

高中化學演習

— 師大附中

胡希真 編著

第 六 冊

第一列過渡元素、

錯合物、核化、有機、生化

東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國七十二年元月初版

高中化學演習（全六冊）

第六冊 陸拾元整

定價 新臺幣 伍拾元整

（外埠酌加運費滙費）

著者	胡希真
發行人	卓鑫森
出版者	臺灣東華書局股份有限公司 臺北市博愛路一〇五號 電話：3819470 郵撥：6481
印刷者	合興印刷廠

行政院新聞局登記證 局版臺業字第零柒貳伍號
（72002）

G633.8

88
6

018692

目 錄

第十五章 第一列過渡元素..... 1

過渡元素之通性 第一列過渡元素各論 金屬錯合物 錯合物的鍵
結理論 兩性錯離子 自然界中之錯合物 練習問題 問題解答
提示或詳解

第十六章 核化學..... 100

週期表第六列元素(第三列過渡元素) 週期表第七列元素(第四
列過渡元素) 原子核 放射性 放射蛻變之速率及半生期 放射
元素之蛻變 核反應 同位素及核反應的應用 練習問題 問題解答
提示或詳解

第十七章 碳化合物..... 170

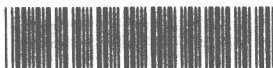
引言 碳化合物的來源 碳化合物之組成及分子結構 異構現象
官能基 烴類—碳烴化合物 醇 醚 醛與酮 羧酸 羧酸之官能基
衍生物: 酯及醯胺 胺類 聚合物 蛋白質 練習問題 問題解答

第十八章 生物化學..... 296

引言 生物體之分子組成 自然界之能源 核蛋白質及核酸 酵素
練習問題 問題解答 提示或詳解

附錄 高中化學實驗原理與問題..... 333

實驗三十五 離子交換樹脂分離法 實驗三十八 烴及醇之反應
實驗三十六 鐵生銹之研究 實驗三十九 有機酸衍生物之製備
實驗三十七 複鹽及錯鹽之製備



S9000172

第十五章 第一列過渡元素

在長式週期表中，位於ⅡA族與ⅢA族之間之元素，稱為過渡元素（transition elements）。因其中若干元素之性質，介於週期表左右兩端元素性質之間。過渡元素共有10行，於第一列過渡系有3d - 電子出現，第二列過渡系有4d - 電子出現，第三列過渡系則有5d - 電子出現。第三列過渡系中包括有鑷系元素，第四列過渡系中則包括有鈷系元素，鑷系與鈷系元素皆稱為內過渡元素，在內過渡元素中皆分別有內殼層f - 電子填充。

15-1 過渡元素之通性

過渡元素之性質，有的彼此間差異很大。有堅硬的金屬，如鐵（Fe）；亦有柔軟的，如銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）。有熔點極高的金屬鎢（熔點：3380°C），也有液態的金屬汞（熔點：-39°C）。雖然大部分過渡元素可與非金屬元素，如氧、鹵素，形成化合物；有的更為活潑，例如鑷及鈾之細粒置於空氣中，立即被氧化（若干打火機之火石含此等金屬）；但也有極為穩定者，如金（Au）、鉑（Pt）。金與鉑不溶於硫酸、硝酸或鹽酸，但可溶於王水（aqua regia）[註：王水為硝酸（1份）與鹽酸（3份）的混合液。]

雖然它們之間具有如此不同之性質，大部分的過渡元素却有如下之通性：

1. 所有過渡元素皆為金屬，且為熱與電之良導體，尤以ⅠB族之銅銀金最為顯著突出；因其電子組態 $[nd^{10}(n+1)s^1]$ 中有一極易移動之s電子。
2. 大部分具高熔點、高沸點及相當大的汽化熱。但ⅡB族之鋅、鎳、汞三元素則為例外；此三元素皆具較低熔點及硬度，汞是常溫下唯一的液體金屬。ⅡB族金屬之所以具低熔點，是因此三元素之d - 軌域完全為電子所填滿（其價電子組態為 $d^{10}s^2$ ），此點與其他過

2 高中化學演習內

渡元素不同。此一現象很明顯的指出，具未全填滿價殼層之 d -軌域之各過渡元素，其 d -電子是參與其金屬鍵結之中，且具有較多不成對之 d -軌域電子數（ d^4 及 d^5 ），所成金屬鍵常較強。例如，Cr（價電子組態為 $3d^5 4s^1$ ）之熔點為 1903°C ；Mo（價電子組態為 $4d^5 5s^1$ ）之熔點為 2620°C ；W（價電子組態為 $4f^{14}5d^4 6s^2$ ）之熔點為 3380°C ；Re（價電子組態為 $4f^{14}5d^5 6s^2$ ）之熔點為 3180°C 。

3. 大部分之過渡元素，具有數種氧化態。過渡元素最多能失去兩個 s 電子及外層所有的 d 電子；因此對 Sc 而言，其最大氧化數為 $+3$ 。在同一列過渡元素之最大氧化數，隨原子序之增加首先漸增，而後漸減；例如， Sc 為 $+3$ ， Ti 為 $+4$ ， V 為 $+5$ ， Cr 為 $+6$ ， Mn 為 $+7$ 。 $+7$ 為此列元素之最大氧化數，錳後諸過渡元素之最大氧化數漸減，到 Zn 之最大氧化數為 $+2$ 。此一規律性之唯一例外者是 Co ，其最大氧化數不為 $+5$ ，這種不正常現象，可能由於 Co^{5+} 具有 d^4 之電子組態之故；具 d^4 組態之離子，常呈不穩定性。表 15-1 列出第一列過渡元素氧化數變化之趨向，其中以 $+2$ 及 $+3$ 之氧化數較常見。若一金屬具多種氧化態，最低氧化態者最具金屬性，最高氧化態者最少金屬性；例如，氧化數 $+3$ 的釩（ V ）化合物為離子性，氧化數 $+5$ 的釩有許多化合物是以共價鍵結合； Cr 的氧化物中， CrO 為鹼性， Cr_2O_3 為兩性，而 CrO_3 却為酸性； $TiCl_2$ 和 $TiCl_3$ 為離子固體，而 $TiCl_4$ 是分子液體。
4. 大部分過渡元素之固體化合物和水溶液皆有顏色。大部分過渡元素之 d 軌域電子未全填滿， d 電子可在其空軌域之間移轉，由於各能階相差不大，故能吸收可見光而顯示出各種顏色。例如， $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 為紫色， $VO^{2+}_{(aq)}$ 為藍色， $V(H_2O)_6^{3+}$ 為綠色， $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 為綠色， $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 為粉紅， $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 為淡綠， $Co(H_2O)_6^{2+}$ 為粉紅， $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 為深綠， $Cu(H_2O)_6^{2+}$ 為藍色。 $Sc^{3+}_{(aq)}$ 無色，因其 d 軌域沒有電子； $Zn^{2+}_{(aq)}$ 與 $Ag^{+}_{(aq)}$ 均無色，因其 d 軌域完全填滿電子。離子周圍的環境可改變能階之高低，故影響離子之顏色；例如， $Co(H_2O)_6^{2+}$ 為粉紅，而 $CoCl_4^{2-}$ 為藍色。

表 15-1 第一列過渡元素之氧化數

氧化數 符號	0	1	2	3	4	5	6	7
Sc			<u>Sc³⁺</u>					
Ti			TiO	Ti ³⁺	<u>TiO₂</u>			
V			V ²⁺	V ³⁺	VO ₂	<u>V₂O₅</u>		
Cr	Cr(CO) ₆		CrO	Cr ³⁺		CrOCl ₅ ²⁻	<u>CrO₄²⁻</u>	
Mn	Mn ₂ (CO) ₁₀	Mn(CN) ₆ ⁵⁻	Mn ²⁺	Mn ₂ O ₃	<u>MnO₂</u>	MnO ₄ ³⁻	MnO ₄ ²⁻	<u>MnO₄⁻</u>
Fe	Fe(CO) ₅		<u>Fe²⁺</u>	<u>Fe³⁺</u>			FeO ₄ ²⁻	
Co	Co ₂ (CO) ₈		<u>Co²⁺</u>	<u>Co₂O₃</u>	CoO ₂			
Ni	Ni(CO) ₄	Ni ₂ (CN) ₆ ⁴⁻	Ni ²⁺	Ni ₂ O ₃	NiO ₂			
Cu		Cu ₂ O	Cu ²⁺	CuO ₂ ⁻				
Zn		<u>Zn²⁺</u>						

5. 大部分過渡元素離子，由於具有不成對 (unpaired) 電子，故具有順磁性 (paramagnetic)。當具有不成對電子之分子或離子所組成之化合物，被放置於磁場中時，因電子之自旋 (spin) 而被吸引，但當磁場除去時，該化合物即失去磁性者，則稱為順磁性。若物質不具不成對電子，則在磁場中受排斥，稱為反磁性 (diamagnetic)。
6. 大部分過渡元素易形成錯化合物 (complex compounds) 或稱之為配位化合物 (coordination compounds)。

第一列過渡元素在許多方面彼此顯出相似性。此類元素之若干性質列於表 15-2 中。一般言之，此類元素之半徑是隨原子序之增加而減小，但是自鉻至銅之間各元素之原子半徑則頗為接近。隨着此系元素核電荷 (即原子序) 之增加，其電子逐漸接近原子核，而引起了電子雲漸趨向於收縮；然而，所增加之 3d 電子則發生相反之效應，結果於此過渡系元素之原子大小保持近於不變情形，即或減小，其變化亦甚微。在此種小小的變幅中，吾人可發現最大原子皆為最左邊之

表 15-2 第一列過渡元素之若干性質

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
電子組態 (價殼層)	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
游離能 (kcal/mole)										
I_1	151	158	155	156	171	182	181	176	178	217
I_2	297	314	328	380	361	373	393	419	468	414
I_3	571	649	685	714	777	707	772	811	849	915
原子半徑 (Å)	1.44	1.32	1.22	1.17	1.17	1.16	1.16	1.15	1.17	1.25
熔點 (°C)	1522	1677	1917	1903	1244	1539	1495	1455	1083	420
沸點 (°C)	—	3277	3377	2627	2067	2877	2877	2887	2582	907
地殼存量 (重量%)	0.0005	0.44	0.015	0.020	0.10	5.00	0.0023	0.008	0.007	0.01
密度 (克/立方厘米)	2.40	4.50	6.00	7.10	7.20	7.90	8.90	8.90	8.90	7.10
離子半徑 (Å)										
M^{2+}	—	0.72	0.65	—	0.82	0.76	0.72	0.68	0.72	0.74
M^{3+}	0.69	0.61	0.62	0.61	0.62	0.63	0.56			
水合能 (kcal/mole)										
M^{2+}	—	446	453	460	445	468	497	507	507	491
M^{3+}	947	1027	1053	1105	1098	1072	1126	—	—	—
離子電子組態										
$M^{2+}(g)$	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
$M^{3+}(g)$	—	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	—	—	—
還原電位 (volts)										
$M^{2+} + 2e^- = M$	—	-1.60	-1.20	-0.91	-1.18	-0.44	-0.28	-0.25	+0.34	-0.76
$M^{3+} + 3e^- = M$	-2.10	-1.20	-0.85	-0.74	-0.28	-0.04	0.40	—	—	—

ⅢB族，其次為ⅣB族，接着是最右邊的ⅡB族；而最小原子則為中間之ⅤⅢ族元素。

由於核電荷增加而引起之作用與增加3d電子之效應二者相互抵消之另一證據，則發現於此類原子間之第一游離能之變化情形。由表15-2所示，第一列過渡元素的第一游離能，大致由左向右隨原子序的增加而遞增，但不似典型元素(A族元素)之規律性。其第二游離能的變化，亦由左向右隨原子序的增加而遞增，且顯得較有規律性；例外者則為鉻與銅之第二游離能顯然大出彼等相鄰之元素。此一觀察之合理解釋，則在於比較此二元素之1+及2+離子之電子組態；鉻之第二游離能為自 $\text{Cr}^+(g)$ 的3d軌域之半填滿組態移去一個電子(或一莫耳電子)所需之能量，而銅之第二游離能為自 $\text{Cu}^+(g)$ 的3d軌域之全填滿組態移去一個(或一莫耳)電子所需之能量。此種於相同之軌域中，電子成全填滿或半填滿時，具有額外穩定度情形，以前亦曾述及，ⅡA族、ⅤA族以及鈍氣原子皆較其相鄰原子具有較高游離能，則基於彼等皆具有較為穩定的電子組態。同樣的，d-軌域之半填滿或全填滿之穩定度，亦反映出鉻及銅具有較高的第二游離能。

過渡元素原子及離子之電子組態，說明了3d與4s軌域能階之發展過程。中性過渡元素原子之3d軌域是於4s軌域被填滿後，始有電子填入；其結論應為4s軌域之能階低於3d軌域者。但其離子之電子組態表明此事並非完全真實。由表12-2之資料顯示，氣態之過渡元素離子，為缺少4s-電子者，換言之，於離子中3d軌域能量低於4s者。在 Sc^{2+} 中，其不成對的電子是在3d軌域而不在4s軌域。可見所有的原子和離子，沒有一個固定不變層次(rigid pattern)的軌域能量。

表15-2中所列之2+離子半徑及水合能，其變化之趨勢就如圖15-1和圖15-2所示。2+離子之半徑皆稍小於 Ca^{2+} 者，但水合能皆稍大。

由表15-2所列之標準還原電位，可知除銅以外所有第一列過渡金屬，皆能被1M之 $\text{H}^+(aq)$ 氧化而產生 $\text{H}_2(g)$ 。雖然，此類過渡元素皆為良好之還原劑，但不如ⅡA及ⅢA族金屬之強。於第十四章曾述及，

6 高中化學演習(六)

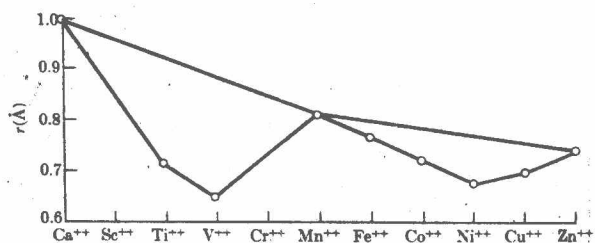


圖 15-1 第一列過渡元素 2^+ 離子半徑之變化趨勢。

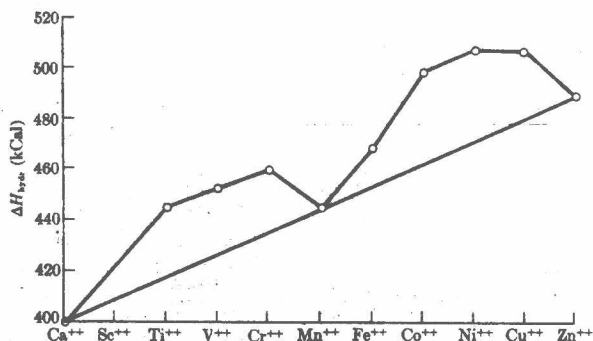


圖 15-2 第一列過渡元素 2^+ 離子水合能之變化趨勢。

蒸發熱、游離能及水合能皆可影響金屬在水溶液中之還原力；而所有過渡金屬之蒸發熱皆很大，且金屬結晶格子安定度亦相當大，故過渡金屬之還原力均較鎂、鋁為弱。銅為特別弱的還原劑，主要是由於其第二游離能較其餘之過渡金屬大之故。

15-2 第一列過渡元素各論

1 鈦 Sc

在自然界中存量極少，有關鈦的化學，目前所知者尚少。鈦的性質有些與鋁相似。磨亮的金屬鈦，與鋁一樣，可與水作用而產生氫氣 Sc_2O_3 與 Al_2O_3 皆難溶於水，但由於 Sc^{3+} 離子較大，所以 Sc_2O_3 為鹼性氧化物，而 Al_2O_3 為兩性氧化物。亦如鋁、鈦僅能形成 $3+$

氧化態的安定化合物。 Sc_2O_3 呈酸性，無色。

2. 鈦 Ti

工業上製鈦之方法，包括有將二氧化鈦， TiO_2 ，轉變為四氯化鈦的過程。四氯化鈦是一種揮發性物質（ TiCl_4 之 b.p. 為 136°C ，m.p. 為 -23°C ）可藉蒸餾而純製之，然後以鎂金屬還原（Kroll 法）。其製造過程，可以下式表示：



實驗室製高純度而少量的鈦，可藉揮發性四碘化鈦於一極熱線上，以熱分解法而獲得。



金屬鈦性強韌，質輕（比重 4.44），耐火（熔點 1677°C ），亦耐腐蝕。此金屬頗合乎質輕性強且具高熔點的要求。

鈦的已知三個氧化態 +2，+3，+4 之中，以 +4 氧化態最為普遍，且於許多狀況下最安定。

+2 氧化態之鈦為一種強還原劑， TiO 與 TiCl_2 均可將水還原而產生氫，故 Ti^{2+} 不存於水溶液中。

亞鈦離子（titanous ion）， Ti^{3+} ，雖可穩定存於水溶液中，但仍為良好還原劑，可被 Fe^{3+} ， MnO_4^- 及空氣中之氧所氧化。

Ti 的較低氧化態較具離子性，而 +4 氧化態較具共價性及分子性。 TiO 與 Ti_2O_3 均為鹼性氧化物， TiO 的晶體結構類似於 NaCl ； Ti_2O_3 難溶於水。

TiO_2 為兩性氧化物，亦難溶於水，在水溶液中，沒有 Ti^{4+} 簡單離子的存在。 TiO_2 微溶於強鹼溶液，而產生可能化學式為 $[\text{TiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 之鈦酸根離子， TiO_2 溶於強酸中，可能生成如 $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ 與 $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ 之品種，此類品種之化學式尚未確定，而後者亦有以 TiO^{2+} 之式表示。

TiCl_2 與 TiCl_3 皆為離子固體，其沸點近於 1000°C 。 TiCl_4 則為分子固體，其沸點為 137°C 。

3. 鈮 V

鈮之工業用途為製造合金鋼，其效果為增強鋼之韌性及張力強度。

釩鋼可用以製造汽車之彈簧。

釩之最重要化合物則為五氧化二釩， V_2O_5 。此紅色固體得自金屬釩於高溫時與氧直接化合。其工業上之用途，則為接觸法製硫酸時之催化劑； $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3$ 。

V_2O_5 為兩性氧化物， VO 為鹼性氧化物。

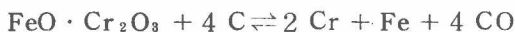
所有 V^{3+} 之塩類，皆為離子化合物， VCl_4 與 $TiCl_4$ 相似為分子固體，在常溫下以液態存在（ VCl_4 之沸點為 $154^\circ C$ ）。

V^{2+} 為溫和的還原劑，金屬釩則為強還原劑。

4. 鉻 Cr

金屬鉻可由其礦石製得。直接以碳將鉻鐵礦（chromite）。

$FeO \cdot Cr_2O_3$ ，還原則得鐵 - 鉻之混合物，此物可用於煉鋼。



欲得純鉻，則於鹼性狀態且高溫下以空氣氧化鉻鐵礦，其反應如下：



所得鉻酸鉀 K_2CrO_4 ，易溶於水，而 Fe_2O_3 則不溶於水；則鉻與鐵得以分離。然後以碳還原此鉻酸塩而得三氧化二鉻， Cr_2O_3 。



最後，用鋁熱法（thermite process）以鋁還原 Cr_2O_3 而得鉻，即哥德斯密（Goldschmidt）反應：



鉻為許多重要合金之成分。例如，若干不銹鋼約含 12 % 之鉻；用於熱線圈之鎳鉻合金，約含 15 % 之鉻，60 % 之鎳和 25 % 之鐵，此二合金皆可抗拒氧化。

在化合物中，鉻的重要氧化數為 2 +，3 + 和 6 +。此等氧化數之鉻離子皆有顏色。

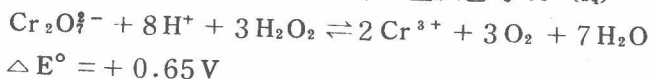
水溶性亞鉻離子（chromous ion） Cr^{2+} ，可加金屬鋅於含有 Cr^{3+} 之溶液中，將 Cr^{3+} 還原而得。亞鉻離子可存於水溶液中，呈藍色，為強還原劑之一，易被空氣中之氧所氧化；故亞鉻離子可用於除去空氣混合物中之氧。

在水溶液中， Cr^{3+} 為六個水分子所圍繞，而此六個水分子則分別位於正八面體之六個角頂上。即 $\text{Cr}^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。該水合離子可被水解產生氫離子，故為一弱酸：

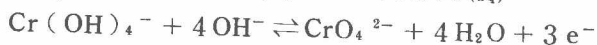
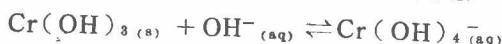
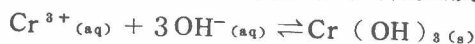


Cr^{3+} 與其他 3d 過渡系 M^{3+} 離子 (Ti^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} 和 Co^{3+}) 間，有一有趣的關係。其中前二離子 (Ti^{3+} 和 V^{3+}) 為還原劑，而後三個離子 (Mn^{3+} , Fe^{3+} 和 Co^{3+}) 則為氧化劑。而 Cr^{3+} 則介於其中，既非強還原劑又非強氧化劑。

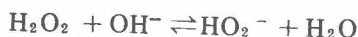
在酸性溶液中， Cr^{3+} 不能被 H_2O_2 氧化或還原。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 則可將 H_2O_2 氧化產生 O_2 ， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被還原產生綠色的 $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$ 。



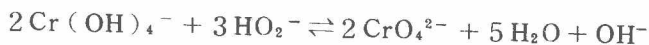
在鹼性溶液中， Cr^{3+} 可被 H_2O_2 氧化而成 CrO_4^{2-}



$$E^\circ = +0.13 \text{ V}$$



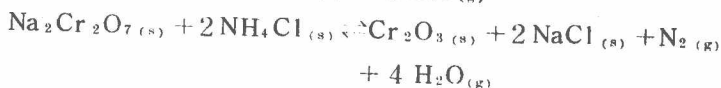
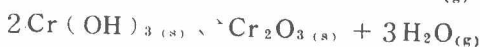
全反應：



$$\Delta E^\circ = +1.01 \text{ V}$$

氧化數 6+ 的含鉻離子，在鹼性溶液中不易被還原。

氧化數 3+ 的鉻，以三氧化二鉻為代表。三氧化二鉻為綠色惰性固體，可當作綠色顏料。將重鉻酸鉍或氫氧化鉻加熱，即得三氧化二鉻；亦可由 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7_{(s)}$ 與 $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 混合加熱製得：



10 高中化學演習(六)

氧化數 3+ 的鉻化合物，最常見者為鉀鉻礬， $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。其中 6 個水分子環繞 Cr^{3+} ，另 6 個水分子環繞 K^+ 。在染料工業，鉻礬常用作媒染劑。

氧化數 6+ 之鉻化合物，有紅色的三氧化鉻 (CrO_3)，鉻酸塩和重鉻酸塩。鉻酸根離子為四面體離子，鉻居於其中；重鉻酸根離子為兩個四面體以氧原子相連結，圖 15-3 所示。

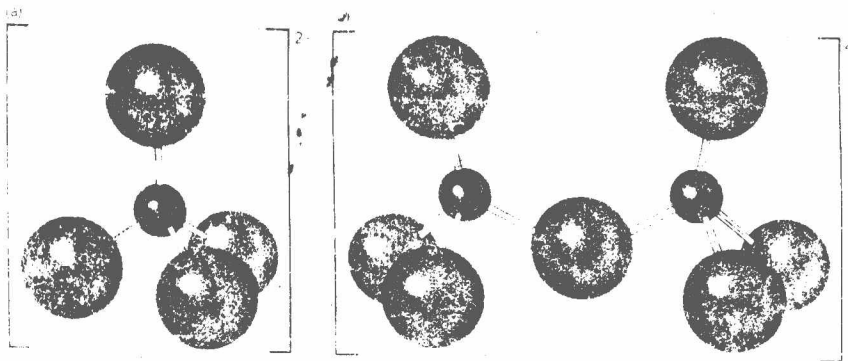
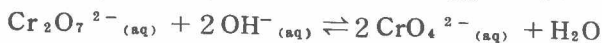
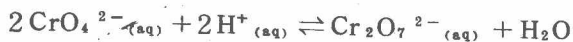


圖 15-3 (a)鉻酸塩，及(b)重鉻酸之結構。

鉻酸塩在酸性溶液中不穩定，極易變成重鉻酸塩；重鉻酸塩則在鹼性溶液中不穩定，極易變成鉻酸塩：



此種變化可由顏色的改變得悉。 $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ 為黃色， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ 為橙色。

CrO 和 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 為鹼性， Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 為兩性， CrO_3 則為酸性氧化物。

將 CrO_3 溶於濃硫酸中，或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 與濃硫酸的混合物，為一極強的氧化劑，常用作實驗室玻璃器皿之清潔劑。

5. 錳 Mn

在自然界中，錳通常以二氧化錳 (MnO_2) 與鐵之氧化物共存。製取小量純錳，可將二氧化錳加熱分解為一氧化錳 (MnO) 及三氧化

二錳 (Mn_2O_3) 之混合物，再以鋁還原此混合物而得：

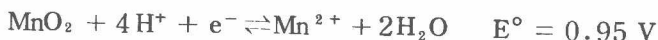


錳主要用於製鋼。用於此種目的之不純錳，可由錳礦石直接以碳還原則足以合用。鋼中加入大量的錳，可增強其韌度及硬度。

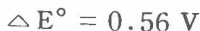
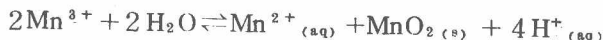
錳之化合物中，已知之氧化態由 +2 到 +7 皆有，其中以 +2 及 +7 最重要。

將金屬錳溶於稀酸中，則得淡粉紅色之 $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ 。 Mn^{2+} 與 Ti^{2+} 、 V^{2+} 和 Cr^{2+} 等離子在水溶液中的性質相反， Ti^{2+} 、 V^{2+} 和 Cr^{2+} 在水溶液中極易被氧化，但 Mn^{2+} 可極安定的存在於水溶液中，不易被氧化。

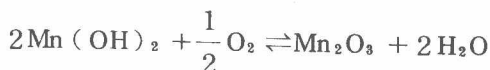
Mn^{3+} 則為一強氧化劑，在水溶液中不穩定，可起自身氧化還原反應而產生 Mn^{2+} 及 MnO_2 ，故 Mn^{3+} 不存於水溶液中。



全反應：

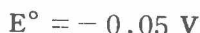
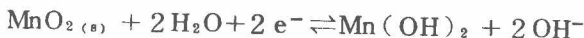
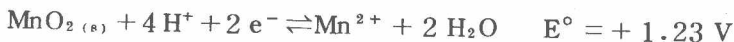


Mn^{3+} 可穩定存於固態中。 Mn_2O_3 可於鹼性條件下氧化 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 而製得：



MnO 與 Mn_2O_3 皆為鹼性氧化物。

MnO_2 為一暗褐色的粉末。在酸性溶液中， MnO_2 為一強氧化劑，但在鹼性溶液中則不然。

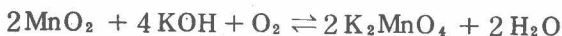


MnO_2 可用於乾電池中的氧化劑。乾電池之放電反應極為複雜，其可能的電極反應為：

12 高中化學演習(六)



氧化數 6 + 的代表性錳化合物為錳酸鉀 (K_2MnO_4)，可由二氧化錳與氫氧化鉀在空氣中共熱而得：



錳酸鉀溶於水中，成為含有錳酸根離子 (MnO_4^{2-}) 之綠色溶液。溶於水時， MnO_4^{2-} 僅可安定存於鹼性溶液中。 MnO_4^{2-} 於酸性溶液中可起自身氧化還原反應：



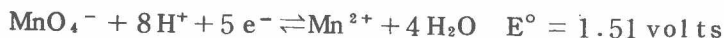
全反應：



$$\Delta E^{\circ} = 1.70 \text{ volts}$$

錳酸鹽為氧化數 6 + 的僅有錳化合物，為強氧化劑，有時亦用作消毒劑。

錳之最著名化合物可能為過錳酸鉀 (KMnO_4)，其水溶液呈紫色，為一極強的氧化劑：



將過錳酸鉀加於濃硫酸中，可能產生極不安定的 Mn_2O_7 。

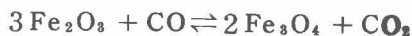
過錳酸鉀為分析化學上重要試劑之一，亦可用作消毒劑。

6. 鐵 Fe

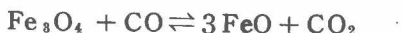
鐵的存量極豐，佔地殼組成 4.7%，在各元素中，佔第四位；金屬中，佔第二位，僅次於鋁。由於鐵之豐富存在量及其不純狀態所構成的機械性質，而造成其成為第一位工藝重要之一元素。

鐵以赤鐵礦 (Fe_2O_3)、磁鐵礦 (Fe_3O_4) 和黃鐵礦 (FeS_2) 存於自然界，赤鐵礦與磁鐵礦 (磁性氧化鐵，可認為氧化數 2 + 鐵與氧化數 3 + 鐵之氧化物混合物： $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 乃製鐵之主要原料；黃鐵礦因所含之硫不易全部除去，故很少用以製鐵，在若干隕石中，鐵以元素態存在。隕石乃行星之裂片，故由隕鐵的存在，吾人可推知地心含大量的鐵。

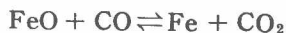
金屬鐵是將氧化鐵於鼓風爐中還原而產生。三氧化二鐵（赤鐵礦）於鼓風爐中所遭遇的第一個反應，是發生於爐中較低溫處（約 200 °C）：



Fe_3O_4 （磁鐵礦）於稍高溫度（約 350 °C）發生更進一步還原：



當此氧化物於鼓風爐中更進一步下落時，則遭遇高溫度，最後還原為鐵：



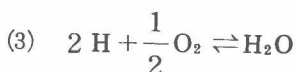
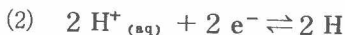
治鐵所用原料：鐵礦、灰石、焦煤等自爐頂加入，氧自爐底吹進。灰石與鐵礦中之細砂（ SiO_2 ）在爐內反應，生成偏矽酸鈣而除去：

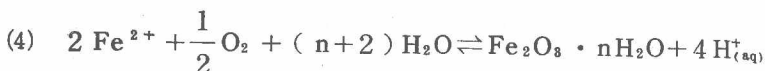


熔化之 CaSiO_3 較熔化之鐵為輕，故 CaSiO_3 浮於 Fe 之上。熔渣為組成複雜之玻璃狀矽酸鹽混合物， CaSiO_3 為其主要成分。熔渣常用於製造水泥；若有含磷量高者，則可用於製造肥料。

由鼓風爐所取出之鐵，稱為生鐵（pig iron）或鑄鐵（cast iron），常含有硫、磷及矽之雜質以及約 4 % 之碳。將熔融鐵以空氣或氧處理至大部分碳燒去，且其他雜質則形成氧化物之熔渣而分離；則得高品質之鋼，此中含碳量一般低於 1.5 %。鋼之性質依其含碳量及所加入附加物之種類和量而定。錳、鈮為其常用的附加物。例如，低碳鋼含碳量為 0.08 ~ 0.18 %；中碳鋼含碳量為 0.15 ~ 0.25 %；高碳鋼含碳量約 1 ~ 1.5 %。

鐵為中度良好還原劑，在潮濕空氣中，易被氧化而生銹。在酸性溶液中生銹更快。鐵生銹之反應機構如下：





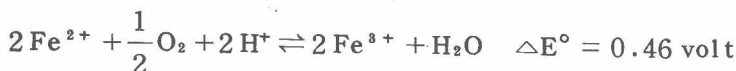
鐵銹並非一簡單的化合物，乃 Fe_2O_3 的水合物，常以 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示之。

防止鐵生銹的方法有數種，其中之一是，陰極防蝕 (cathodic protection)，將氧化電位高於鐵的金屬與鐵密接，在潮濕空氣中，可構成簡單的電池，因鐵的氧化電位較低而當陰極，氧化電位較高的另一金屬則當陽極，較鐵易於失去電子而被氧化，如此則可防止鐵溶解。例如鋅與鐵密接，則鐵不被侵蝕，鋅却被氧化。

若將氧化電位低於鐵的金屬 (例如銅和錫) 與鐵接觸，可加速鐵生銹。如此接觸氧化電位較低的金屬當陰極，鐵變成陽極， $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ 所獲得的電子皆自鐵而來，鐵就如此的更易於失去電子而加速生銹。

普通鐵 (α 鐵) 之原子排列，是屬於體心立方排列。加熱至 912°C 時，則變成面心立方的另一同素異形體 γ 鐵，再加熱至 1400°C 時，則又變成體心立方之 δ 鐵。

氧化數 2 之鐵之無水塩，如 FeCl_2 為無色。但水合塩，如 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ，則為淡綠色。在水溶液中， Fe^{2+} 可被空氣中之氧所氧化變成 Fe^{3+} 。



氧化數 3 之鐵化合物，常以 Fe^{3+} 的水合離子存於水溶液中，由於 Fe^{3+} 之離子半徑小而具較多的電荷，故在水溶液中可發生水解反應如酸：



Fe^{3+} 的水溶液常呈黃褐色，則為其水解的產物。若將此溶液加硝酸後幾乎褪為無色。

7. 鈷 Co

此元素以硫化物 Co_3S_4 及砷化物 CoAs_2 存於自然界中。鈷主要