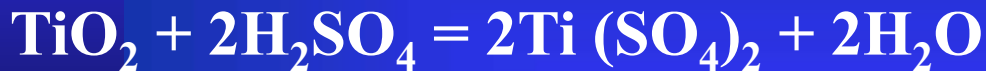


钛易溶于氢氟酸或含有氟离子的酸中：



(2) 二氧化钛

二氧化钛在自然界以金红石为最重要，不溶于水，也不溶于稀酸，但能溶于氢氟酸和热的浓硫酸中：



(3) 四氯化钛

四氯化钛是钛的一种重要卤化物，以它为原料，可以制备一系列钛化合物和金属钛。它在水中或潮湿空气中都极易水解将它暴露在空气中会发烟：



(4) 钛(IV)的配位化合物

钛(IV)能够与许多配合剂形成配合物，如 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 等，其中与 H_2O_2 的配合物较重要。利用这个反应可进行钛的比色分析，加入氨水则生成黄色的过氧钛酸 H_4TiO_6 沉淀，这是定性检出钛的灵敏方法。

(二) 钒副族

1、钒副族元素基本性质

钒副族包括钒、铌、钽三个元素，它们的价电子层结构为 $(n-1)d^3ns^2$ ，5个价电子都可以参加成键，因此最高氧化态为 +5，相当于 d^0 的结构，为钒族元素最稳定的一种氧化态。按 V、Nb、Ta 顺序稳定性依次增强，而低氧化态的稳定性依次减弱。铌钽由于半径相近，性质非常相似。

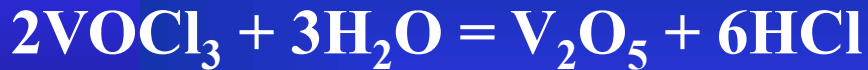
2、钒及其化合物

(1) 钒

金属容易呈钝态，因此在常温下活泼性较低。块状钒在常温下不与空气、水、苛性碱作用，也不与非氧化性的酸作用，但溶于氢氟酸，也溶于强氧化性的酸（如硝酸和王水）中。在高温下，钒与大多数非金属元素反应，并可与熔融苛性碱发生反应。

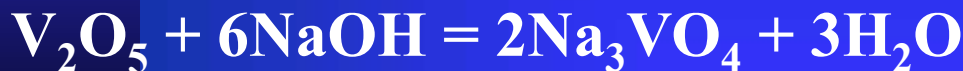
(2) 五氧化二钒

V_2O_5 可通过加热分解偏钒酸铵或三氯化钒的水解而制得:



在工业上用氯化焙烧法处理钒铅矿，提取五氧化二钒。

V_2O_5 比 TiO_2 具有较强的酸性和氧化性，主要显酸性，易溶于碱:



也能溶解在强酸中 ($pH < 1$) 生成 VO^{2+} 离子。 V_2O_5 是氧化剂:



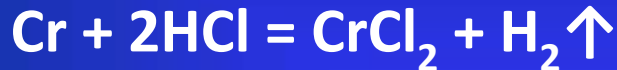
(3) 钒酸盐和多钒酸盐

钒酸盐有偏钒酸盐 MVO_3 、正钒酸盐 M_3VO_4 和多钒酸盐($M_4V_2O_7$ 、 $M_3V_3O_9$)等。只有当溶液中钒的总浓度非常稀(低于 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)且溶液呈强碱性($pH > 13$)时,单体的钒酸根才能在溶液中稳定存在;当 pH 下降,溶液中钒的总浓度小于 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中以酸式钒酸根离子形式存在,如 HVO_4^{2-} 、 $H_2VO_4^-$;当溶液中钒的总浓度大于 $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中存在一系列聚合物(多钒酸盐)如 $V_2O_7^{4-}$ 、 $V_3O_9^{3-}$ 、 $V_4O_{12}^{4-}$ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 等。

2、铬及其化合物

(1) 铬

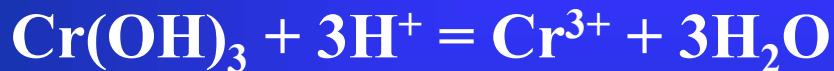
铬比较活泼，能溶于稀HCl、H₂SO₄，起初生成蓝色Cr²⁺溶液，而后为空气所氧化成绿色的Cr³⁺溶液：



铬在冷、浓HNO₃中钝化。

(2) 铬(III)的化合物

向Cr³⁺溶液中逐滴加入2 mol·dm⁻³ NaOH，则生成灰绿色Cr(OH)₃沉淀。Cr(OH)₃具有两性：



(亮绿色)

铬(III)的配合物配位数都是6（少数例外），其单核配合物的空间构型为八面体，Cr³⁺离子提供6个空轨道，形成六个d²sp³杂化轨道。

(2) 铬酸、铬酸盐和重铬酸盐

若向黄色 CrO_4^{2-} 溶液中加入酸，溶液变为橙色 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ；反之，向橙色 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液中加入碱变为 CrO_4^{2-} 黄色液。



H_2CrO_4 是一个较强酸，只存在于水溶液中。

氯化铬酰 CrO_2Cl_2 是血红色液体，遇水易分解：



常见的难溶铬酸盐有 Ag_2CrO_4 （砖红色）、 PbCrO_4 （黄色）、 BaCrO_4 （黄色）和 SrCrO_4 （黄色）等，它们均溶于强酸生成 M^{2+} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是常用的强氧化剂。饱和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液和浓 H_2SO_4 混合液用作实验室的洗液。在碱性溶液中将 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 氧化为 CrO_4^{2-} ，要比在酸性溶液将 Cr^{3+} 氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 容易得多。而将 $\text{Cr}(\text{VI})$ 转化为 $\text{Cr}(\text{III})$ ，则常在酸性溶液中进行。

3、钼和钨的重要化合物

(1) 钼、钨的氧化物

MoO_3 、 WO_3 和 CrO_3 不同，它们不溶于水，仅能溶于氨水和强碱溶液生成相应的含氧酸盐。

(2) 钼、钨的含氧酸及其盐

钼酸、钨酸与铬酸不同，它们是难溶酸，酸性、氧化性都较弱，钼和钨的含氧酸盐只有铵、钠、钾、铷、铯、锂、镁、银和铊(I)的盐溶于水，其余的含氧酸盐都难溶于水。氧化性很弱，在酸性溶液中只能用强还原剂才能将它们还原到+3氧化态。

(四) 锰副族

1、锰副族的基本性质

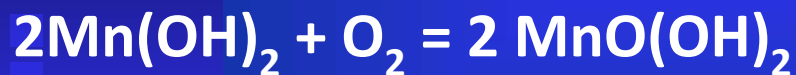
VII B族包括锰、锝和铼三个元素。其中只有锰及其化合物有很大实用价值。从Mn到Re高氧化态趋向稳定。以 Mn^{2+} 为最稳定。

2、锰及其化合物

(1) 锰

锰是活泼金属，在空气中表面生成一层氧化物保护膜。锰在水中，因表面生成氢氧化锰沉淀而阻止反应继续进行。锰和强酸反应生成Mn(II)盐和氢气。但和冷浓 H_2SO_4 反应很慢（钝化）。

(2) 锰(II)的化合物酸性 Mn^{2+} 稳定。碱性Mn(II)极易氧化成Mn(IV)化合物。 $Mn(OH)_2$ 为白色难溶物， $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-14}$ ，极易被空气氧化，水中少量氧气能将其氧化成褐色 $MnO(OH)_2$ 沉淀。



Mn^{2+} 在酸性介质中只有遇强氧化剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 、 $NaBiO_3$ 、 PbO_2 、 H_5IO_6 时才被氧化。



(3) 锰(IV)的化合物

最重要的Mn(IV)化合物是MnO₂，二氧化锰在中性介质中很稳定，在碱性介质中倾向于转化成锰(VI)酸盐；在酸性介质中是一个强氧化剂，倾向于转化成Mn²⁺。



简单的Mn(IV)盐在水溶液中极不稳定，或水解生成水合二氧化锰MnO(OH)₂，或在浓强酸中和水生成氧气和Mn(II)。

(4) 锰(VI)的化合物

最重要的Mn(VI)化合物是锰酸钾K₂MnO₄。在熔融碱中MnO₂被空气氧化生成K₂MnO₄。



在酸性、中性及弱碱性介质中，K₂MnO₄发生歧化反应：



锰酸钾是制备高锰酸钾（KMnO₄）的中间体。



(五) 铁系元素

1、铁系元素基本性质

位于第4周期、第一过渡系列的三个VIII族元素铁、钴、镍，性质很相似，称为铁系元素。它们的原子半径十分相近，最外层都有两个电子，只是次外层的3d电子数不同，所以它们的性质很相似。只有与很强的氧化剂作用时才生成不稳定的+6氧化态的化合物。钴和镍的最高氧化态为+4，在一般条件下，钴和镍的常见氧化态都是+2。钴的+3氧化态在一般化合物中是不稳定的，而镍的+3氧化态则更少见。

2、铁的化合物

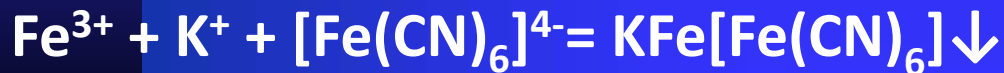
(1) 铁的氧化物和氢氧化物

铁的氧化物颜色不同，FeO、Fe₃O₄为黑色，Fe₂O₃为砖红色。

向Fe²⁺溶液中加入碱生成白色Fe(OH)₂，立即被空气中O₂氧化为棕红色的Fe(OH)₃。Fe(OH)₃显两性，以碱性为主。新制备的Fe(OH)₃能溶于强碱。

(2) 铁盐

Fe(II)盐有两个显著的特性，即还原性和形成较稳定的配离子。Fe(II)化合物中以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （摩尔盐）比较稳定，用以配制Fe(II)溶液。向Fe(II)溶液中缓慢加入过量 CN^- ，生成浅黄色的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ，其钾盐 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是黄色晶体，俗称黄血盐。若向 Fe^{3+} 溶液中加入少量 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 溶液，生成难溶的蓝色沉淀 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，俗称普鲁士蓝。



Fe(III)盐有三个显著性质：氧化性、配合性和水解性。 Fe^{3+} 能氧化Cu为 Cu^{2+} ，用以制印刷电路板。 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 具有特征的血红色。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的钾盐 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 是红色晶体，俗称赤血盐。向 Fe^{2+} 溶液中加入 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，生成蓝色难溶的 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，俗称滕布尔蓝。

$\text{Fe}^{2+} + \text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$ 。经结构分析，滕布尔蓝和普鲁士蓝是同一化合物，它们有多种化学式，本章介绍的 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 只是其中的一种。 Fe(III) 对 F^- 离子的亲和力很强， FeF_3 （无色）的稳定常数较大，在定性和定量分析中用以掩蔽 Fe^{3+} 。

Fe^{3+} 离子在水溶液中有明显的水解作用，在水解过程中，同时发生多种缩合反应。

3、钴、镍及其化合物

(1) 钴、镍

钴和镍在常温下对水和空气都较稳定，它们都溶于稀酸中，与铁不同的是，铁在浓硝酸中发生“钝化”，但钴和镍与浓硝酸发生激烈反应，与稀硝酸反应较慢。钴和镍与强碱不发生作用，故实验室中可以用镍制坩埚熔融碱性物质。

(2) 钴、镍的氧化物和氢氧化物

钴、镍的氧化物颜色各异， CoO 灰绿色， Co_2O_3 黑色； NiO 暗绿色， Ni_2O_3 黑色。

向 Co^{2+} 溶液中加入碱，生成玫瑰红色（或蓝色）的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，放置，逐渐被空气中 O_2 氧化为棕色的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。向 Ni^{2+} 溶液中加入碱生成比较稳定的绿色的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

$\text{Co}(\text{OH})_3$ 为碱性，溶于酸得到 Co^{2+} （因为 Co^{3+} 在酸性介质中是强氧化剂）：



(3) 钴、镍的盐

常见的Co(II)盐是 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，由于所含结晶水的数目不同而呈现多种不同的颜色：

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (粉红)【52.3℃】 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (紫红)【90℃】
 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (蓝紫)【120℃】 CoCl_2 (蓝)

这个性质用以制造变色硅胶，以指示干燥剂吸水情况。Co(II)盐不易被氧化，在水溶液中能稳定存在。而在碱性介质中， $\text{Co}(\text{OH})_2$ 能被空气中 O_2 氧化为棕色的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀。Co(III)是强氧化剂，在水溶液中不稳定，易转化为 Co^{2+} 。Co(III)只存于固态配合物中，如 CoF_3 、 Co_2O_3 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ； $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 。

常见的Ni(II)盐有黄绿色的 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，绿色的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和绿色的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。常见的配离子有 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ 等。 Ni^{2+} 在氨性溶液中同丁二酮肟（镍试剂）作用，生成鲜红色的螯合物沉淀，用以鉴定 Ni^{2+} 。

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/346004031153010130>