



第6章 (17)

过渡元素及其化合物的 结构与性质

d -Block Elements



d -Block 内容提要

§ 1 d区元素概述

§ 2 d区元素的氧化态和离子的颜色

§ 3 d区元素典型单质及化合物



§ 1 d区元素概述

元素周期表

1~18——族序号
I A~VIII A——主族序号
I B~VII B——副族序号
VIII——第VIII族

族 周期	1 I A																	2 II A
1	1 H Hydrogen 1.00794																	2 II A
2	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182															2	
3	11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050															2	
4	19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078															2	
5	37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62															2	
6	55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327															2	
7	87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)															2	

原子序数
元素中文名称
(没有中文名称的元素以元素符号代替)
元素英文名称
相对原子质量
(加括号的为放射性元素的半衰期最长的同位素的质量数)

元素符号 (以红色标记的为人工元素)

电子层排布

放射性标志

非金属元素 (除稀有气体元素)
非金属元素 (稀有气体元素)
碱金属元素
碱土金属元素
主族其它金属元素
副族元素 (过渡金属元素)

注: 112~118号元素尚处于探索之中, 其电子层排布、物态与放射性仅由推断而来。

镧系
镧系

57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)



元素周期表

族 周期	I A 1	II A 2											III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18	电子层 18	0 族 电子数
1	1 H 氢 1s ¹ 1.008																	2 He 氦 1s ² 4.003	K	2
2	3 Li 锂 2s ¹ 6.941	4 Be 铍 2s ² 9.012											5 B 硼 2s ² 2p ¹ 10.81	6 C 碳 2s ² 2p ² 12.01	7 N 氮 2s ² 2p ³ 14.01	8 O 氧 2s ² 2p ⁴ 16.00	9 F 氟 2s ² 2p ⁵ 19.00	10 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 3s ¹ 22.99	12 Mg 镁 3s ² 24.31	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I B 11	II B 12	13 Al 铝 3s ² 3p ¹ 26.98	14 Si 硅 3s ² 3p ² 28.09	15 P 磷 3s ² 3p ³ 30.97	16 S 硫 3s ² 3p ⁴ 32.06	17 Cl 氯 3s ² 3p ⁵ 35.45	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 4s ¹ 39.10	20 Ca 钙 4s ² 40.08	21 Sc 钪 3d ¹ 4s ² 44.96	22 Ti 钛 3d ² 4s ² 47.87	23 V 钒 3d ³ 4s ² 50.94	24 Cr 铬 3d ⁵ 4s ¹ 52.00	25 Mn 锰 3d ⁵ 4s ² 54.94	26 Fe 铁 3d ⁶ 4s ² 55.85	27 Co 钴 3d ⁷ 4s ² 58.93	28 Ni 镍 3d ⁸ 4s ² 58.69	29 Cu 铜 3d ¹⁰ 4s ¹ 63.55	30 Zn 锌 3d ¹⁰ 4s ² 65.41	31 Ga 镓 4s ² 4p ¹ 69.72	32 Ge 锗 4s ² 4p ² 72.64	33 As 砷 4s ² 4p ³ 74.92	34 Se 硒 4s ² 4p ⁴ 78.96	35 Br 溴 4s ² 4p ⁵ 79.90	36 Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 5s ¹ 85.47	38 Sr 锶 5s ² 87.62	39 Y 钇 4d ¹ 5s ² 88.91	40 Zr 锆 4d ² 5s ² 91.22	41 Nb 铌 4d ⁴ 5s ¹ 92.91	42 Mo 钼 4d ⁵ 5s ¹ 95.94	43 Tc 锝 4d ⁵ 5s ² [98]	44 Ru 钌 4d ⁷ 5s ¹ 101.1	45 Rh 铑 4d ⁸ 5s ¹ 102.9	46 Pd 钯 4d ¹⁰ 106.4	47 Ag 银 4d ¹⁰ 5s ¹ 107.9	48 Cd 镉 4d ¹⁰ 5s ² 112.4	49 In 铟 5s ² 5p ¹ 114.8	50 Sn 锡 5s ² 5p ² 118.7	51 Sb 锑 5s ² 5p ³ 121.8	52 Te 碲 5s ² 5p ⁴ 127.6	53 I 碘 5s ² 5p ⁵ 126.9	54 Xe 氙 5s ² 5p ⁶ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 6s ¹ 132.9	56 Ba 钡 6s ² 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 5d ² 6s ² 178.5	73 Ta 钽 5d ³ 6s ² 180.9	74 W 钨 5d ⁴ 6s ² 183.8	75 Re 铼 5d ⁵ 6s ² 186.2	76 Os 锇 5d ⁶ 6s ² 190.2	77 Ir 铱 5d ⁷ 6s ² 192.2	78 Pt 铂 5d ⁹ 6s ¹ 195.1	79 Au 金 5d ¹⁰ 6s ¹ 197.0	80 Hg 汞 5d ¹⁰ 6s ² 200.6	81 Tl 铊 6s ² 6p ¹ 204.4	82 Pb 铅 6s ² 6p ² 207.2	83 Bi 铋 6s ² 6p ³ 209.0	84 Po 钋 6s ² 6p ⁴ [209]	85 At 砹 6s ² 6p ⁵ [210]	86 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ [222]	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 7s ¹ [223]	88 Ra 镭 7s ² [226]	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𬬻* (6d ² 7s ²) [261]	105 Db 𬬺* (6d ³ 7s ²) [262]	106 Sg 𬬻* [266]	107 Bh 𬬾* [264]	108 Hs 𬬽* [277]	109 Mt 𬬼* [268]	110 Ds 𬬻* [281]	111 Rg 𬬺* [272]	112 Uub * [285]								

原子序数 — 92 U — 元素符号，红色指放射性元素
元素名称 — 铀
注*的是人造元素
5f⁶6d¹7s² — 外围电子层排布，括号指可能的电子层排布
238.0 — 相对原子质量（加括号的数值为该放射性元素半衰期最长同位素的质量数）

非金属

金属

过渡元素

镧系	57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.1	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.9	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.2	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² [145]	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.4	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 152.0	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.3	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.9	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.5	67 Ho 铥 4f ¹¹ 6s ² 164.9	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.3	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.9	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.0	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 175.0
锕系	89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² [227]	90 Th 钍 6d ² 7s ² 232.0	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.0	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.0	93 Np 镎 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² [237]	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² [244]	95 Am 镅 5f ⁷ 7s ² [243]	96 Cm 锔 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² [247]	97 Bk 锫 5f ⁹ 7s ² [247]	98 Cf 锿 5f ¹⁰ 7s ² [251]	99 Es 镱 5f ¹¹ 7s ² [252]	100 Fm 镆 5f ¹² 7s ² [257]	101 Md 钔 (5f ¹³ 7s ²) [258]	102 No 镎 (5f ¹⁴ 7s ²) [259]	103 Lr 铹 (5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²) [262]

注：
相对原子质量录自2001年
国际原子量表，并全部取4位有效数字。

人民教育出版社化学室



过渡元素在周期表中的位置如图所示：

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII		IB	IIB	
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
7	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

d 区元素: $(n-1)d^{1 \rightarrow 9}ns^{1 \rightarrow 2}$

f 区元素: $(n-2)f^{0 \rightarrow 14}(n-1)d^{0 \rightarrow 2}ns^2$

ds 区元素: $(n-1)d^{10}ns^{1 \rightarrow 2}$



族 周期	ⅢB 钪分 族	ⅣB 钛分 族	ⅤB 钒分 族	ⅥB 铬分 族	ⅦB 锰分 族	Ⅷ	ⅠB 铜分 族	ⅡB 锌分 族
4 (第一过渡系)	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni 铁系	Cu	Zn
5 (第二过渡系)	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd 轻铂组	Ag	Cd
6 (第三过渡系)	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt 重铂组	Au	Hg
7 (第四过渡系)	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs Mt Ds	Rg	Cn



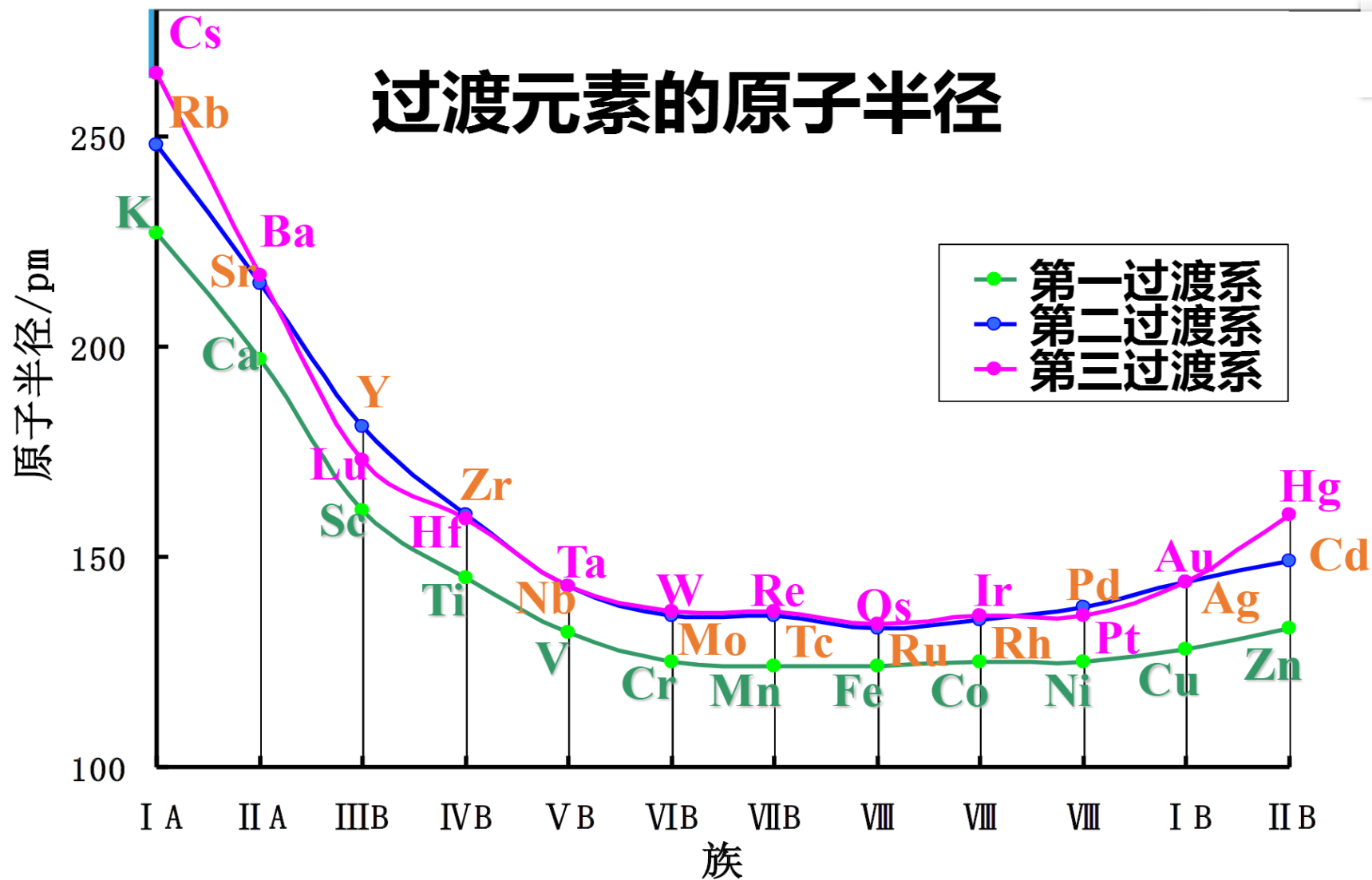
➤ 价层电子构型为 $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$

	四		五		六	
IIIB	Sc	$3d^14s^2$	Y	$4d^15s^2$	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$
IVB	Ti	$3d^24s^2$	Zr	$4d^25s^2$	Hf	$4f^{14}5d^26s^2$
VB	V	$3d^34s^2$	Nb	$4d^45s^1$	Ta	$4f^{14}5d^36s^2$
VIB	Cr	$3d^54s^1$	Mo	$4d^55s^1$	W	$4f^{14}5d^46s^2$
VII B	Mn	$3d^54s^2$	Tc	$4d^55s^2$	Re	$4f^{14}5d^56s^2$
VIII	Fe	$3d^64s^2$	Ru	$4d^75s^1$	Os	$4f^{14}5d^66s^2$
	Co	$3d^74s^2$	Rh	$4d^85s^1$	Ir	$4f^{14}5d^76s^2$
	Ni	$3d^84s^2$	Pd	$4d^{10}$	Pt	$4f^{14}5d^96s^1$
IB	Cu	$3d^{10}4s^1$	Ag	$4d^{10}5s^1$	Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
IIB	Zn	$3d^{10}4s^2$	Cd	$4d^{10}5s^2$	Hg	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
	$(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$					



核电荷增加 电子填充在次外层

轨道上 最外层只有1~2个电子



1、过渡元素
原子半径一般
比较小

2. 同一周期元素
从左到右原子半
径缓慢减小，到
铜族前后又稍增
大

3. 同族元素从上
往下原子半径增大
但五、六周期(除
ⅢB外)由于镧系
收缩使其同族元素
原子半径十分接近
导致其元素性质相
似



d区元素原子的价电子层构型

$(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$

(Pd为 $5s^0$)

d区元素的原子半径

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



- 多呈银白色、灰白色，有金属光泽
- 除Sc、Ti为轻金属外，其它均为重金属

金属	Li	Sc	Ti	其它	Os	Ir	Pt
密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.535	3.0	4.5	>5	22.48	22.42	21.45
	最小				最大		

•密度最大的单质： 钨(Os)



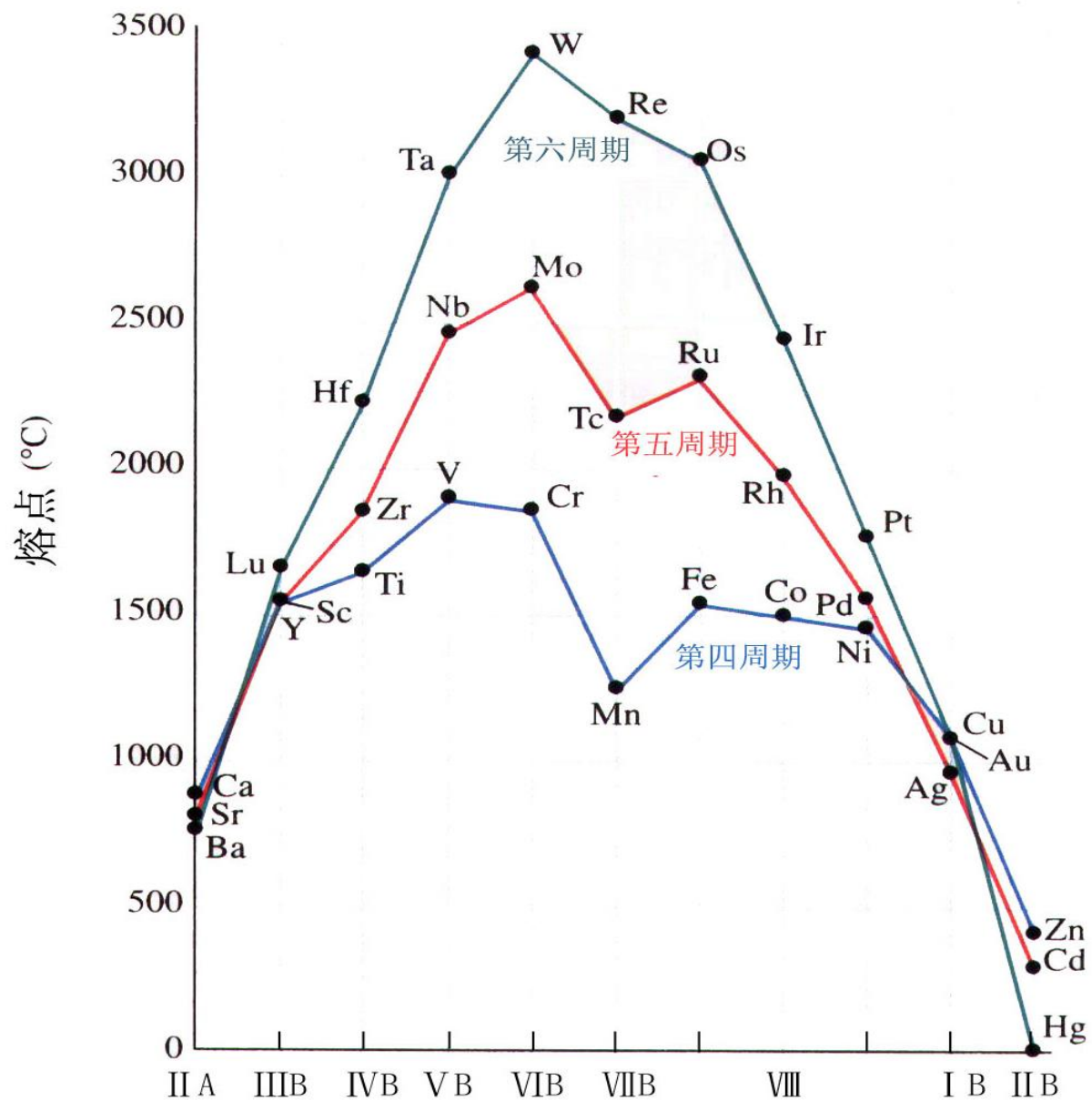
➤ 除ⅡB外，多数金属熔点、沸点高，硬度大

	硬度 (金刚石 = 10)		熔点 / °C		沸点 / °C	
最大(高)	Cr	9	W	3410	W	5660
最小(低)	Cs	0.2	Cs	22.8		

原因: 1、过渡元素的原子半径较小，堆积紧密。
2、部分未成对的(n-1)d电子参与成键，因而金属原子间有部分共价键成分。

- 熔点最高的单质：钨(W)
- 硬度最大的金属：铬(Cr)

•导电性，导热性，延展性好



熔点变化示意图



族	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^n$	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
主要氧化数	+2	+3 +4	+3 +4 +5	+2	+2 +3 +4 +6 +7	+2 +3	+2 +3	+2 +3	+1 +2	+2
	+3			+3						

■ 稳定氧化数

■ 不稳定氧化数

具有多种氧化数



族	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
第一过渡系	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
主要 氧化数	+3	+3 +4	+4 +5	+3 +6	+2 +4 +6 +7	+2 +3	+2	+2	+1 +2	+2
第二过渡系	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
主要氧化数	+3	+4	+5	+6	+7	+4	+3	+2	+1	+2
第三过渡系	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
主要氧化数	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+3 +4	+2 +4	+1 +3	+1 +2

从上往下, 高氧化数化合物稳定性增加



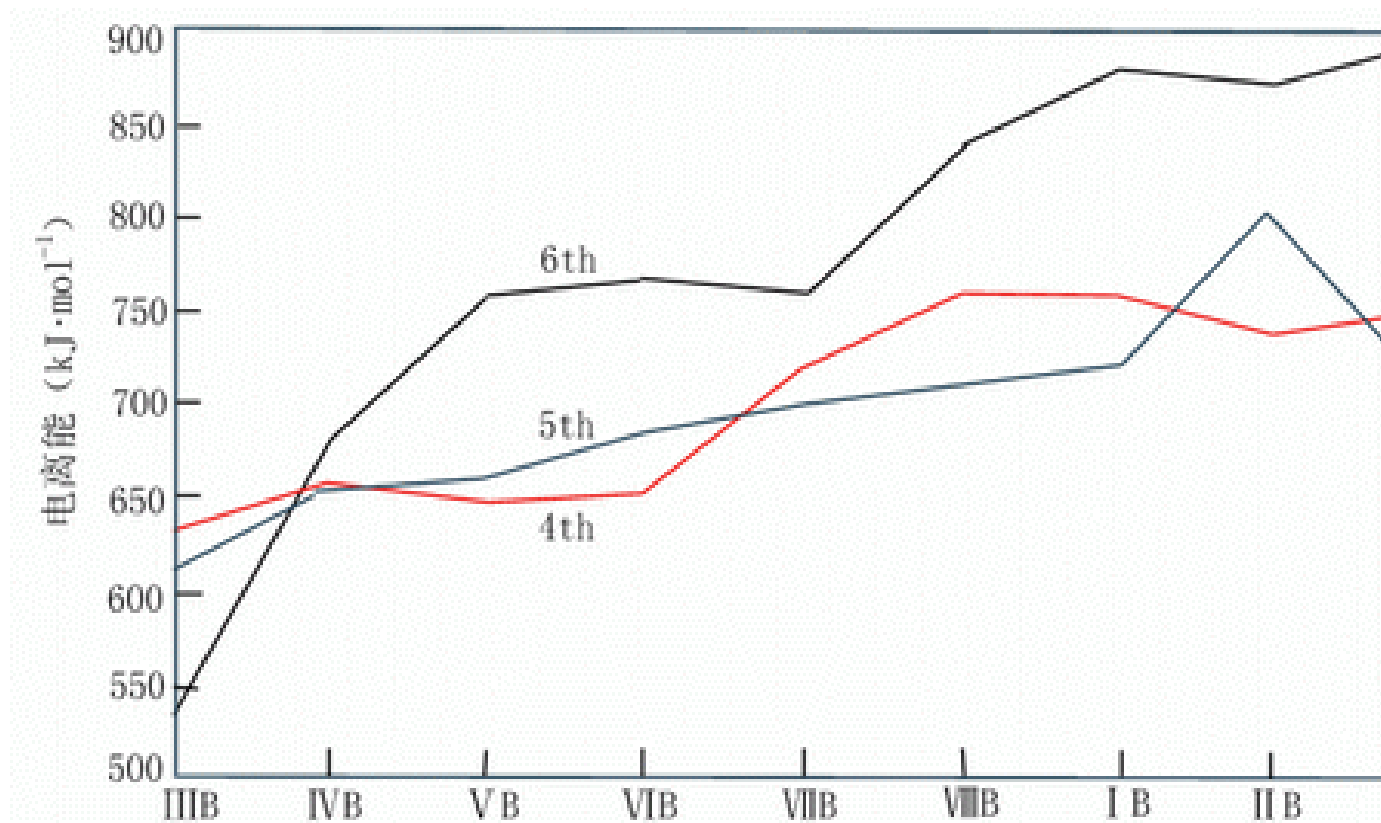
多数过渡元素或离子具有顺磁性

多数过渡元素的原子或离子有未成对电子，故具有顺磁性

离子	VO^{2+}	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
	未成对d电子越多， μ 越大							
磁矩(μ)/B.M.	1.73	2.83	3.83	5.92	4.90	3.87	2.83	1.73



d区元素的第一电离能



总趋势：同周期 左→右由小→大,幅度不大。

同副族 不规律。



d区元素的化学性质

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn
$E^{\ominus}(\text{M}^{2+}/\text{M})$ V	---	-1.63	-1.2 (估算值)	-0.90	-1.18
可溶该 金属的 酸	各种酸	热 HCl HF	HNO ₃ , HF 浓 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等
元素	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E^{\ominus}(\text{M}^{2+}/\text{M})$ V	-0.409	-0.282	-0.236	+0.339	-0.762
可溶该 金属的 酸	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	缓慢溶解 在 HCl 等 酸中	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等	HNO ₃ , 浓 热 H ₂ SO ₄	稀 HCl H ₂ SO ₄ 等



1. 第一过渡系的单质比第二过渡系的单质活泼。

例：第一过渡系除Cu外均能与稀酸作用，
第二、三过渡系仅能溶于王水、
氢氟酸，而Ru,Rh,Os,Ir不溶于王水。

2. 与活泼非金属(卤素和氧)直接形成化合物。

3. 与氢形成金属型氢化物。

如： VH_{18} ， $\text{TaH}_{0.76}$ ， $\text{LaNiH}_{5.7}$ 。

4. 与硼、碳、氮形成间充型化合物。

$$E^{\ominus}(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.2363\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0.92\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = +1.2\text{V}(\text{估计值})$$

$$E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402\text{V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = +0.852\text{V}$$

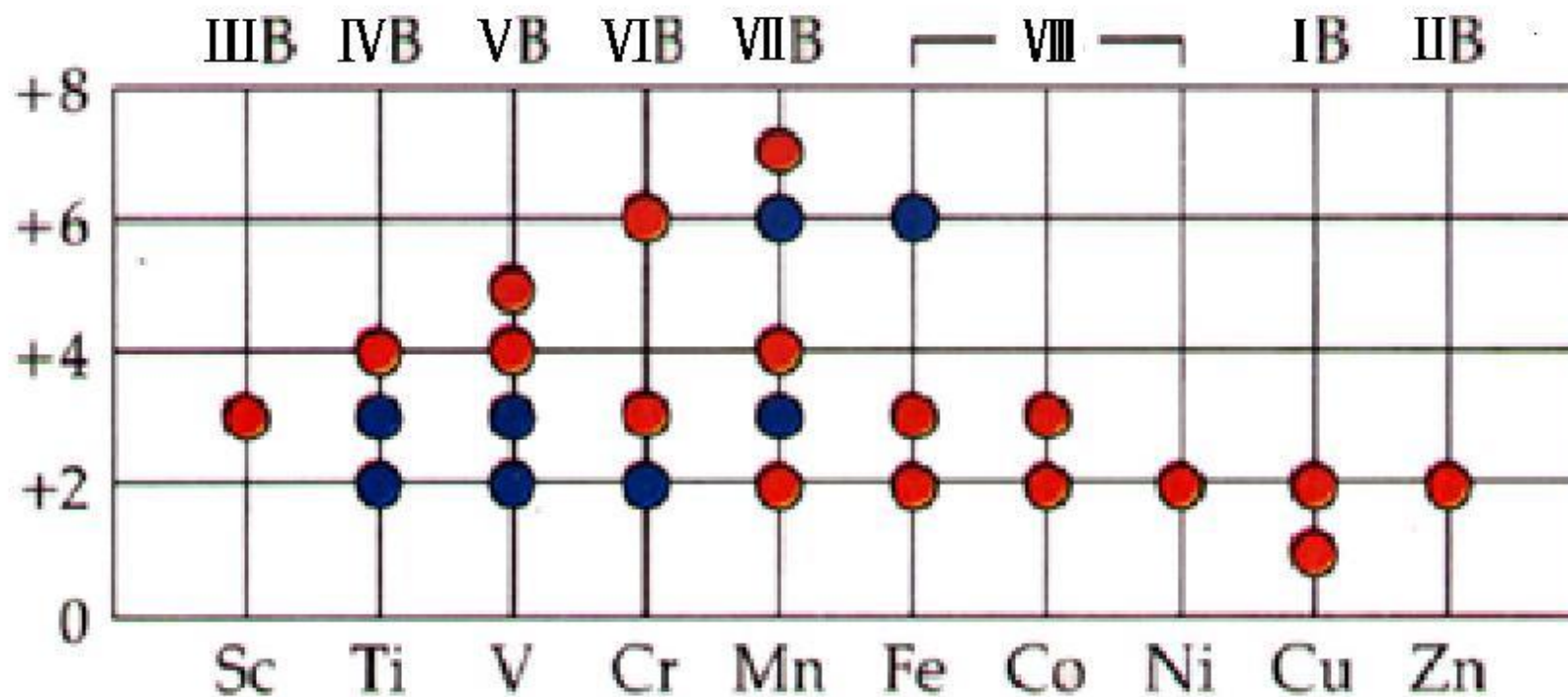
从上到下活泼性降低



§ 2 d区元素的氧化态与离子颜色

多种氧化态

注：红色为常见的氧化态。



例如：Mn的氧化态呈连续状，

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}(+1)$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{NaMn}(\text{CO})_5(-1)$ 。



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

水合离子呈现多种颜色



蓝紫色



Cr^{3+}

浅粉色



Mn^{2+}

淡绿色



Fe^{2+}

黄色



Fe^{3+}

粉红色



Co^{2+}

绿色



Ni^{2+}

蓝色



Cu^{2+}

无色



Zn^{2+}

常见水合离子的颜色



过渡元素形成的配离子大多有颜色

元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M^{2+} 中d电子数	-	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$[M(H_2O)_6]^{2+}$ 颜色	-	褐	紫	天蓝	浅红	浅绿	粉红	绿	浅蓝	无
元 素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M^{3+} 中d电子数	0	1	2	3	4	5				
$[M(H_2O)_6]^{3+}$ 颜色	无	紫	绿	蓝紫	红	浅紫				

 d^0 、 d^{10} 构型的离子无色



同一过渡元素与相同的配体形成配合物时，中心离子电荷越多， Δ_o 越大

如 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 Δ_o

过渡金属离子	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
M^{2+} 的 d 电子数	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
$\Delta_o/(\text{kJ mol}^{-1})$	-	151	166	93	124	111	102	151
过渡金属离子	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{3+}	Cu^{3+}
M^{3+} 的 d 电子数	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸
$\Delta_o/(\text{kJ mol}^{-1})$	243	211	208	251	164	-	-	-



§ 4 d区元素单质及典型化合物（配合物）

第一过渡系

第二过渡系

第三过渡系

Sc 161	Ti 145	V 132	Cr 125	Mn 124	Fe 124	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 133
Y 181	Zr 160	Nb 143	Mo 136	Tc 136	Ru 133	Rh 135	Pd 138	Ag 144	Cd 149
Lu 173	Hf 159	Ta 143	W 137	Re 137	Os 134	Ir 136	Pt 136	Au 144	Hg 160



1. Ti 族元素与化合物

d区	IVB	Ti	Zr	Hf	Rf
		钛	锆	铪	铼

稀有金属

Rf 为人工合成放射性元素

金属Ti密度小，强度高，抗酸碱腐蚀，有记忆性和生物相容性，是继铁、铝之后的“第三金属”



3D打印的金属钛自行车车架

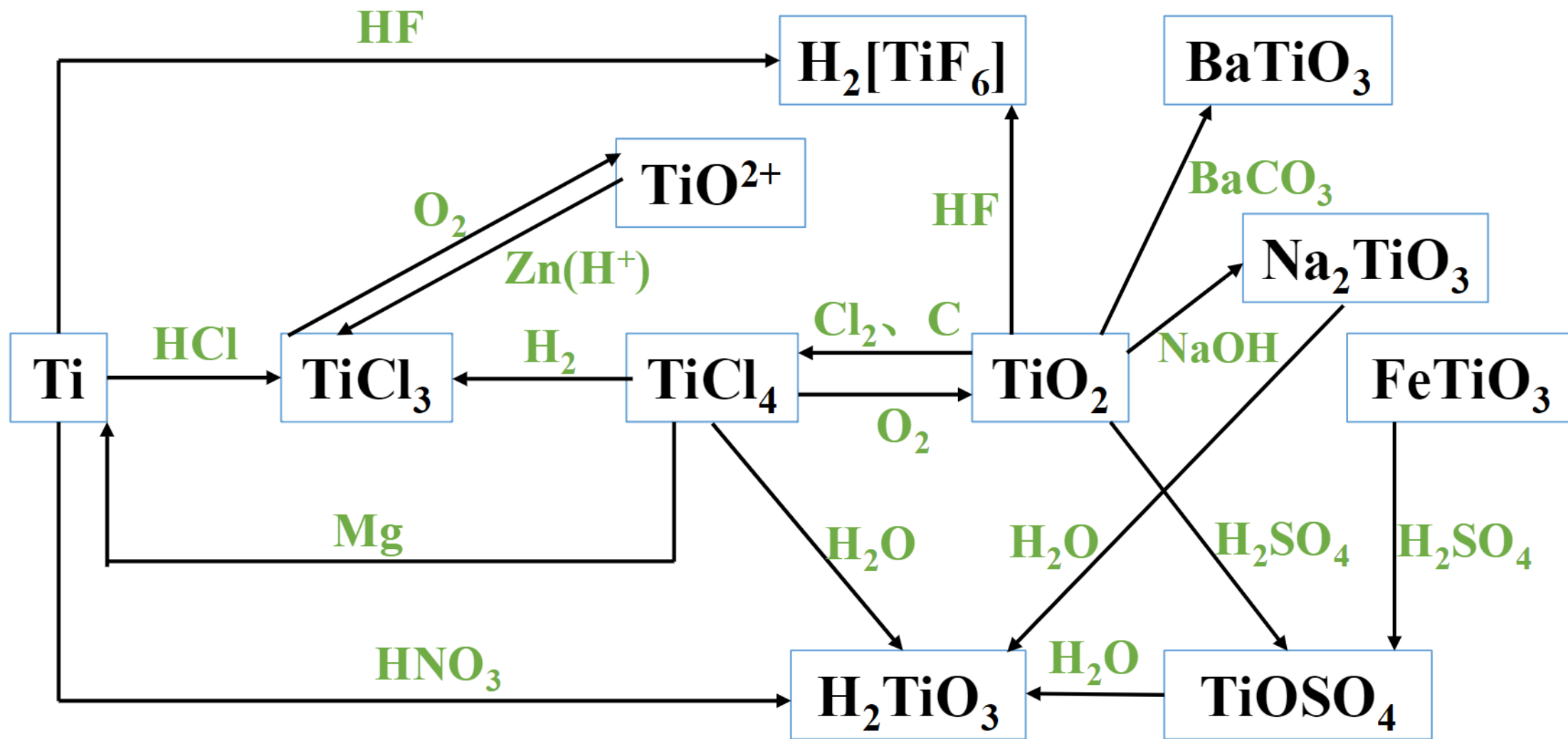


3D打印的金属钛手术植入物

于1789年被发现，到1910年才制得纯钛，其含量比较丰富，列第十位。含量比Ni、Cu、Zn、Pb、Sn、Hg等常见元素还多。因为它难提炼，应用晚，故称为稀有元素



与Ti 有关的化学反应





2. V 族元素与化合物

分散稀有元素

d区	VB	V	Nb	Ta	Db
		钒	铌	钽	𨭎

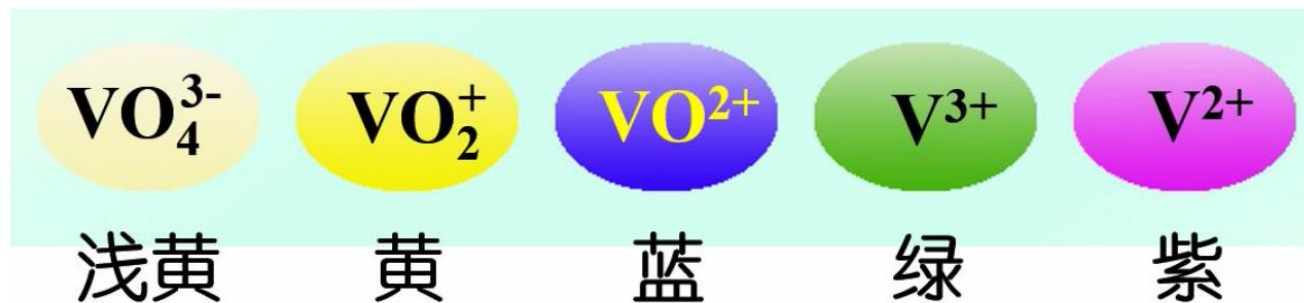
Db为人工合成放射性元素



钒的重要氧化物



钒酸根及钒离子





3. 铬族元素与化合物

铬分族(VIB): Cr, Mo, W, Sg (𨝖, 放射性元素)

价层电子构型: $(n-1)d^{4-5}ns^{1-2}$

灰白色金属, 熔沸点高, 硬度大。表面易形成氧化膜。

室温时纯铬溶于稀HCl, H₂SO₄, 在浓HNO₃中钝化。高温下与活泼的非金属及C, B, N反应。



铬的化合物

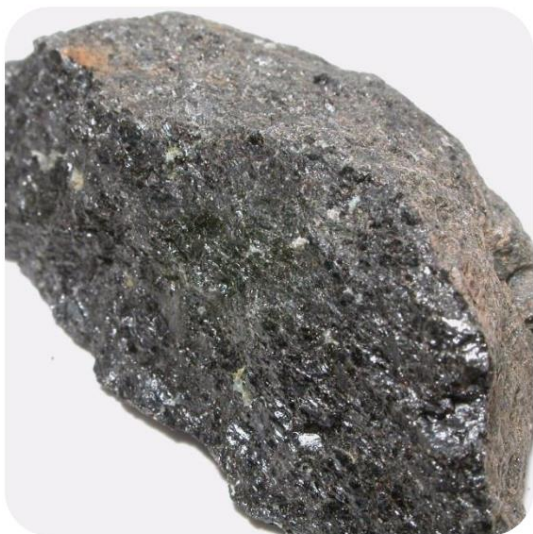
Cr: Chromium 来自于希腊文Chroma (颜色)← CrO_3 (铬酐)← Cr_2O_3 (铬绿)

	颜色	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	受热时的变化
CrO_3 (铬酐)	暗红色	198	250°C 分解为 Cr_2O_3 与 O_2
K_2CrO_4	黄色	975	熔融不分解
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (红矾)	橙红色	398	熔融不分解
Cr_2O_3 (铬绿)	绿色	2330	不分解
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	紫色	83	失去结晶水
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	暗紫色	89	失去结晶水



自然界中主要含铬矿物

- 铬铁矿 FeCr_2O_4

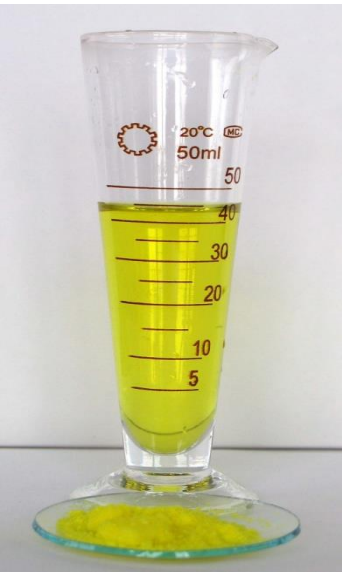
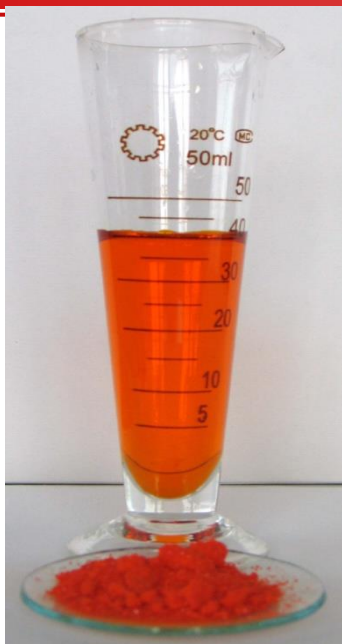


- 铬铅矿 PbCrO_4



- 铬赭石矿 Cr_2O_3

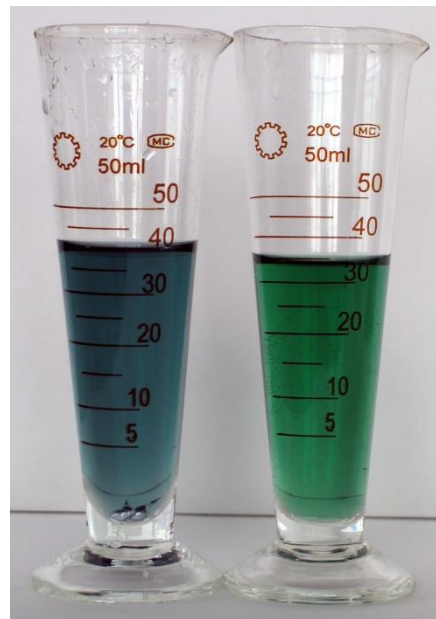




水溶液中铬的各种离子

	颜色	存在的pH
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	橙红	<2
CrO_4^{2-}	黄	>6
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	紫	酸性
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	亮绿	强碱
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	蓝	酸性

$\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$

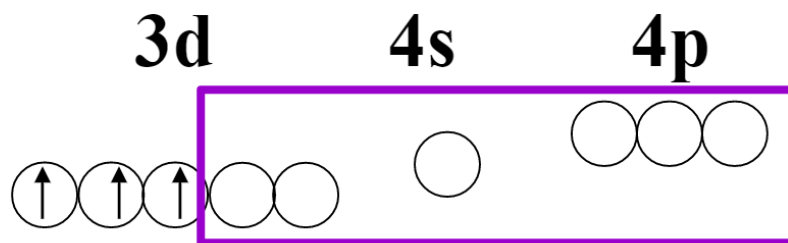


$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$



Cr(III)的配位性

配位数为6

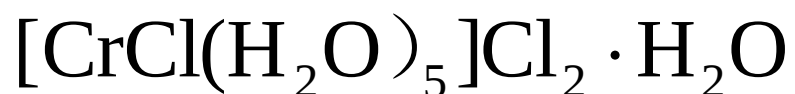


d²sp³杂化

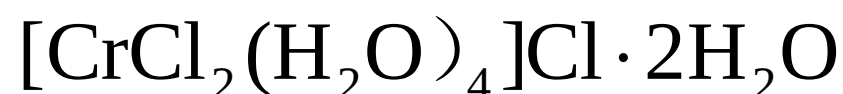
如：水合异构体



紫色



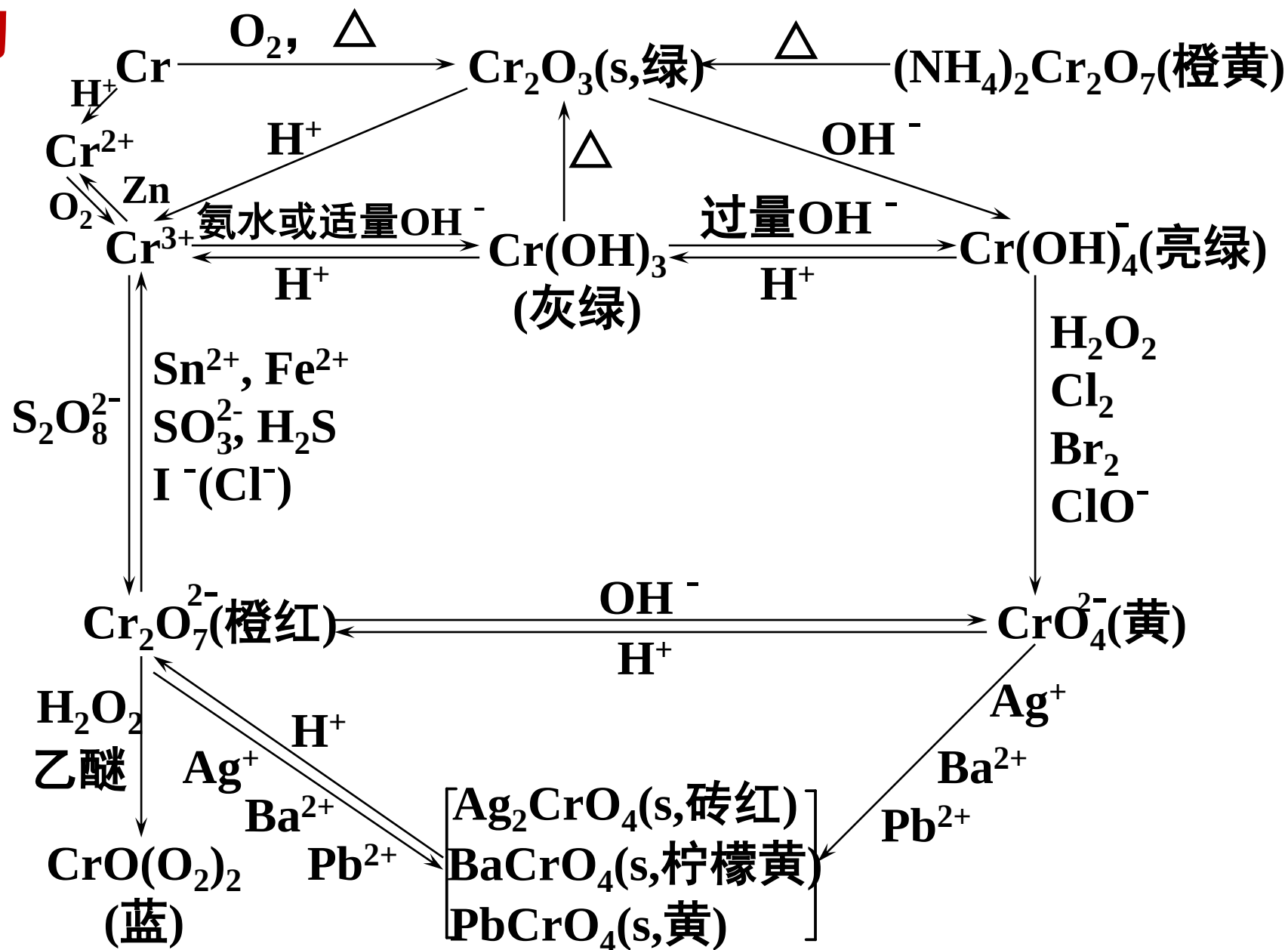
蓝绿色



绿色



与Cr有关的 化学反应





4. 锰族元素与化合物

锰分族(VIIB): Mn Tc Re Bh (铍)

价电子构型: $(n-1)d^5ns^2$

Mn的价电子构型: $3d^54s^2$

Mn的氧化值呈连续状: 从-2 ~ +7

常见氧化值: +7, +6, +4和+2

常见化合物: KMnO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2 , MnSO_4 和 MnCl_2

除 MnO_2 外, 余者均易溶于水

d区	VIIB	Mn	Tc	Re	Bh
	族	锰	锝	铼	铍

放射性元素



水溶液中锰的各种离子及其性质

	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
氧化值	+7	+6	+3	+2
颜色	紫红色	暗绿色	红色	淡粉色
d电子数	d^0	d^1	d^4	d^5
存在于溶液中的条件	中性	$\text{pH} > 13.5$	易歧化	酸性



锰的主要氧化物及其水合物

氧化数升高

酸性增强

碱性减弱



主要氧化数	氧化物及其水合物	颜色	酸碱性
+7	$\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{液})$ HMnO_4	绿 紫红	强酸性
+6	H_2MnO_4	绿	酸性
+4	MnO_2 $\text{MnO}(\text{OH})_2$	黑 棕黑	两性
+3	Mn_2O_3 $\text{Mn}(\text{OH})_3$	棕 棕	弱碱性
+2	MnO $\text{Mn}(\text{OH})_2$	绿 白	碱性

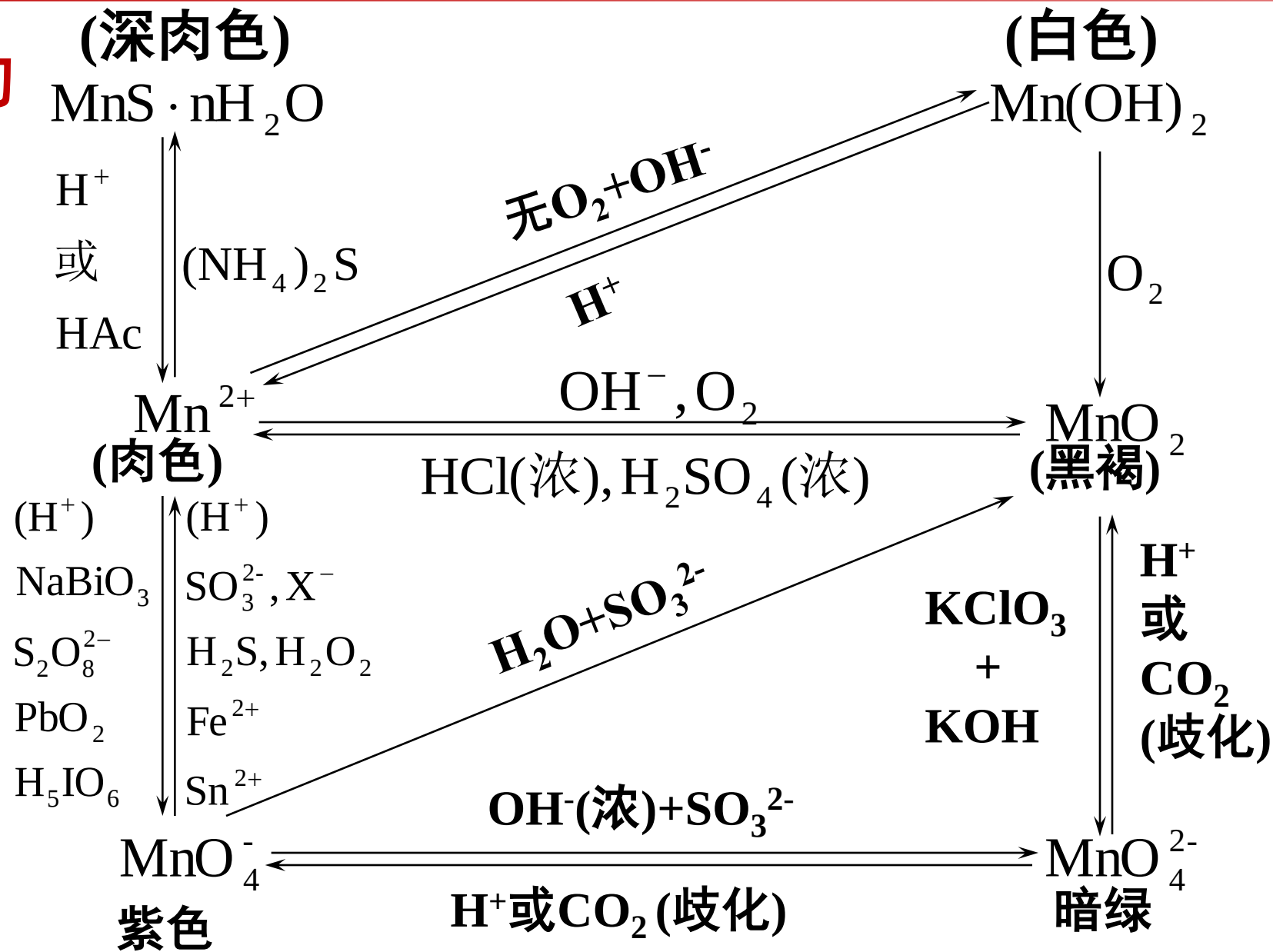


锰的重要化合物性质表

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	---	5.08	2.09	2.01
熔点/℃ 受热时的变化	200℃以上分解为 K ₂ MnO ₄ , MnO ₂ , O ₂	640℃~680℃分解为 Mn ₃ O ₄ 、O ₂ 和 K ₂ O	530℃分解为 Mn ₃ O ₄ 和 O ₂	54℃时溶于结晶水中,无水 MnSO ₄ 为白色,灼烧变为 Mn ₃ O ₄	87.5℃, 200℃~230℃部分分解出 HCl, 无水 MnCl ₂ 红色片状, 熔点为 650℃
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℃)	143



与Mn有关的 化学反应





5. 铁、钴、镍

VIII族	Fe	Co	Ni	铁系	
	Ru	Rh	Pd	} 铂系	轻铂系
	Os	Ir	Pt		重铂系

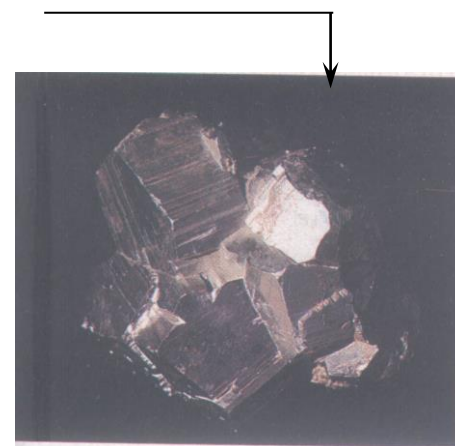
铁系元素的相关矿物：

•赤铁矿： Fe_2O_3 ；磁铁矿： Fe_3O_4 ；

•菱铁矿： FeCO_3 ；黄铁矿： FeS_2 ；

•辉钴矿： CoAsS ；

•镍黄铁矿： $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$ ；





铁、钴、镍的化合物

	价电子 构型	常见 氧化值	最高氧化值 及其化合物
Fe	$3d^6 4s^2$	+2,+3	+6(+8) $\text{Na}_2\text{FeO}_4(\text{FeO}_4)$
Co	$3d^7 4s^2$	+2,+3	+5 K_3CoO_4
Ni	$3d^8 4s^2$	+2,+3	+4 K_2NiF_6

除Fe以外，最高氧化值都没有达到3d和4s电子数的总和。



氧化物

还原性递增

+2	FeO	CoO	NiO
	黑色	灰绿色	暗绿色
+3	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃
	砖红色	黑色	黑色

氧化性递增，稳定性递减

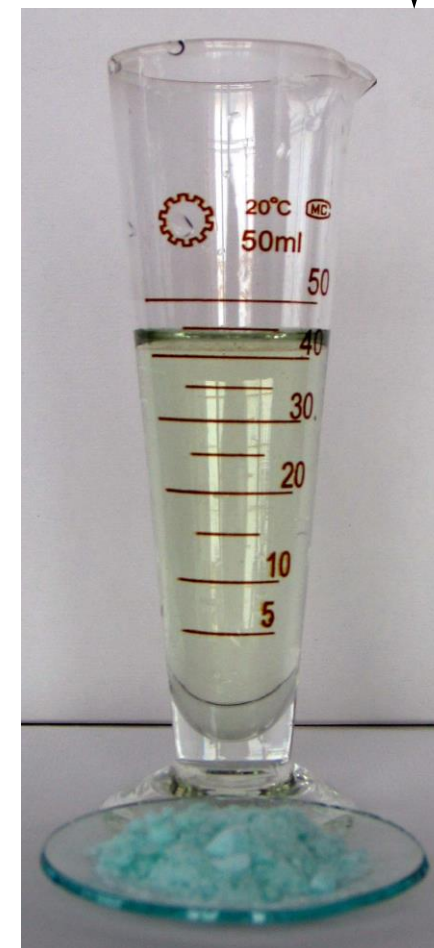
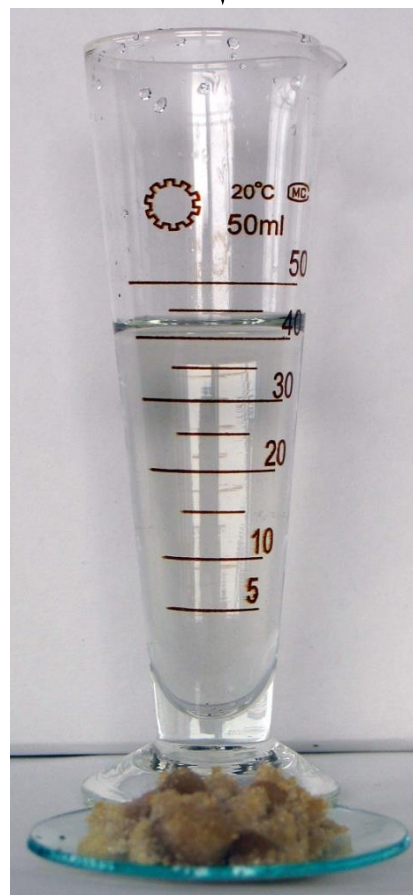
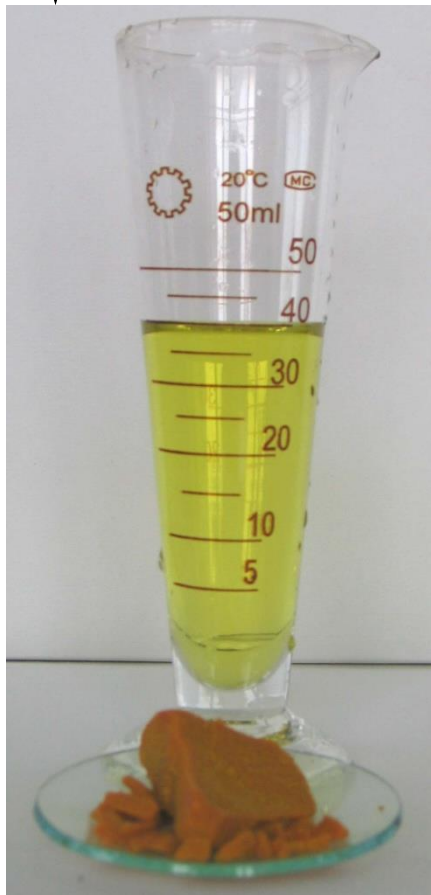
均为碱性氧化物, 难溶于水和碱, 溶于强酸



铁、钴、镍的盐

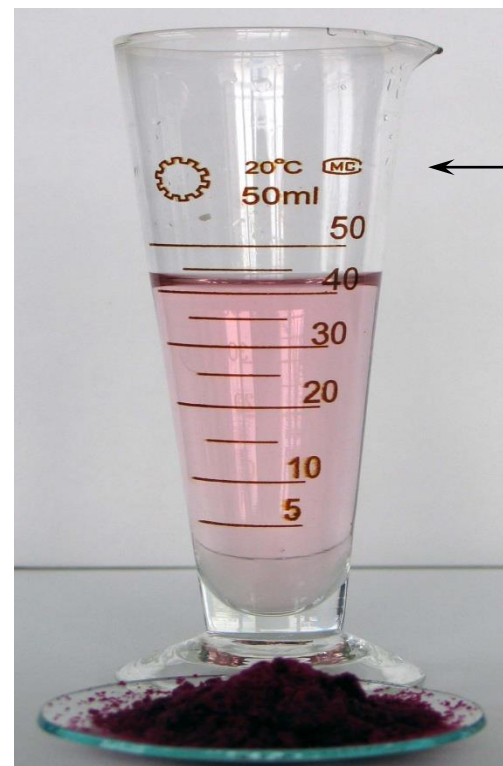
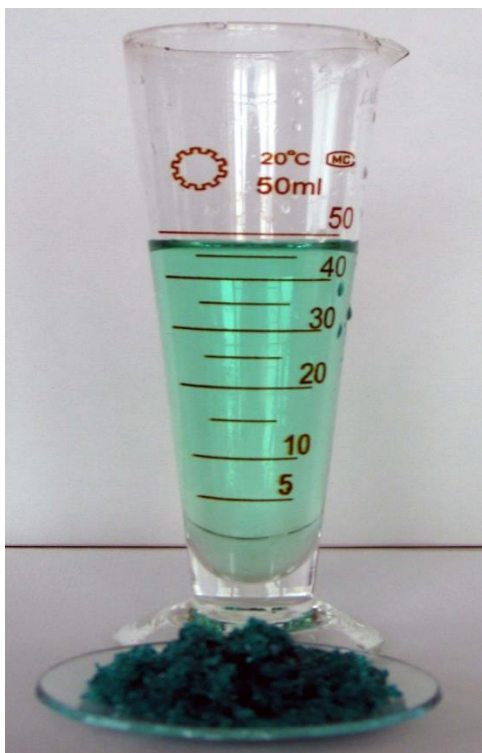
FeCl_3 黑褐色, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色,

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 淡蓝色, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡绿,



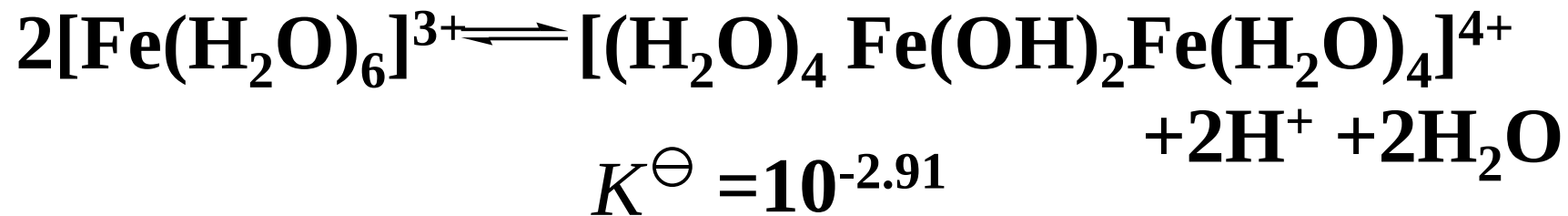


$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohr盐) 淡绿色,
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡紫色, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉红色,
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 草绿色, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 暗绿色。
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 青绿色。

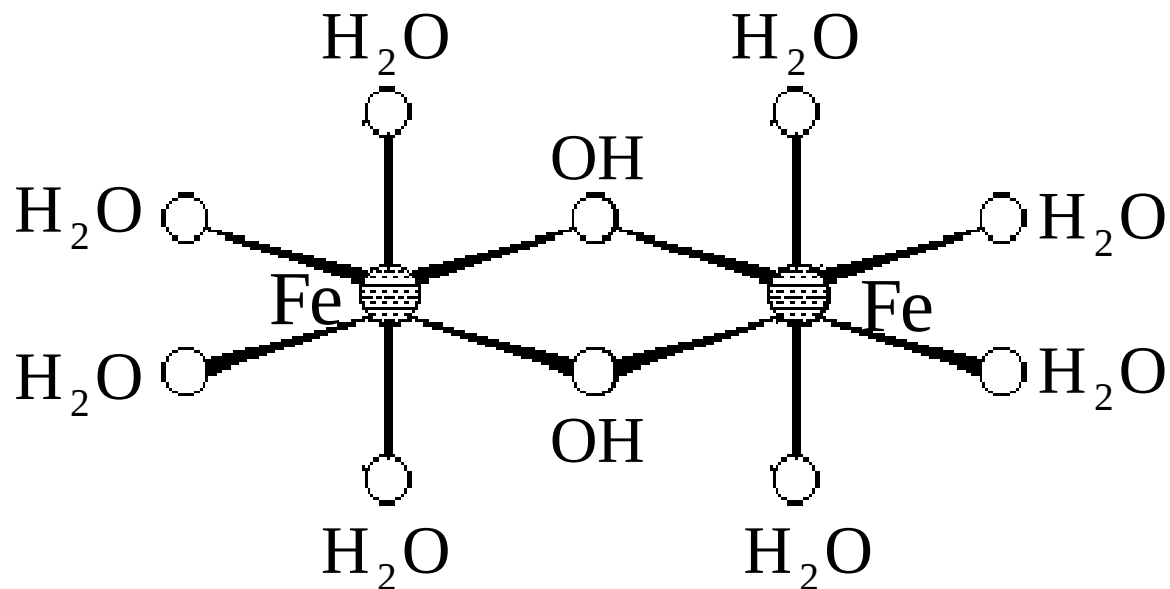




水合铁离子双聚体



结构:

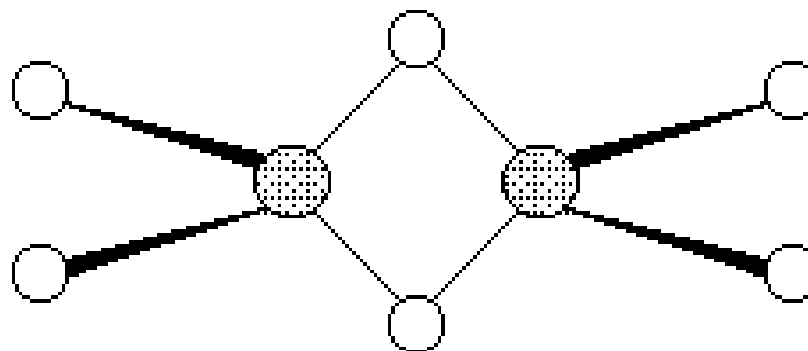


Fe^{3+} 水解最终产物: $\text{Fe}(\text{OH})_3$

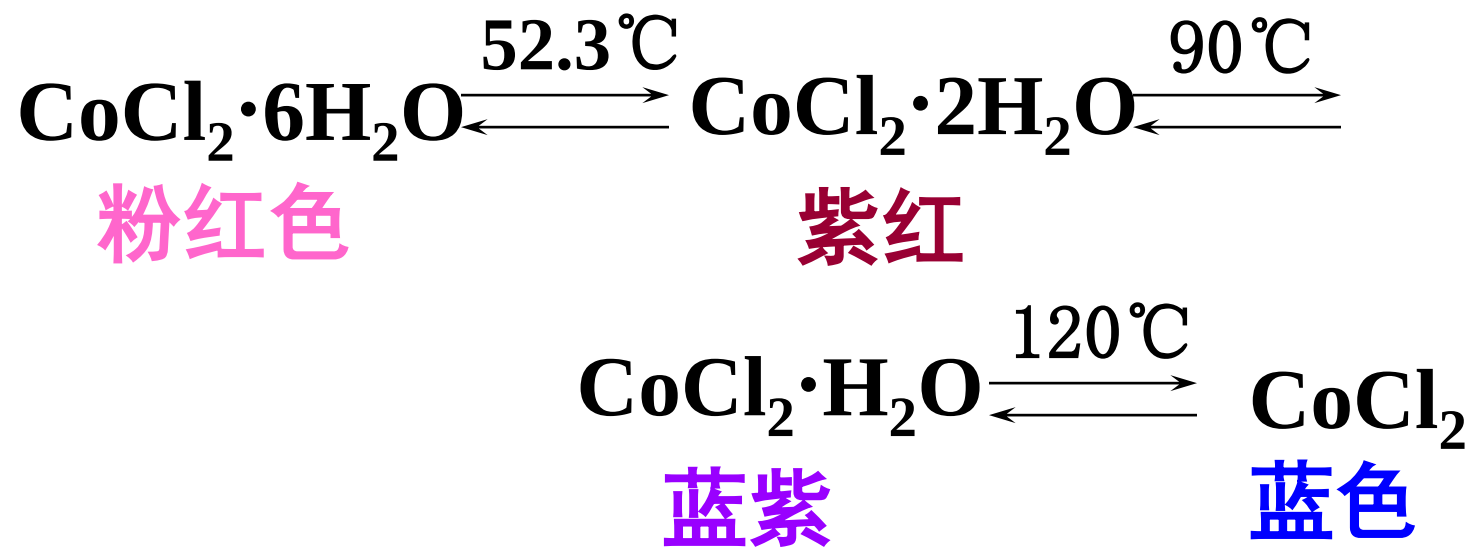


FeCl₃有明显的共价性，易潮解

蒸汽中形成双聚分子



CoCl₂·6H₂O变色硅胶





铁、钴、镍的配合物

铁的配合物

高自旋: $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

低自旋: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$

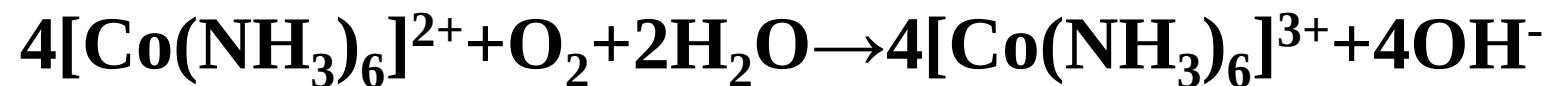
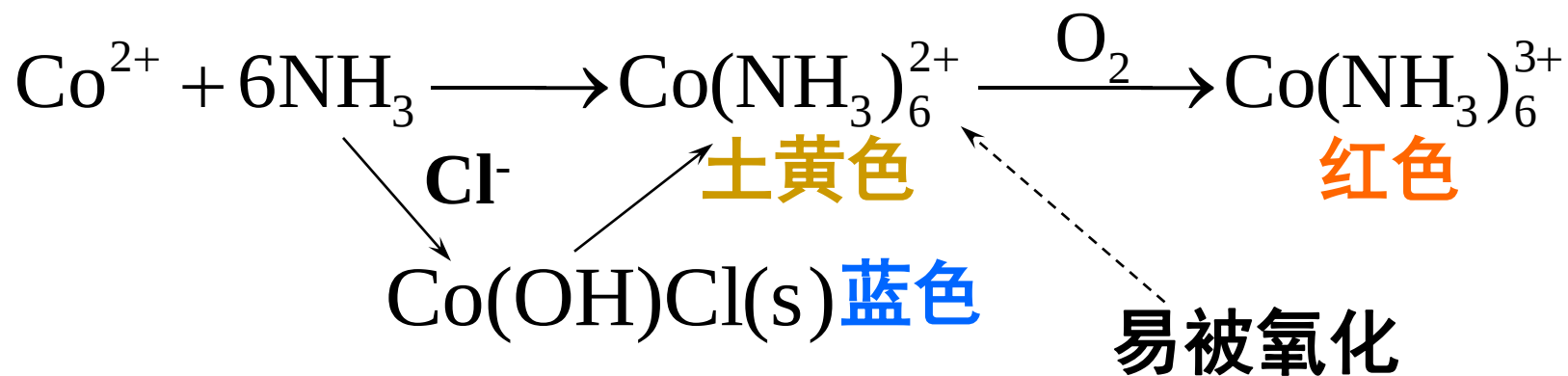
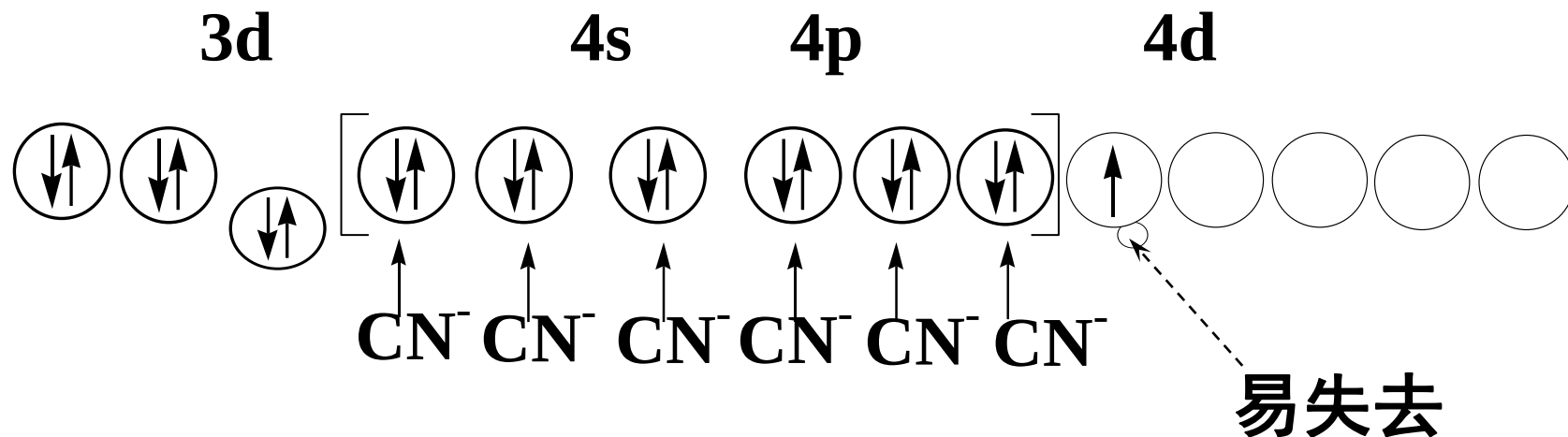
Fe(III) 的配合物比Fe(II)的配合物稳定

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\lg K_f^\ominus$	45.623	52.613



Co(II)的配合物

具有强还原性





Co(II)的配合物在水溶液中稳定性较差



四异硫氰合钴(II)配离子

鉴定 Co^{2+} 的反应

实验中用固体KSCN或 NH_4SCN

Co(III)的配合物大

多是低自旋

($[\text{CoF}_6]^{3-}$ 除外)

例如：



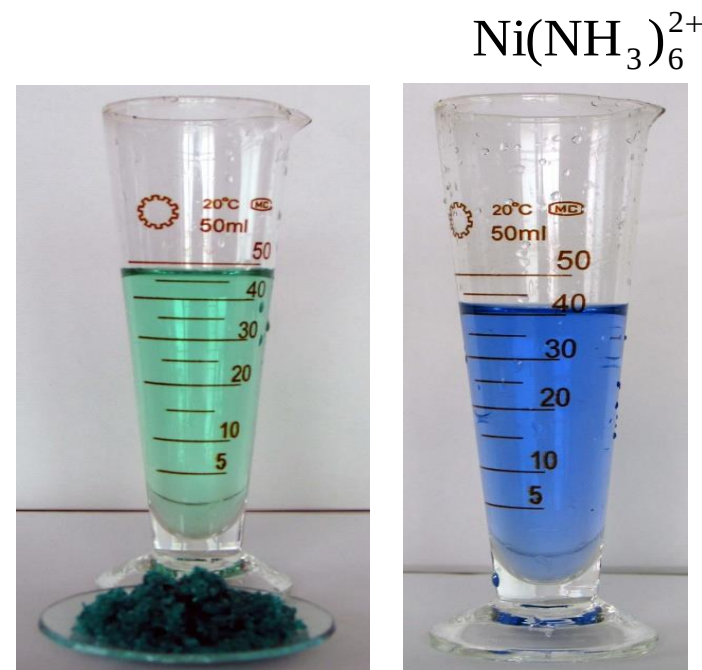
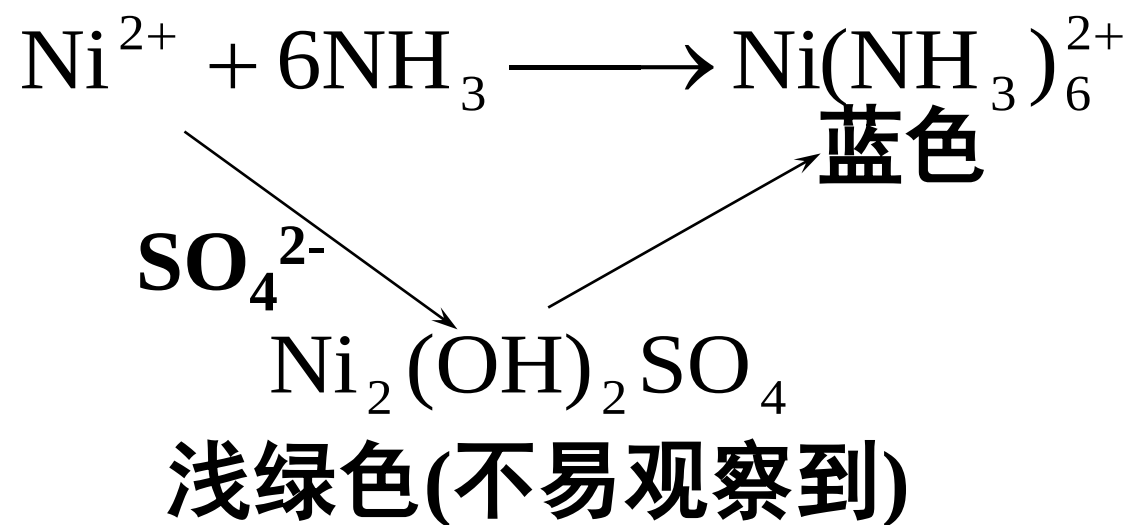
溶液或固态十分稳定



镍的配合物

八面体构型配合物，例如： $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 采用 sp^3d^2 杂化轨道成键。

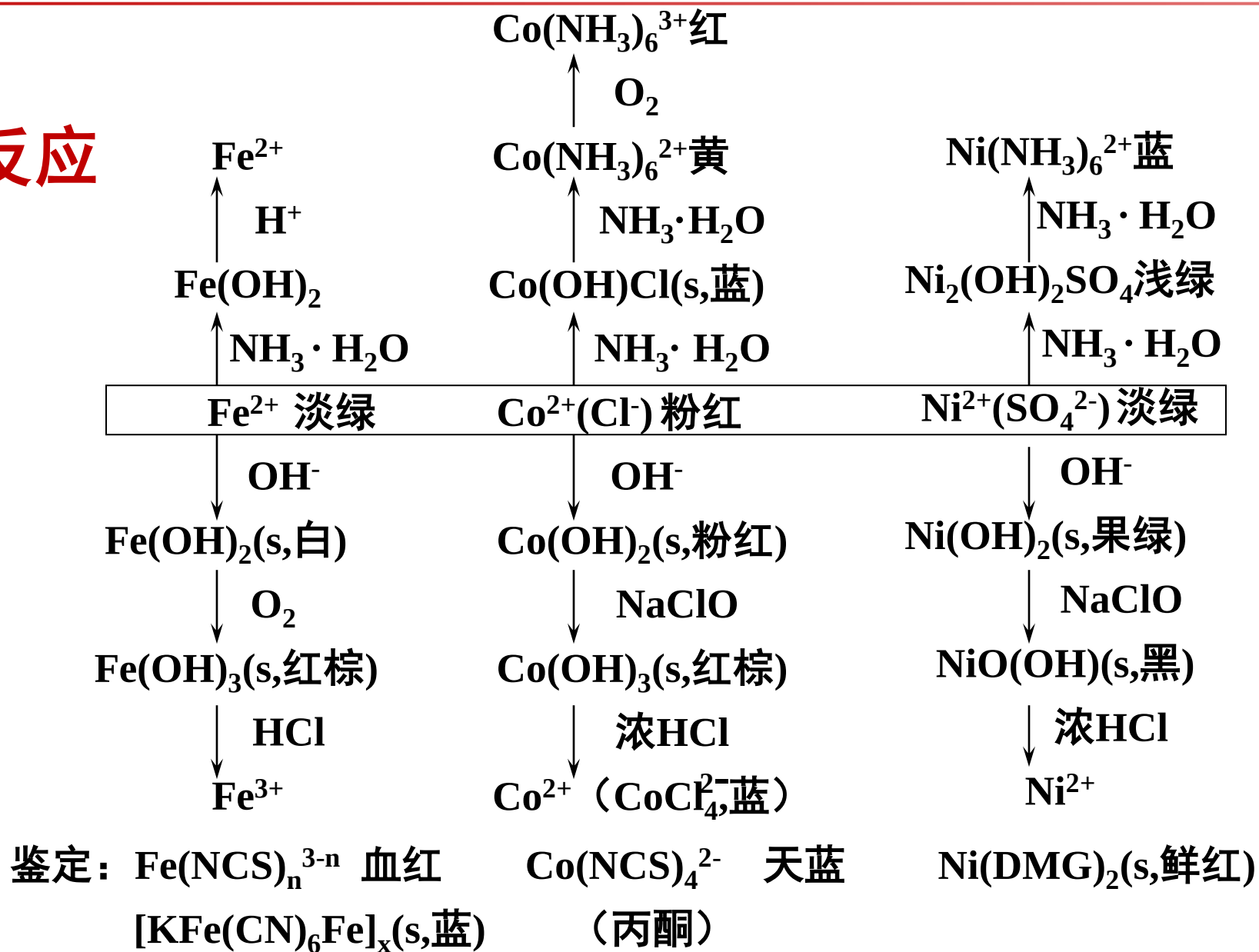
平面正方形配合物，例如： $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，采用 dsp^2 杂化轨道成键。



水合硝酸镍及其溶液



与Fe Co Ni 有关的化学反应





6. 铜族

铜族元素(ⅠB): Cu, Ag, Au

价电子构型: $(n-1)d^{10}ns^1$

铜族元素除以单质形式存在外, 还以矿物形式存在。

如:

Cu: 辉铜矿 (Cu_2S)

孔雀石 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)

Ag: 辉银矿 (Ag_2S)

Au: 碲金矿 (AuTe_2)

活泼性: $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$



铜的化合物

Cu(I)的化合物呈白色或无色， Cu^+ 价电子构型为 d^{10} ，不发生d-d跃迁。

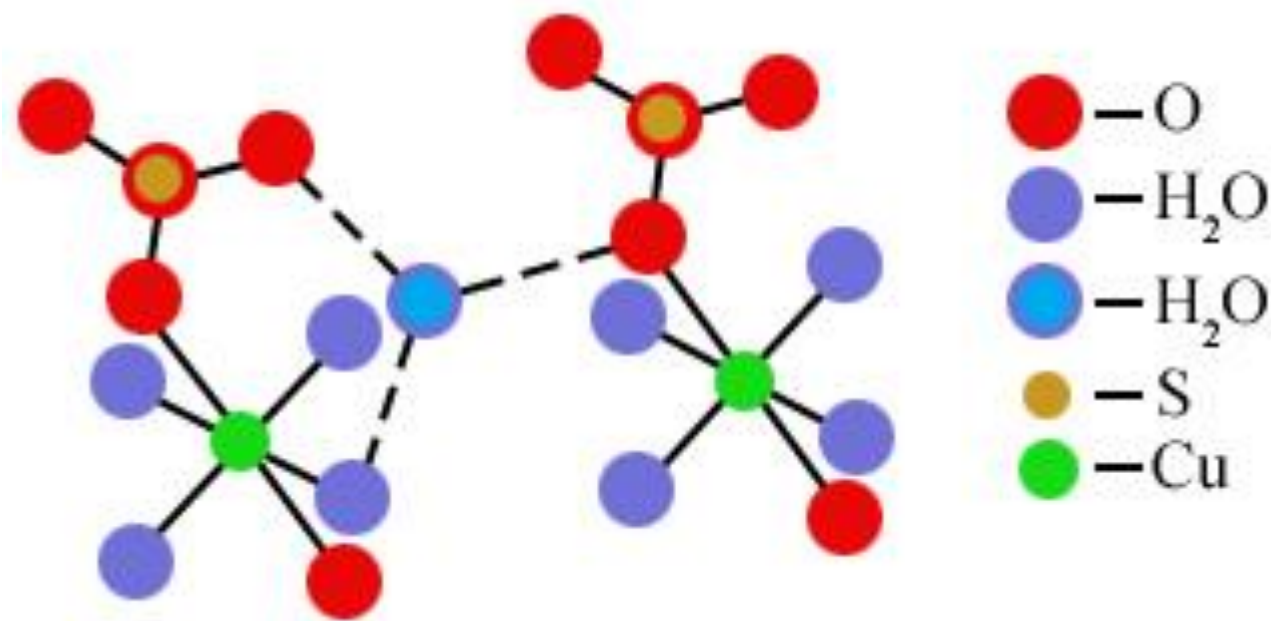
Cu(II)的化合物呈现颜色， Cu^{2+} 价电子构型为 d^9 ，发生d-d跃迁。

Cu(III)的化合物： K_3CuF_6 (淡绿色)，具有强氧化性。

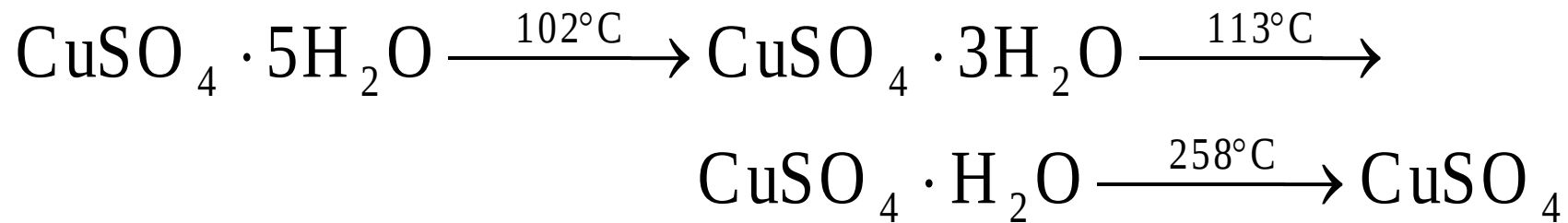
- Cu(I)配合物的配位数多为2
- 配位体浓度增大时，也可能形成配位数为3或4的配合物



• $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构与性质



其中，四个 H_2O 和2个 SO_4^{2-} 位于变形八面体的6个顶点
(SO_4^{2-} 与另外的Cu共用)，
四个 H_2O 处于平面正方形的4个角上，第5个 H_2O 则处于
 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 之间。

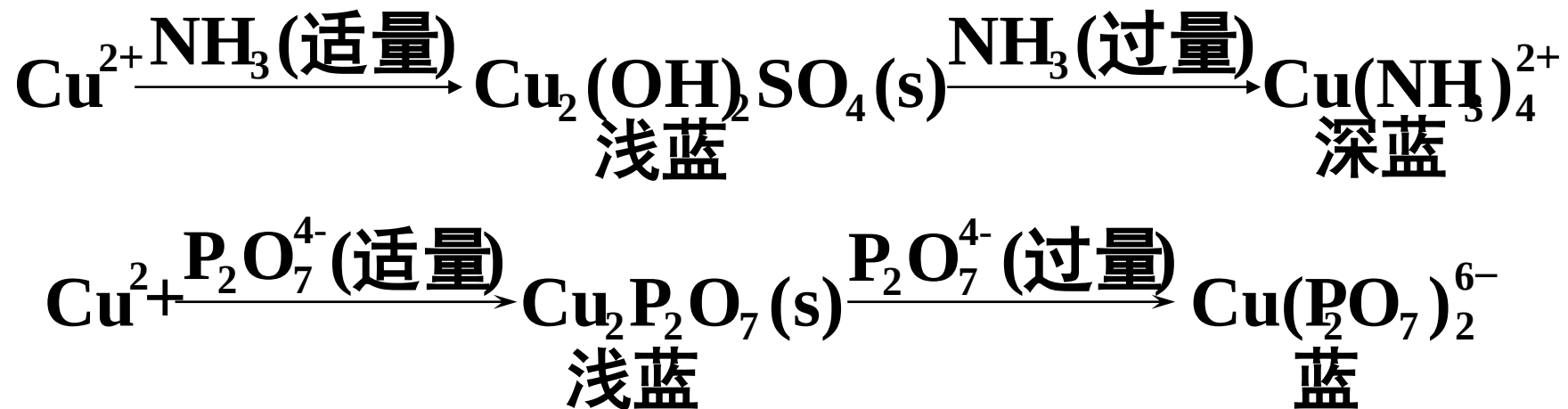




- Cu(II)的配合物多为4配位

Cu(II)配合物不如Cu(I)配合物稳定。

	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{CuCl}_2]^-$
$\lg K_f^\ominus$	-4.6	4.84



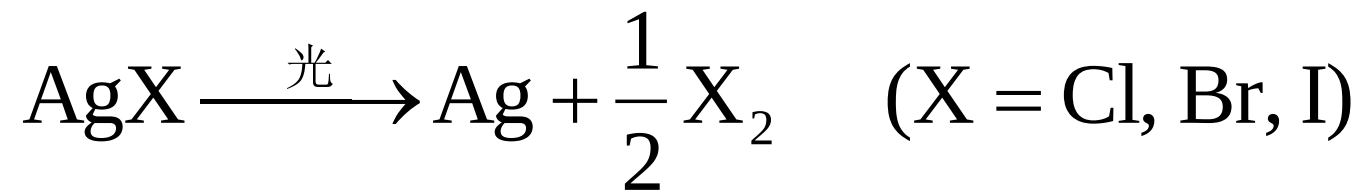


- 具有颜色，显色机理为电荷迁移。

AgCl AgBr AgI Ag₂O Ag₂CrO₄ Ag₂S

白 浅黄 黄 褐 砖红 黑

- 对光敏感



AgI——人工增雨，

AgBr 用于照相底片，印相纸。



7. 锌族元素

锌族元素(IIB): Zn, Cd, Hg

价电子构型: $(n-1)d^{10}ns^2$

锌族元素以矿物形式存在:
闪锌矿(ZnS), 辰砂(HgS)。

• 熔点低:

Zn: 419°C, Cd: 321°C, Hg: -39°C。

汞是室温下惟一的液态金属。

• 易形成合金

黄铜: Cu-Zn

汞齐: Na-Hg, Au-Hg, Ag-Hg

用于提取贵金属。

锌、镉的化合物,
氧化值多为+2, 性质比较相似。

汞的化合物, 氧化值为+2, +1。其性质与锌、镉的化合物有许多不同之处。



配合物

Zn^{2+} , Cd^{2+} 与 X^- , NH_3 , CN^- 形成配合物

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$,
 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ 等。

特点：配位数为4，稳定，四面体构型，多为无色。

Cd^{2+} 的配合物相对 Zn^{2+} 的同配体配合物稳定。

例如：

		F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Zn^{2+}	$\lg K_{\text{f1}}^\ominus$	0.73	0.43	-0.60	<-1
Cd^{2+}	$\lg K_{\text{f1}}^\ominus$	0.46	1.95	1.75	2.10



汞的化合物

(1) Hg(I)的化合物:

Hg_2Cl_2 ,
氯化亚汞(甘汞)
难溶于水

$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$,
硝酸亚汞
易溶于水

(2) Hg(II)的化合物:

HgCl_2 ,
氯化汞(升汞)
直线形共价分子

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$,
硝酸汞
易溶于水
剧毒

HgO
氧化汞
400°C分解为
 Hg 和 O_2



剧毒