

中学教师进修丛书

无机化学

(四)

上海教育学院分院 编

教育科学出版社

中学教师进修丛书

无机化学

第四册

上海教育学院分院编

教育科学出版社

内 容 简 介

本书内容包括过渡元素通论、钛族和钒族元素、铬族和锰族元素、铁系元素和铂系元素、铜族和锌族元素、镧系和锕系元素、稀有气体,共七章。它的特点是:联系中学化学实际,深入浅出,叙述详尽,便于自学,反映新的化学观点和成就。

本书除作为中学教师进修院校化学专业的教材以外,也可供自学和教学参考之用。

中学教师进修丛书

无 机 化 学

第 四 册

上海教育学院分院编

*

教育科学出版社出版

(北京北环西路10号)

新华书店北京发行所发行

北京市房山县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 8.75 字数 165,000

1983年3月第1版 1983年11月第1次印刷

印数 1—7,000 册

书号: 7232·153 定价: 0.77 元

目 录

第 21 章 过渡元素通论	1
21.1 过渡元素的电子构型及其划分	1
21.2 过渡元素的一些特性常数	4
21.2.1 原子半径(4) 21.2.2 电离能(6) 21.2.3 氧化态(8)	
21.3 过渡金属的一般性质	10
21.3.1 物理性质(11) 21.3.2 化学性质(13)	
21.4 过渡元素化合物的一般性质	15
21.4.1 氧化物和氧化物水合物的酸碱性(15) 21.4.2 离子的颜色(18)	
21.4.3 过渡金属及其化合物的磁性(20)	
21.4.4 过渡元素形成络合物的倾向(22)	
本章小结	23
思考题	25
第 22 章 钛族和钒族元素	27
22.1 钛族元素的通性	27
22.2 钛族元素的单质	28
22.2.1 存在和冶炼(28) 22.2.2 单质的性质和用途(30)	
22.3 钛的化合物	32
22.3.1 +4 氧化态的化合物(32) 22.3.2 +3 氧化态的化合物(34)	
22.3.3 低氧化态的化合物(36)	
22.4 锆和铪的化合物	36
22.5 钒族元素的通性	37
22.6 钒族元素的单质	39
22.6.1 存在和冶炼(39) 22.6.2 钒、铌和钽的性质和用途(40)	
22.7 钒的化合物	42

22.7.1 钒(V)的化合物(42)	22.7.2 钒(IV)的化合物(44)	22.7.3 低氧化态的化合物(45)
22.8 铌和钽的化合物	46	
本章小结	48	
思考题	50	
习题	50	
第 23 章 铬族和锰族元素	52	
23.1 铬族元素的通性	52	
23.2 铬族元素的冶炼和性质	53	
23.2.1 存在和冶炼(53)	23.2.2 铬、钼、钨的性质和用途(56)	
23.3 铬的化合物	58	
23.3.1 铬(III)的化合物(58)	23.3.2 铬(VI)的化合物(63)	
23.4 钼和钨的化合物	68	
23.4.1 钼和钨的氧化物(68)	23.4.2 钼和钨的含氧酸及其盐(69)	
23.5 锰族元素的通性	72	
23.6 锰族元素的冶炼和性质	74	
23.6.1 锰族元素的存在(74)	23.6.2 锰和铈的冶炼(74)	
23.6.3 锰族元素的性质(75)		
23.7 锰的化合物	77	
23.7.1 锰(II)的化合物(77)	23.7.2 锰(IV)的化合物(79)	23.7.3 锰(VI)的化合物(80)
23.7.4 锰(VII)的化合物(80)		
本章小结	82	
思考题	84	
习题	85	
第 24 章 铁系元素和铂系元素	87	
24.1 铁系元素的通性	87	
24.2 铁	88	
24.2.1 铁的存在和冶炼(88)	24.2.2 铁的性质(95)	

24.3 铁的化合物	96
24.3.1 铁的氧化物和氢氧化物(96)	
24.3.2 铁盐(99)	
24.3.3 铁的络合物(104)	
24.4 钴和镍	106
24.4.1 钴和镍的存在和冶炼(106)	
24.4.2 钴和镍的性质和用途(107)	
24.4.3 钴和镍的化合物(107)	
24.5 铂系元素的通性	112
24.6 铂系金属	114
24.6.1 铂系元素的存在和冶炼(114)	
24.6.2 铂系金属的性质和用途(116)	
24.7 铂的化合物	118
本章小结	120
思考题	124
习题	126
第 25 章 铜族和锌族元素	127
25.1 铜族元素的通性	127
25.2 铜族元素的单质	130
25.2.1 铜族元素的存在(130)	
25.2.2 铜、银、金的冶炼(131)	
25.2.3 铜、银、金的性质(133)	
25.3 铜的化合物	135
25.3.1 铜的氧化物和氢氧化物(136)	
25.3.2 铜盐(137)	
25.3.3 铜的络合物(141)	
25.4 银和金的化合物	143
25.5 锌族元素的通性	150
25.6 锌族元素的单质	152
25.6.1 锌族元素的存在(152)	
25.6.2 锌、镉、汞的冶炼(152)	
25.6.3 锌、镉、汞的性质(153)	
25.7 锌族元素的化合物	156
25.7.1 锌的化合物(156)	
25.7.2 镉的化合物(159)	
25.7.3 汞的化合物(160)	
本章小结	165
思考题	169
习题	171

第 26 章 镧系和锕系元素	172
26.1 镧系元素的通性	172
26.2 稀土元素的性质和用途	180
26.2.1 镧系金属的性质(180)	26.2.2 铈和钇(181)
26.2.3 稀土元素的用途(183)	
26.3 稀土元素的存在和分离	184
26.3.1 稀土元素的存在(184)	26.3.2 稀土元素的提取
(185) 26.3.3 稀土元素的分离(187)	26.3.4 稀土金属的
冶炼(191)	
26.4 稀土元素的化合物	192
26.4.1 三价化合物(192)	26.4.2 二价和四价化合物(198)
26.5 锕系元素的通性	200
26.6 放射性	203
26.7 锕系元素的存在和制备	206
26.8 钍和铀的化合物	211
26.8.1 钍的主要化合物(211)	26.8.2 铀的主要化合物
(212)	
本章小结	214
思考题	219
习题	220
第 27 章 稀有气体	221
27.1 稀有气体的通性	221
27.2 稀有气体的存在和发现	224
27.3 稀有气体的物理性质	226
27.4 稀有气体的制取和用途	228
27.5 稀有气体的化合物	231
27.5.1 在高能条件下的化合物(231)	27.5.2 包合物(232)
27.5.3 氙的化合物(233)	
本章小结	241
思考题	244
习题	244
习题答案	246

第 21 章 过渡元素通论

内容提要 本章首先介绍过渡元素的电子构型及其划分范围的几种看法,接着讨论各系列过渡元素的原子半径、电离能和氧化态等特性常数的变化规律,并对过渡元素的单质及其化合物的一般性质作概括的介绍。

所谓“过渡元素”最初是指元素周期表中第 VIII 族的九种元素,长周期前半周期的元素通过这些元素过渡到后半周期。现在过渡元素的概念已经推广,它几乎是 d 区元素的同义词,往往也包括 ds 区元素在内的所有副族元素。过渡元素全部都是金属元素,它们也常常称为过渡金属。过渡元素的电子构型是以其价电子不仅分布在最外层中而且也分布在次外层中为其特征的。因此参加化学反应时最外层电子和次外层电子都可能发生变化,从而这些元素都具有多种氧化态。在周期表的同一周期中,后面的元素和前一元素在性质上差别不是很大;在同一族中,元素虽一般具有相同的最高氧化态,但其性质递变的规律不象主族元素那样的明显。

本章将讨论过渡元素的通性。

21.1 过渡元素的电子构型及其划分

正如第 2 章 2.6.2 中所指出的,人们对过渡元素范围的划分,有着几种不同的看法。本书中所谓的过渡元素是指 d

区也包括 ds 区在内的全部元素,也就是以 IIIB 族(钪族)开始经过第 VIII 族到 IIB 族(锌族)为止共 10 个纵行的 31 种元素(不包括镧以外的镧系元素和铪以外的铪系元素),如表 21-1 中方框所示。

表 21-1 过渡元素(方框中的元素)

s 区		d 区									
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		IB	IIB	
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									

p 区						
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	
					H	He
B	C	N	O	F	Ne	
Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

过渡元素范围的划分是以元素的电子构型(见表 21-2)为依据的。上述过渡元素范围的划分是根据 d 区元素(包括 ds 区)随着核电荷的增加,新增电子都填充在次外层的 d 轨道上这一结构特征为依据的。

另一种看法是以元素的中性原子(游离态的未成键原子)具有未完全充满(即部分填充电子)的 $(n-1)d$ 轨道这一结构上的特征作为划分过渡元素的依据,那么过渡元素只包括从

IIIB 族到第 VIII 族的 d 区元素,而 IB 族和 IIB 族的元素(即由 d 区中划分出来的 ds 区元素)就不应列在过渡元素之内了,因为从 IIIB 族到第 VIII 族元素的价电子构型为 $(n-1)d^{1-9}ns^2$ (钪例外,其价电子结构为 $4d^15s^0$),它们的 $(n-1)d$ 轨道均未全充满,而 IB 和 IIB 族元素的价电子构型分别为 $(n-1)d^{10}ns^1$ 和 $(n-1)d^{10}ns^2$,它们的 $(n-1)d$ 轨道并不具有电子未填满的结构特征。有许多书上是持这样看法的。

此外还有以元素的中性原子或化合态原子的 $(n-1)d$ 轨道未全充满的结构特征作为划分过渡元素范围的依据的,那么 IB 族的铜、银、金(氧化态为 Cu^{+2} 、 Ag^{+2} 、 Au^{+3} 时)应列入过渡元素,而 IIB 族的锌、镉、汞,由于在化合态时的 d 轨道均具有 d^{10} 的构型(它们在所有化合物中的氧化态均为 $+2$),因此不应包括在过渡元素之内。如果单纯以化合态原子的 $(n-1)d$ 轨道未全充满为标准来划分过渡元素的范围,显然 IIIB 族的钪、钇、镧、锕(常见氧化态为 Sc^{+3} 、 Y^{+3} 、 La^{+3} 和 Ac^{+3})却要排除在过渡元素之外了。

对于过渡元素无论采取哪一种划分方法, $(n-1)d$ 轨道是否填满,即 ds 区元素与其他 d 区元素的区别,对于元素的性质是有相当大影响的,这一点在有关章节中将加以说明。

通常将属于元素周期表中第 4、5、6 三个长周期的过渡元素分为三个过渡系。由于 d 轨道可容纳 10 个电子,所以按照本书所采用的过渡元素范围的划分方法,每一过渡系包含 10 种元素。

第一过渡系(第 4 周期的过渡元素)以 Sc(21) 到 Zn(30)

第二过渡系(第 5 周期的过渡元素)以 Y(39) 到 Cd(48)

第三过渡系(第 6 周期的过渡元素)以 La(57) 到 Hg(80)

至于第 7 周期的过渡元素 Ac(89)，由于属于不完全周期，又只有一种元素，所以不作为一个过渡系。

现将这三个过渡系元素的价电子构型列在表 21-2 中。

表 21-2 过渡元素的价电子构型

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
第一过渡系	Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$
第二过渡系	Y $4d^15s^2$	Zr $4d^25s^2$	Nb $4d^45s^1$	Mo $4d^55s^1$	Tc $4d^55s^2$
第三过渡系	La $5d^16s^2$	Hf $5d^26s^2$	Ta $5d^36s^2$	W $5d^46s^2$	Re $5d^56s^2$
	VIII			IB	IIB
第一过渡系	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
第二过渡系	Ru $4d^75s^1$	Rh $4d^85s^1$	Pd $4d^{10}5s^0$	Ag $4d^{10}5s^1$	Cd $4d^{10}5s^2$
第三过渡系	Os $5d^66s^2$	Ir $5d^76s^2$	Pt $5d^96s^1$	Au $5d^{10}6s^1$	Hg $5d^{10}6s^2$

21.2 过渡元素的一些特性常数

21.2.1 原子半径

过渡元素的原子半径数据已列在第 2 章表 2-9 中，这里再用图 21-1 来说明各过渡系元素的原子半径随原子序数的增加而变化的情况。可以看出，同一过渡系的元素，从左到右原子半径依次减小，但是不象 s 区和 p 区元素那样地显著，也就是说原子半径减小得比较缓慢。到接近末尾的几种元素，如第一过渡系中的 Cu 和 Zn，它们的原子半径反而略有增大。构成这种情况的原因是复杂的，一方面由于多数元素的最外

电子层和次外电子层都是未饱和的，这两层未饱和电子层对核电荷的屏蔽效应较差，有较强的有效核电荷；另一方面新增加的电子都是填充在次外层 $(n-1)d$ 轨道上的， d 电子受到较大的屏蔽作用，也就是它受到核电荷的引力较小。因此在同一过渡系中，每增加 1 个核电荷，原子半径也是缩小的，但缩小的程度不太显著，使得过渡系元素自左向右半径缩小得比较缓慢。至于接近过渡系末尾的几种元素的原子半径的略有增大，可能是由于它们的次外电子层已成为屏蔽效应相对较大的 18 电子层，有效核电荷相应减弱的缘故。

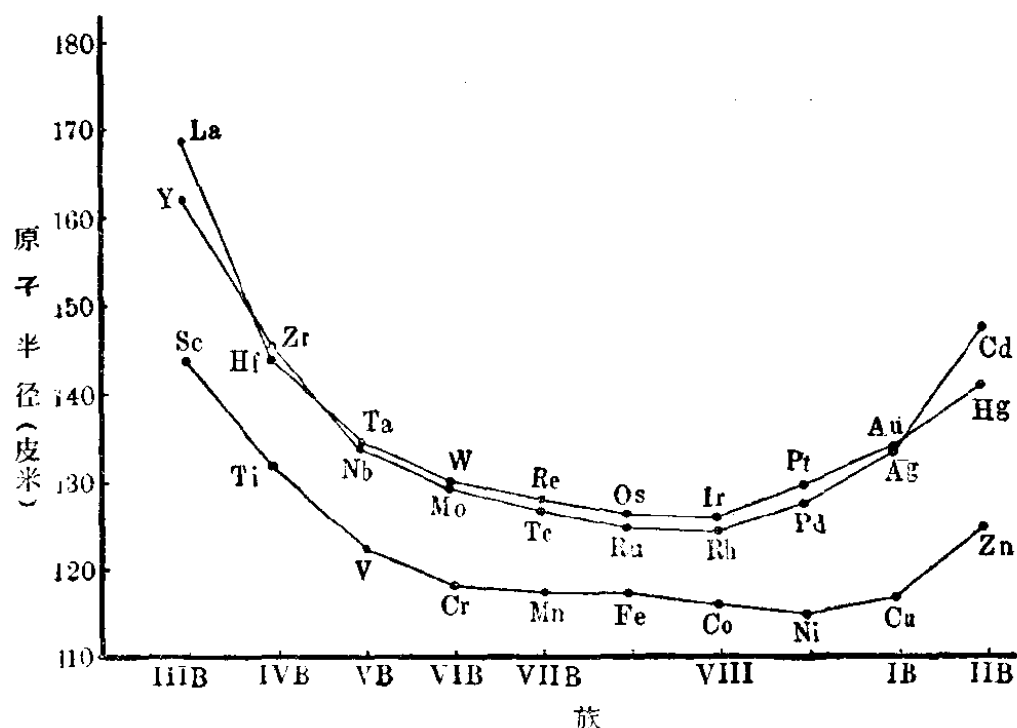


图 21-1 过渡元素的原子半径

由图还可看到，过渡元素第一个族(钪族)的 Sc、Y、La 的原子半径象 IA、IIA 族元素的原子半径一样，自上至下依次增大。但在随后的各族中，自上至下第二个元素的原子半径比第一个元素的原子半径增大 10—20 pm，而第三个元素的原子半径则几乎没有增大，它与第二个元素的原子半径非常

接近,在钛族中甚至 Hf 的原子半径反而小于 Zr 的原子半径。一般认为这种现象是由于镧系收缩的效应(参见第 2 章 2.7.1 和第 26 章 26.1) 几乎正好抵消了同族元素自上至下原子半径的正常增大所造成的。

21.2.2 电离能

图 21-2 表明 3 个过渡系元素的第一电离能 (I_1) 的变化情况。由图可见, 第三过渡系元素(第 6 周期元素)的第一电离能高于其他两个过渡系元素(第 4、5 周期元素)的第一电离能, 这是因为第三过渡系元素的新增电子填入外数第三层的 $4f$ 轨道(镧除外), 而 f 电子对核电荷的屏蔽效应比 d 电子更小, 因而有效核电荷对外层电子的吸引作用相应较强的缘故。还可看到, 第一、二过渡系元素的电离能变化是不规则的, 这两个系列的相应元素的电离能数值存在交错的情况。形成这一情况的原因较为复杂, 但可以认为相应元素的基态

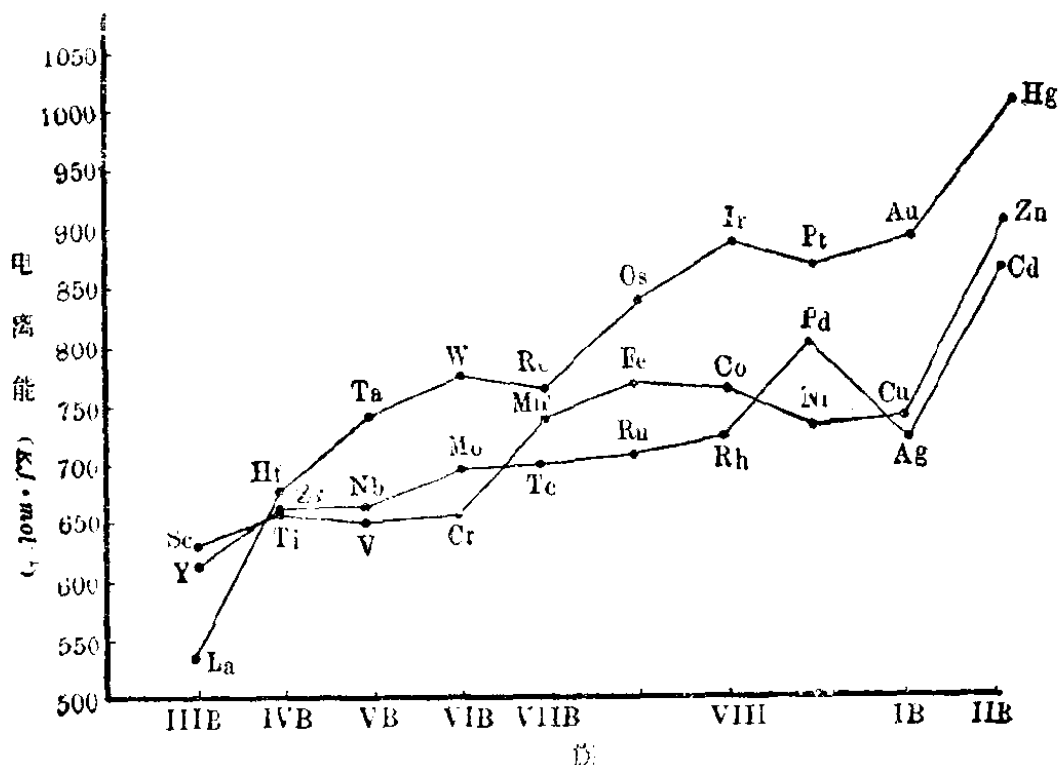
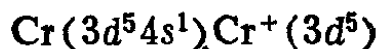


图 21-2 三个过渡系元素的第一电离能

价电子构型的不一致是引起电离能变化不规则的一个必然原因。例如,钒(V)和铌(Nb)是第一、二过渡系中的相应元素,它们的基态价电子结构分别为 $3d^34s^2$ 和 $4d^45s^1$, 二者不一致,而它们的 +1 价离子都具有 d^4s^0 的构型。又如在第一过渡系中,铬(Cr)的基态价电子结构不是 $3d^44s^2$, 而是 $3d^54s^1$, 它的 +1 价离子具有 d^5 的构型:



根据洪特规则, d 轨道半充满能使体系的能量降低而稳定,因此铬的第一电离能较低,而铬后面的一些元素的第一电离能则显著地升高,以致形成电离能曲线交错的情况。

过渡元素的电离能大体上介于 s 区元素和 p 区元素之间,它们的第一电离能的值有一个相当大的变化范围,以镧的 541.1 千焦·摩⁻¹到汞的 1006.3 千焦·摩⁻¹,可以分别与锂和碳的值相比。一般说来,每一过渡系元素的第一电离能从左到右有逐渐升高的趋势,它们的金属性也依次减弱。前面的一些元素第一电离能的值的变化是不大的,它们都是比较活

表 21-3 第一过渡系元素的第一和第二电离能

元 素	第一电离能(千焦·摩 ⁻¹)	第二电离能(千焦·摩 ⁻¹)
Sc	633.0	1234.8
Ti	659.0	1307.1
V	650.2	1413.3
Cr	652.7	1590.8
Mn	717.1	1508.8
Fe	762.3	1560.9
Co	758.6	1644.8
Ni	736.4	1750.9
Cu	745.2	1957.4
Zn	906.3	1732.6

活泼的金属,性质也比较接近,容易形成离子化合物;后面的一些元素,特别是 ds 区的元素,第一电离能的值升高很多,它们的金属性很弱,形成共价化合物的趋势很强。

再考虑到第二电离能。现在以第一过渡系元素为例,将它们的第一和第二电离能的数据列在表 21-3 中。可以看出,第二电离能和第一电离能相差不多,所以过渡元素一般都能生成 M^{2+} 化合物,而 M^+ 的化合物是不常见的。也可以看到 Cu 的第二电离能比这一系的其他元素都大,这就可以解释 Cu 能够形成 +1 价化合物,而其他同系元素形成 +1 价化合物则比较困难。

21.2.3 氧化态

过渡元素的一个最重要的特征是它们几乎都具有多种氧化态。过渡元素所显的氧化态与它们的价电子结构有关,它们的价电子结构为 $(n-1)d^{1-10}ns^2$,在电子填充的过程中,先填充 ns 轨道,随后才填入 $(n-1)d$ 轨道,可以认为 ns 轨道比 $(n-1)d$ 轨道稳定,但是过渡元素在形成化合物而电离时,首先失去的并不是 $(n-1)d$ 电子而是 ns 电子。过渡元素外层的 ns 电子大多数是 2 个,所以过渡元素一般都显 +2 的氧化态。它们的次外层 $(n-1)d$ 轨道和最外层 ns 轨道的能量非常接近,而且 $(n-1)d$ 轨道又仅是部分填充电子,没有达到稳定的电子层结构,所以部分或全部的 $(n-1)d$ 电子也可以参与成键。这样,过渡元素便表现出多种氧化态。

现将具有代表性的第一过渡系元素的各种氧化态列在表 21-4 中。

钪 (Sc) 的 2 个 s 电子参加成键时,氧化数为 +2; 2 个 s 电子和 1 个 d 电子都参加成键时,氧化数为 +3。钛 (Ti) 的 2 个 s 电子参加成键时,氧化数为 +2; 2 个 s 电子和 1 个 d 电

表 21-4 第一过渡系元素的氧化数

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
价电子构型	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
氧化数				(+1)					+1	
	(+2)	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	(+3)	(+3)	
		+4	+4	(+4)	+4	(+4)	(+4)	(+4)		
			+5	(+5)	(+5)	(+5)	(+5)			
				+6	+6	(+6)				
					+7					

上表所列的氧化数,最重要和最常见者用黑体字印刷,它们一般是最稳定的氧化态;放在括号内的,表示不稳定的或未确知其存在的氧化态。以后各章中所列的氧化数也是这样。

子参加成键时,氧化数为 +3; 2 个 s 电子和 2 个 d 电子都参加成键时,氧化数为 +4。同样,钒(V)的氧化数表现为 +2、+3、+4 和 +5,铬(Cr)的价电子构型由于 $3d$ 轨道趋于半充满,所以是 $3d^54s^1$ 而不是 $3d^44s^2$,它可能由单个 s 电子成键而具有 +1 的氧化态,当成键电子涉及不同数 d 电子时,氧化数可能为 +2、+3、+4、+5 和 +6; 锰(Mn)的氧化数表现为 +2、+3、+4、+5、+6 和 +7。前面这 5 个元素表现最高氧化态时,价电子中的所有 s 电子和 d 电子都参加成键,所以它们的最高氧化数和元素所在族的号数相同。后面的 5 个元素, d 价电子超过 d^5 的构型,未成对的 d 电子依次减少,于是所有 d 电子都参加成键的趋势减小,因而第 VIII 族中铁(Fe)的最高氧化数仅表现为 +6。以后各元素的最高氧化数依次降低。铜与铬类似,由于它的 $3d$ 轨道趋于全充满,它的价电子构型不是 $3d^94s^2$,而是 $3d^{10}4s^1$,因此 +1 是铜的常见的氧化态。

由表 21-3 可以看到,同系列过渡元素的可变氧化态形成一个有规则的“金字塔”,其中只有 $\text{Sc}(+2)$ 和 $\text{Co}(+5)$ 这两种氧化态还未确知其存在。这表明同系列过渡元素的氧化态变化呈现一定的规律性。

需要指出,除表 21-3 中所列的这些氧化态之外,第一过渡系的有些元素在络合物中还出现零或负的氧化态,例如羰基络合物 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中的 Cr^0 , $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-1}$ 中的 Mn^{-1} , $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 中的 Fe^{-2} 等。

第二、三过渡系元素的氧化态变迁趋势与上述第一过渡系元素是一致的,只是第二、三过渡系中某些元素的氧化态与第一过渡系的同族元素不相同。如第二和第三过渡系的钌(Ru)和锇(Os)和它们的同族元素铁(Fe)不同, Ru 和 Os 在 RuO_4 和 OsO_4 中都具有+8的最高氧化态。 Ru 和 Os 两种元素和 Fe 的氧化态之间的差异,主要归因于这两种元素原子半径的增大。另外,与 Co 同族的 Rh 和 Ir 可得+6的最高氧化态,与 Ni 同族的 Pt 可得+5、+6的高氧化态。

在过渡元素的各族中,自上至下元素的各种氧化态的稳定性是有区别的。一般地说,下面的第二、三过渡系元素的较高氧化态比上面的第一过渡系同族元素的较高氧化态来得稳定,所以在形成化合物时,第二、三过渡元素趋向于出现高氧化态,而第一过渡系元素则一般容易出现低氧化态。

21.3 过渡金属的一般性质

过渡元素的价电子结构的共同特点是最外电子层都只有2个(或1个)电子,次外电子层上电子未填满,它们的价电子结构的差异主要表现在 $(n-1)d$ 轨道中电子数的不同,因此