

## 第十九章 铜副族和锌副族



### § 19-1 铜副族元素

#### 一、通性

- 1、和碱金属相比：铜族元素18电子层结构对核的屏蔽效应比8电子结构小的多，故原子半径较小，第一电离势较大，结果铜族不如碱金属活泼；
- 2、铜族元素有+1、+2、+3等氧化态，碱金属只有+1；
- 3、铜族元素，自上而下，原子半径增加不大，而核电荷明显增加。因此铜族元素的金属活泼性递减，和碱金属相反。

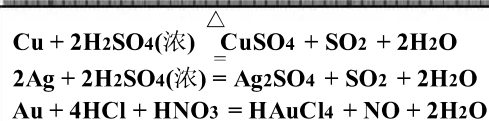
4. 铜族元素的标准电极电势比碱金属为正，所以铜族元素在水溶液中的化学活泼性远小于碱金属，且其活性从Cu到Au降低。

5. 18电子构型离子有强的极化力和变形型，铜族元素易形成共价化合物。另外由于d、s、p轨道能量相差不大，能级较低的空轨道较多，所以铜族元素也易形成配合物。

#### 二、单质的物理及化学性质

导电性、很好的延展性(面心立方晶体)、生成合金。

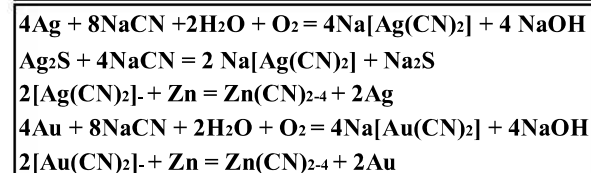
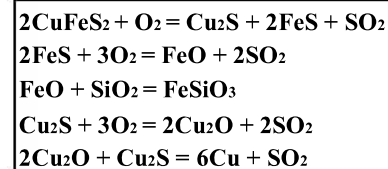
化学活性差，且从铜到金降低。在干燥空气和水中无反应。Cu、Ag、Au不能与稀盐酸和硫酸作用放出氢气。



和卤素作用按Cu、Ag、Au顺序降低，Cu在常温和Cl<sub>2</sub>反应，Ag作用慢，Au只有加热才反应。

Cu、Ag加热可直接和S反应，生成CuS和Ag<sub>2</sub>S，金则不能直接生成硫化物。

#### 三、铜族元素的存在和冶炼



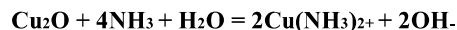
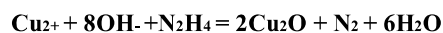
## 四、铜族元素的重要化合物

## 1. 氧化数为+1的化合物

## 1)、氧化物和氢氧化物

在Cu(I)和Ag(I)盐的溶液中加入NaOH时，先生成相应的氢氧化物，随后立即脱水变成相应的氧化物， $M_2O$ 。

$Cu_2O$ 对热是稳定的，1508K熔化也不分解； $Ag_2O$ 在573K即分解为银和氧。



$Ag_2O$ 在强碱溶液中易溶解：

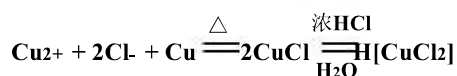
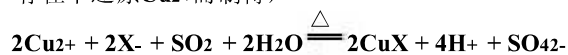
2)、 $AgNO_3$ 

Cu(I)不生成硝酸盐。 $AgNO_3$ 不稳定，受热易分解， $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$

$AgNO_3$ 受日光直接照射时，也能逐渐分解，故装在棕色瓶中。 $E^0(Ag^+/Ag)=0.799V$ 。即使在室温，许多有机物都能将它还原成黑色Ag粉，如皮肤或布与它接触后都会变黑。

## 3)、卤化物

$CuX$ ，由F $\rightarrow$ I溶解度依次降低。 $CuF$ 由于溶解度较大，Cu $\rightarrow$ 易歧化。 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 $CuI$ 都可在适当的还原剂( $SO_2$ 、 $Sn^{2+}$ 、Cu等)在相应的卤素离子存在下还原 $Cu^{2+}$ 而制得，



$Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$  (此反应是碘量法测定铜含量的依据)

 $AgX: AgF \rightarrow AgI$ 

可溶 $\rightarrow$ 溶解度减小，(离子极化，颜色加深)

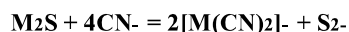
可用荷移跃迁解释：阴离子的变形性越大，它与阳离子组成的化合物越是容易发生荷移跃迁，吸收光谱的谱带越是向长波方向移动，化合物的颜色越深。

卤化银有感光分解的性质：

$AgBr = Ag + Br$ ，通过定影、显影处理得照片底片。

## 4)、硫化物

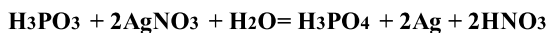
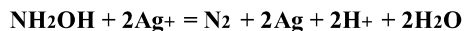
$Cu+(Ag^+) + H_2S = Ag_2S \quad Cu_2S$  (溶解度很小)，可溶于热浓 $HNO_3$ 或氰化钠。



5)、配合物(学生自学)

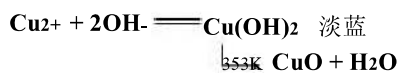
6)、Ag<sup>+</sup>的氧化性:

$E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ , 中强氧化剂。

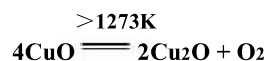


2. 氧化数为+2的化合物

1)、氢氧化铜和氧化铜

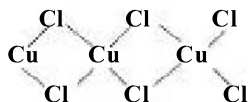


$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 微显酸性:

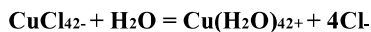


2)、 $\text{CuCl}_2$ :

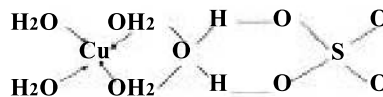
$\text{CuCl}_2$ 为共价化合物,不但易溶于水,易溶于乙醇、丙酮。



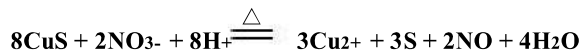
浓的 $\text{CuCl}_2$ 呈黄绿色,稀溶液呈兰色,两者并存呈绿色。其平衡如下:



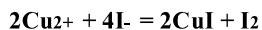
3)、 $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (胆矾)



4)、 $\text{CuS}$ , 溶解度很小的黑色固体,不溶于稀酸,只能溶于热的稀硝酸中或浓 $\text{NaCN}$ 中,

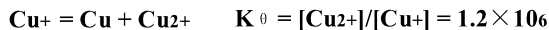


5)、 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^+$ 的互相转化



$\text{CuI}$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 5.06 \times 10^{-12}$ ,可解释上述反应的发生。

$\text{Cu}^+$ 不稳定,发生歧化。电子结构 $\text{Cu}3\text{d}^{10}$ , $\text{Cu}^{2+}3\text{d}^9$ , $\text{Cu}^+$ 应更稳定。 $\text{Cu}^{2+}$ 的第二电离能高也支持 $\text{Cu}^+$ 的稳定性,如 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 等。但 $\text{Cu}^{2+}$ 的水合热高, $-2100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,故 $\text{Cu}^{2+}$ 水溶液中是稳定的。



$\text{Cu}^+$ 的化合物除不溶解的或以配合离子形式存在外,其它都是不稳定的。

3. 氧化数为+3的化合物

$\text{Au}$ 表现出+3、+1,但以+3最稳定。 $\text{Au}^+$ 容易歧化。

## § 19-2 锌族元素

### 一、通性

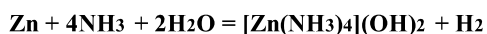
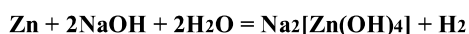
其结构特征(n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>2</sup>, 其特征氧化数为+2, Cd和Hg有氧化数为+1(Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup>)的化合物。

### 二、单质的物理性质及化学性质

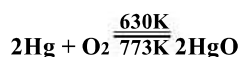
其熔、沸点低于碱土金属和铜族, 并依Zn、Cd、Hg顺序下降。汞是金属中熔点最低的。

**Hg**: 根据其性质, 做温度计、压力计、紫外灯、汞齐等, 但应注意其毒性。

Zn是活泼金属, 和稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和盐酸作用放出H<sub>2</sub>, 在空气中燃烧成ZnO。Zn还是两性金属, 可和碱反应放出H<sub>2</sub>。

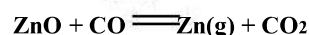
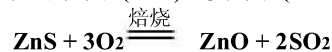


Hg不活泼, 只有加热至沸(630K)时才缓慢氧化, 但它在773K时, 重新分解成氧和Hg,

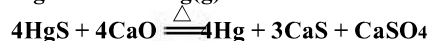
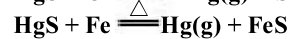
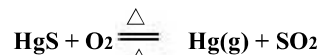


### 三、锌、汞的存在和冶炼

锌: 闪锌矿(ZnS)、菱锌矿(ZnCO<sub>3</sub>)、红锌矿(ZnO)



汞: 辰砂(HgS)

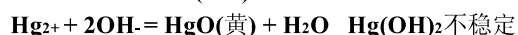
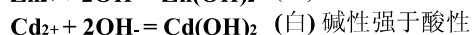


### 四、锌族元素的重要化合物

M<sub>2</sub><sup>+</sup>为18电子型离子, 均无色。一般化合物也无色, 但18e的变形性和易变形的阴离子结合成深色低溶解度的化合物。

#### 1. 氧化数为+2的化合物

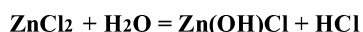
##### 1)、氢氧化物和氧化物



Cu族和Zn族的所有氢氧化物易脱水成为氧化物, 这是它们的共性。Ag、Au、Hg的氧化物也易受热分解为单质。

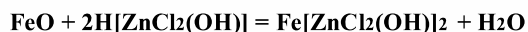
## 2)、卤化物

**ZnCl<sub>2</sub>**: 易溶于水, 有部分水解,



浓溶液中:  $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H[ZnCl}_2(\text{OH})]$

(有显著酸性, 能溶解金属氧化物):

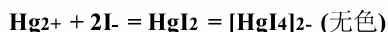
**HgCl<sub>2</sub>**和**HgI<sub>2</sub>**:

**HgCl<sub>2</sub>**熔点低, 易升华, 叫升汞, 有毒, 溶解度小。  $\text{HgCl}_2 + 2\text{Cl}^- = [\text{HgCl}_4]^{2-}$

**HgCl<sub>2</sub>**在水中水解, 在氨水中氨解:



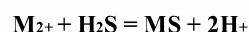
**SnCl<sub>2</sub>**在酸性溶液中可把**HgCl<sub>2</sub>**还原成**Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (白色沉淀), 过量**SnCl<sub>2</sub>**进一步还原**Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**成黑色**Hg**:



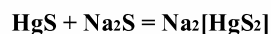
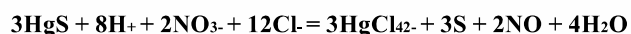
**K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]**和**KOH**的混合溶液, 成为奈斯勒试剂, 可检测微量**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**:



## 3)、硫化物



**ZnS**白、**CdS**黄、**HgS**黑, 溶解度依次减小, **ZnS**溶于稀**HCl**, **CdS**溶于浓**HCl**, **HgS**只溶于王水。



**ZnS**+**BaSO<sub>4</sub>**叫锌钡白(立德粉), 优良的白色颜料, **ZnS**做荧光粉的主要材料。

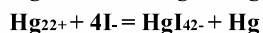
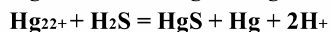
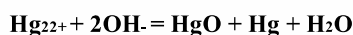
## 4)、配合物(学生自学)

## 2. 氧化数为+1的化合物

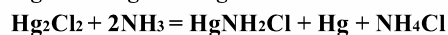
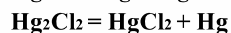
在水中能稳定存在的只有**Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>**,



上述**K<sup>0</sup>**值不是太大, 通过适当条件改变其平衡(加入沉淀剂、络合剂)



$\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{白})$  (无毒、无味, 俗名甘汞)。



此反应可用来检验**Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>**。