

# 第19章

## 过渡元素（一）

## 本章内容

1. 过渡元素通性
2. 钛、钒的重要化合物
3. 铬副族、锰的重要化合物

## 本章基本要求

1. 过渡元素通性
2.  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  的主要性质
3.  $\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Cr(VI)}$  的氧化物、氧化物的水合物、盐的性质
4. Mo、W 重要化合物的主要性质
5.  $\text{Mn(II)}$ 、 $\text{Mn(IV)}$ 、 $\text{Mn(VI)}$ 、 $\text{Mn(VII)}$  重要化合物的主要性质

# 19-1 引言



*d*-block transition elements

- ❖ 最后的电子填充  $d$  ( $ds$ ? 本书采用不含) 或  $f$  能级的元素称为 **过渡元素**，又称为 **过渡金属**。
- ❖ 分为 **外** 过渡元素 ( $d$  区元素) 和 **内** 过渡元素 ( $f$  区元素: 镧系、锕系)。
- ❖ 第一过渡系元素: 第4周期的Sc到Ni;  
第二过渡系元素: 第5周期Y到Pd;  
第三过渡系元素: 第6周期La到Pt.

\*Lanthanides

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

†Actinides



# 金属的分类

金属

87

准金属

5

非金属

17

金属

黑色金属

**Fe、Cr、Mn**及它们的合金(Fe、C合金即钢铁)

轻有色金属( $<4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ): **K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Al**等。化学性质活泼。

重有色金属( $>4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ): **Cu、Zn、Cd、Hg、Sn、Pb、Bi、Co、Ni**等。

贵金属( $10.4\sim22.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ): **Au、Ag、Pt、Ir、Os、Ru、Rh、Pd**等。熔点高,化学性质稳定。

稀有金属: **Li、Rb、Cs、Be、Ti、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ga、In、Tl、Ge**稀土和超铀元素等。

准金属: **B、Si、Se、Te、As**等。性脆,热和电的不良导体,电负性较大(1.8~2.1)

有色金属

## 元素的丰度

化学元素在地球系统中的平均含量称为丰度  
通常用克拉克（clark）值表示（质量百分比  
或原子百分比）。

## 含量最多的 金属元素

	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Ti
%	8.05	4.65	2.96	2.5	2.5	1.87	0.46

## 存在形式

除**Au**、**Ag**等以**单质**存在外，其余的以化合态存在，化合态中最主要的是氧化物（在周期表左侧）及含氧酸盐和硫化物（周期表右侧）两类

中国金属矿藏最丰富的是**U**、**W**、**Sn**、**Mo**、**稀土**、**Ti**、**Sb**、**Hg**、**Pb**、**Zn**、**Fe**、**Au**、**Ag**、**Mg**等。其次是**Cu**、**Al**、**Mn**等。

## 19-2 过渡元素的基本性质

### 1. 共性

- ▣ 均为金属, 硬度较大, 熔点和沸点较高(3高); 有良好的导热、导电性, 易生成合金。
- ▣ 还原能力较强
- ▣ 大多有多种氧化态, 水合离子和酸根离子常呈一定的颜色
- ▣ 具有部分填充的电子层, 能形成一些顺磁性化合物
- ▣ 原子或离子形成配合物的倾向较大。因为有空的价格轨道, 与配位原子形成  $\sigma$  配键; 又有富裕的d电子, 可与配体的  $\pi^*$  反键轨道或nd空轨道形成反馈  $\pi$  键。

## 2、过渡元素原子的电子构型

- ▣ 具有部分填充的d壳层电子（Pd例外）
- ▣ 价电子构型  $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$  （Pd  $(n-1)d^{10}ns^0$ ）
- ▣  $(n-1)d$ 、 $ns$  能级交错、能量差值小，因此d电子成键能力强

### 3. 氧化数

### 具有多种氧化数

族	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			I B	II B
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	$+2$ $+3$	$+3$ $+4$	$+3$ $+4$ $+5$	$+2$ $+3$ $+6$	$+2$ $+3$ $+4$ $+6$ $+7$	$+2$ $+3$	$+2$ $+3$	$+2$ $+3$	$+1$ $+2$	$+2$

■ 稳定氧化数

+2氧化态几乎为所有过渡元素的特征氧化态

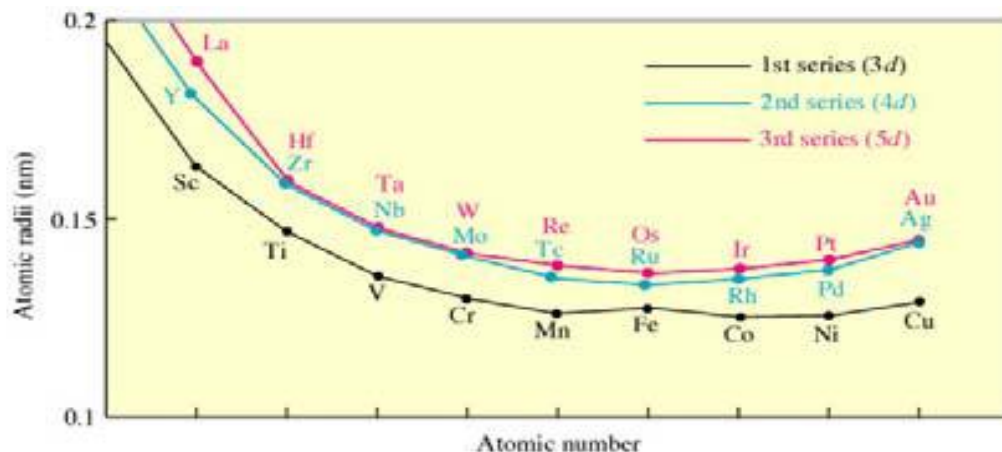
1. 从左到右, 元素最高氧化数升高, VII B后又降低; 元素最高氧化数一般与族号相同, 但VIII、I B例外。

2. 从上往下, 高氧化数化合物稳定性增加, 低氧化数化合物相反 (与p区金属的惰性电子对效应相反)。



## 4. 金属半径和离子半径

1. 同一周期元素从左到右金属半径**缓慢减小**，到铜族前后又稍增大



2. 同族元素从上往下半径增大，但五、六周期(除IIIB外)同族元素金属或离子半径十分接近。

——**镧系收缩** 镧系元素随核电荷增加，半径缓慢下降现象

**镧系收缩**——

- 五、六周期(除IIIB外)同族半径十分接近，性质极为相似
- 第六周期的过渡元素**非常致密**，密度大

## 5. 单质的性质

### ► 物理性质

最外层s电子和次外层d电子都可参与成键，键强度增加

密度大  
熔点高  
硬度大  
机械性能强  
电和热的导体

除钪和钛 $< 5$ 外，其余的均 $> 5$ ，都是**重金属**

**密度最大**的是铂系元素Os  $22.54 \text{ g.cm}^{-3}$

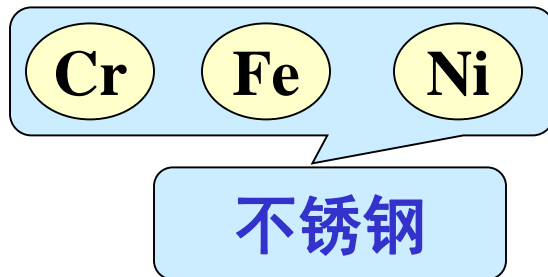
**熔点最高** W-3683K Hg-234K

**硬度最大** Cr-9 Na-0.4

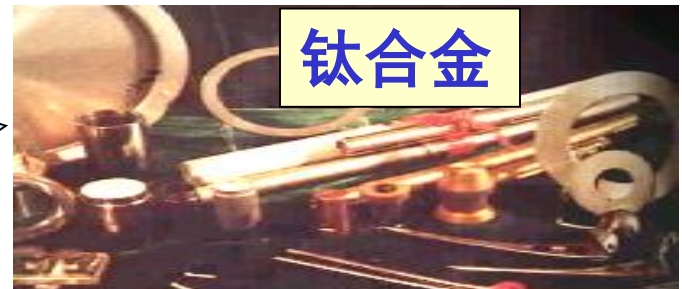
**延展性最好** Au, Pt

**导电** Ag- Cu-Au

过渡元素具有优良的机械加工性，彼此间以及与非过渡金属组成具有多种特性的合金，在工程材料方面有着广泛的应用

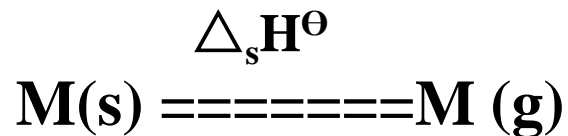


耐腐蚀  
机械性能强



# 物理性质与金属键强弱有关

金属键的强度，可以由金属的升华热来衡量：



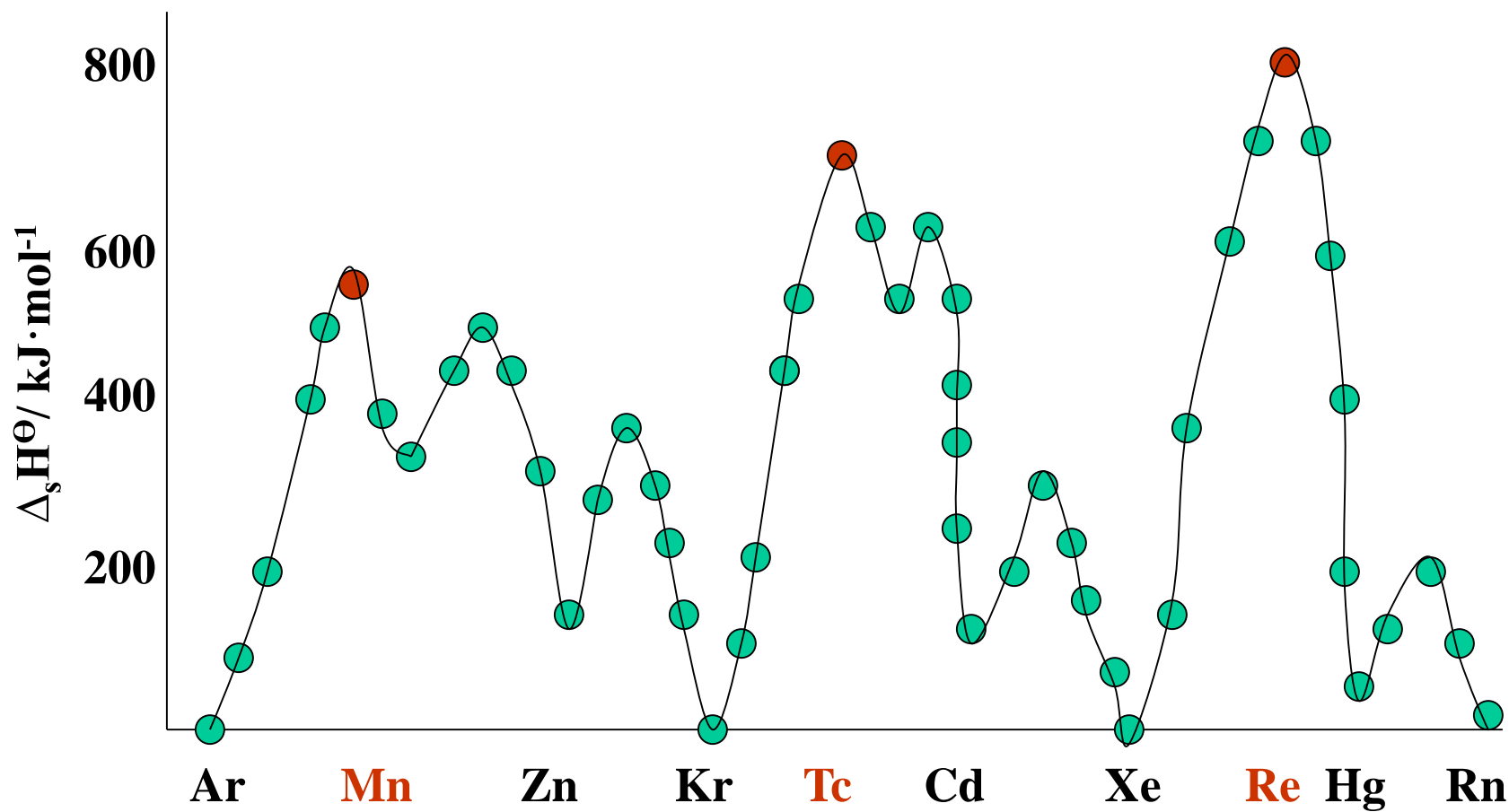
升华热(原子化热)——1mol金属由晶态转变为自由原子所需的能量，即折散金属晶格所需的能量，单位：kJ mol<sup>-1</sup>。  
金属键越强，升华热越高，其熔沸点也高，硬度也大。

升华热决定于：(1) 升华热与核间距成反比，从Li→Cs递减。  
(2) 价电子数增加，升华热也随之增加：

	Na	Ca	Fe	W
价电子数	1	2	8	6
$\Delta_s H^\ominus$ kJ.mol <sup>-1</sup>	108	177	416	837

金属键的强度也呈周期性变化

## 金属键的强度的周期性变化



三个长周期元素的升华热

## ➤ 化学性质

1、d区元素中以**IIIB族元素**的化学性质最活泼。能与空气、水、稀酸等反应。

2、第一过渡系元素比较活泼，除V外，均能与稀酸反应置换出氢。

3、第二、第三过渡系元素不活泼(IIIB族例外)

均不能与稀酸反应，W和Pt不与浓硝酸反应，但溶于王水，Nb、Ta、Ru、Rh、Os、Ir等不与王水反应。

金属主要的共同特性是易失去最外层电子变成金属阳离子，具有较强的还原性



- 对于气相反应，金属原子失去电子难易程度用电离能来衡量
- 对于溶液中的反应，金属失去电子的能力用标准电极电势来衡量， $\varphi^\ominus$ 值越小（越负）的金属越活泼，还原性越强。

### 金属活动顺序表

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Cd	Fe	Ni	Pb	Sn	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
与水反应				与水蒸气反应						与稀酸反应					与氧化酸反应		与王水反应		



# 金属的提炼

金属的提炼：矿石的富集→冶炼→精炼

## □ 热分解法

**焙烧**金属氧化物(氢后金属)： $2\text{Ag}_2\text{O}====4\text{Ag}+\text{O}_2$

**焙烧**金属硫化物： $\text{HgS}+\text{O}_2==\text{Hg}+\text{SO}_2$

## □ 热还原法

**碳还原剂**： $\text{M}_2\text{O}_3+3\text{C}==2\text{M}+3\text{CO}(\text{g})$  ( $\text{M}=\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ )

$\text{MO}+\text{C}==\text{M}(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ )

**氢还原剂**： $\text{WO}_3+\text{H}_2====\text{W}+3\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta_f H^0$ 小的 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 等)



**活泼金属还原剂**： $\text{M}_2\text{O}_3+\text{Al}==2\text{M}+3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ )

$\text{TiCl}_4+2\text{Mg}==3\text{Ti}+2\text{MgCl}_2$

$\text{RECl}_3 + 3\text{Na} == 3\text{NaCl} + \text{RE}$  ( $\text{RE}=\text{希土}$ )

## □ 电解法

**电解熔盐**（活泼金属制备如 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ 等）

$\text{Al}$ 以后的制备用电解盐溶液法（如 $\text{Zn}$ 等）

## 6. 过渡元素化合物的一般性质

### ❖ 氧化物、氢氧化物的酸碱性

最高氧化态氧化物、氢氧化物的酸碱性变化与主族元素的变化规律基本是相同的，但其递变过程不如主族明显。

- 同周期元素比较，从左到右，碱性减弱，酸性增强。
- 同族元素比较，从上到下，碱性增强，酸性减弱。
- 同元素不同价态比较，高价态酸性较强，低价态碱性较强

### ❖ 容易形成配合物

- 过渡元素的价电子轨道多 $(n-1)d, ns, np$ 。空价电子轨道可以接受配体电子对形成 $\sigma$ 配键。填满的d电子对可以与配体形成d- $\pi$ 反馈键。
- 离子一般具有较高的电荷、较小的半径，极化力强，对配体有较强的吸引力。
- d区元素原子—区别在d、f层，某些元素性质有许多共性，难以分离提纯，如Zr和Hf，Nb和Ta，Mo和W。利用其容易形成配合物，可以用萃取和离子交换的方式分离。



## 7. 过渡金属及化合物的磁性

多数过渡元素的原子或离子有未成对电子，  
所以具有顺磁性

离子	$\text{VO}^{2+}$	$\text{V}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
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
磁矩( $\mu$ )/B.M.	1.73	2.83	3.83	5.92	4.90	3.87	2.83	1.73

未成对d电子越多， $\mu$ 越大

## 8. 过渡金属离子及化合物的颜色

过渡元素的**水合离子**大部分都有一定的颜色，这是因为电子的跃迁能级一般在可见光的范围( $d^0$ 结构的离子无色)：

水合离子	$Ti^{3+}$	$V^{2+}$	$V^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
颜色	紫红	紫	绿	蓝紫	肉色	浅绿	浅紫	粉红	绿

同一中心离子与不同配体形成配合物时,由于晶体场分裂能不同,  $d-d$ 跃迁时所需能量不同, 而显**不同的颜色**



# 19-3 钛副族元素

## 概述

### 稀有金属

#### 1. 存在和发现

d区	IV B族	Ti	Zr	Hf	Rf
		钛	锆	铪	铪

**钛** 1791年发现，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等常见元素的还多。∴难提炼应用晚∴称稀有元素  
主要矿物有**金红石矿** $\text{TiO}_2$ 和**钛铁矿** $\text{FeTiO}_3$

**锆** 1789年发现，1914年才制得纯锆  
含量比Cu、Zn、Pb等常见元素的还多  
存在很分散，主要有**锆英石** $\text{ZrSiO}_4$

# 单质的性质和用途

## ❖ 价电子构型和氧化态

	价电子层	氧化态	$\varphi_A^0$ ( $\text{MO}^{2+}/\text{M}$ )
Ti	$3d^2 4s^2$	+3, +4	-0.86
Zr	$4d^2 5s^2$	+4	-1.54
Hf	$5d^2 6s^2$	+4	-1.70

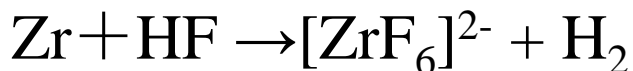
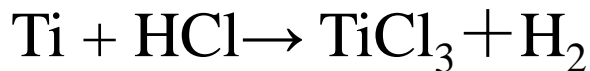
从上到下，高价态趋于稳定

## ❖ 化学性质

① **加热**时，能与 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、S和 $\text{X}_2$ 等反应；

**室温**不与水、空气、稀酸等反应

② 由  $\varphi_A^0$  知，属较活泼的金属，但是它们的表面**容易形成氧化膜保护层**，所以它们具有抗腐蚀性。



钛能与热浓盐酸或热硝酸中。

但Zr和Hf则不溶，它们最好溶剂是HF

## ❖物理性质与用途

**钛**——银白色金属、密度小、硬度大，表面形成一层氧化物保护膜，钛抗腐蚀性强(酸、碱、氧化性强的气体、海水)，亲生物(生物金属)及有记忆性的金属。

可用来制造超音速飞机、潜艇化工设备、卫星和医疗

钛



钛-铝-钒合金  
(90%Ti,6%Al,4%V)用来制作骨  
螺钉，人工关节



钛合金



空中金属



北京国家大剧院——钛、玻璃球面

# 钛的冶炼

浓硫酸浸取



还原除铁



浸取液水解制 $\text{H}_2\text{TiO}_3$



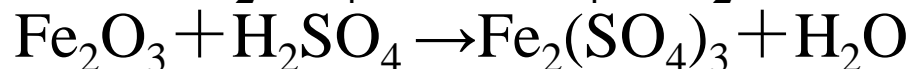
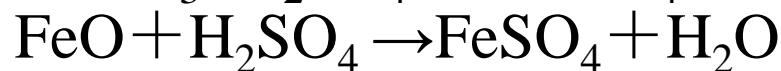
过滤灼烧制 $\text{TiO}_2$



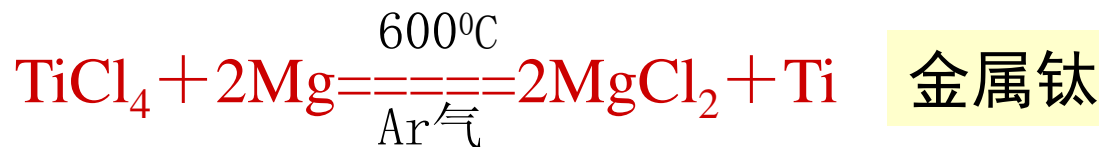
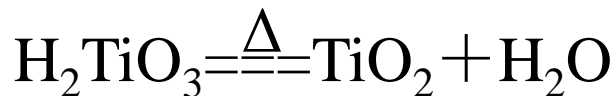
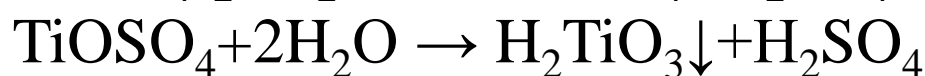
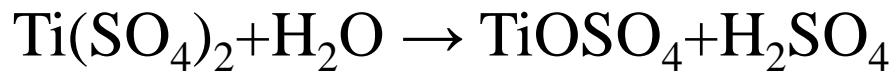
氯化制 $\text{TiCl}_4$



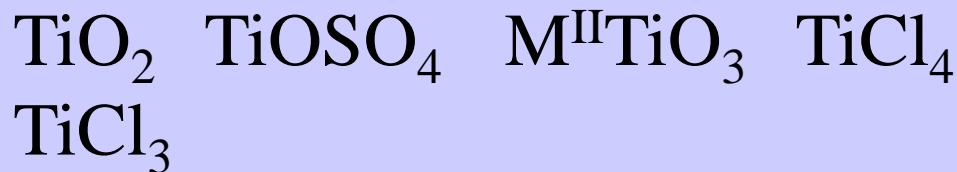
金属还原



在浸取液中加入铁粉使 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ，然后在冰点下结晶出绿矾，过滤，去除铁



# 钛的化合物

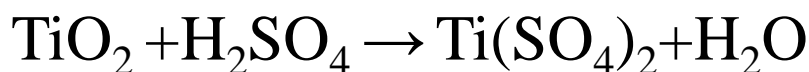


## 1. $\text{TiO}_2$ (俗称钛白)

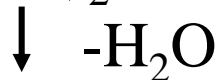
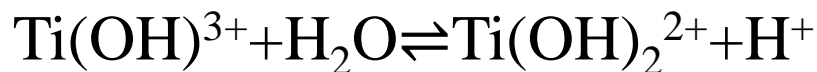
三种晶形：金红石、锐钛型、板钛型；

钛白难熔、难溶固体，**两性偏碱**

溶于氢氟酸  
浓硫酸

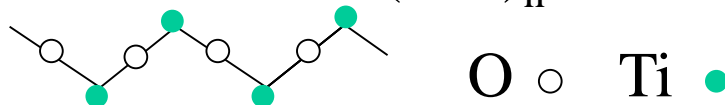


生成  $\text{TiO}^{2+}$ ，而非  $\text{Ti}^{4+}$ ；电荷多半径小，离子势  $\phi = Z/r$  大  
极易水解  $\text{Ti}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$

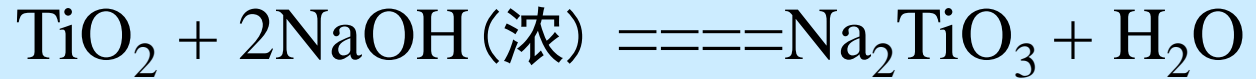


$\text{TiO}^{2+}$  钛酰、钛氧

在水溶液中  $\text{TiO}^{2+}$  以锯齿状长链  $(\text{TiO})_n^{2n+}$  形式存在



溶于浓碱

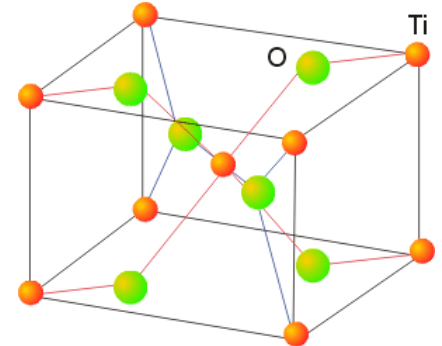


❖ 钛白(金红石晶型)是高级**白色颜料**，1克钛白就可以涂450平方厘米的面积，具有高的遮盖性(>铅白)和持久性(>锌白)。也可用于**纸张填充剂和陶瓷工业**。



钛白+其他组分  
→构成...颜色

- ❖ 氧化物半导体，常用于光催化反应
- ❖ 乙醇脱水、脱氢的催化剂;
- ❖ 压电陶瓷 $\text{BaTiO}_3$



金红石 $\text{TiO}_2$ 的结构



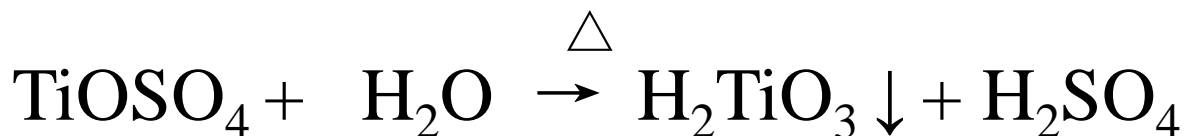
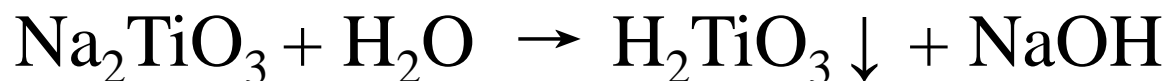
## 2、钛酸盐 $M^{II}TiO_3$ 和钛氧盐 $TiOSO_4$

钛酸盐大多难溶于水。如  $BaTiO_3$  压电陶瓷材料。

$Na_2TiO_3$  可溶

硫酸氧钛( $TiOSO_4$ )为白色粉末可溶于冷水。

两者均易水解，生成白色偏钛酸沉淀



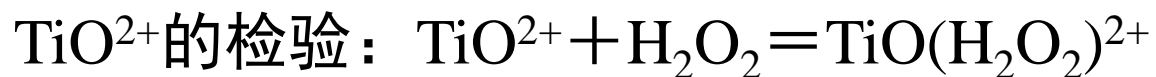
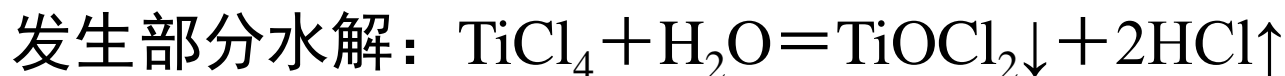
水解得 $\alpha$ 型钛酸（正钛酸），它溶于酸和碱而具有两性；

$\beta$ -钛酸——二氧化钛溶于浓硫酸所得溶液加热煮沸，发生水解，得到不溶于酸、碱的水合二氧化钛沉淀

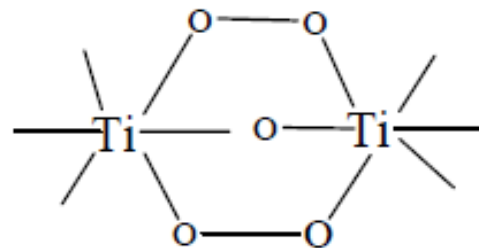
### 3、四氯化钛TiCl<sub>4</sub>

TiCl<sub>4</sub>是易挥发的共价型分子化合物，无色液体，有刺激性气味，易溶于有机溶剂，极易水解。

在潮湿的空气中冒**白烟**



(弱酸中橙黄色，强酸中橙红色)

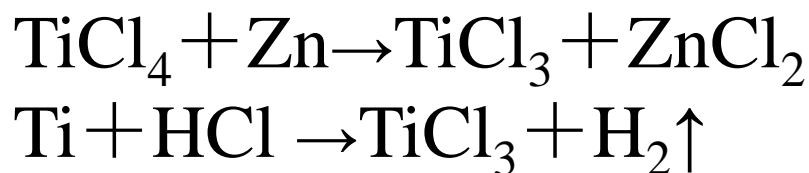


TiCl<sub>4</sub>是制备金属钛及其化合物的重要原料，有机反应催化剂

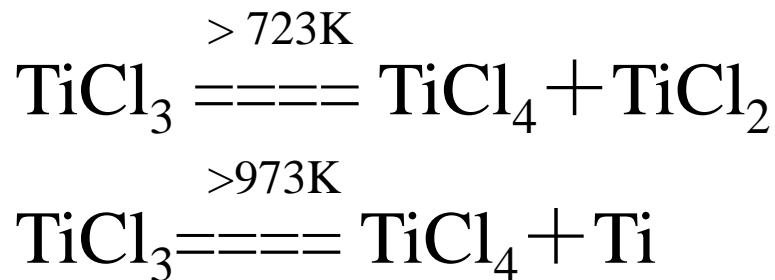
#### 4、三氯化钛TiCl<sub>3</sub>

Ti<sup>3+</sup>为d<sup>1</sup>构型离子，呈紫色，具有较强的还原性

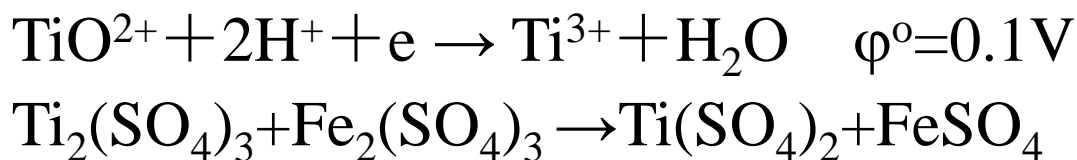
##### TiCl<sub>3</sub>的制备



##### TiCl<sub>3</sub>的热稳定性



##### Ti<sup>3+</sup>的还原性



此反应用于Ti<sup>3+</sup>的滴定,用KSCN作指示剂

比Sn<sup>2+</sup>还原性还强，易被air氧化  $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}^{2+} + \text{H}^+$

## 习题19-3



根据以下实验说明产生各种现象的原因并写出有关反应方程式

- (1) 打开装有四氯化钛的瓶塞，立即有白烟；
- (2) 向此瓶中加入浓浓盐酸和金属锌时，生成紫色溶液；
- (3) 缓慢地加入氢氧化钠至溶液呈碱性，则析出紫色沉淀；
- (4) 沉淀过滤后，先用硝酸，然后用稀碱溶液处理，有白色沉淀生成；
- (5) 将此沉淀过滤并灼烧，最后与等物质的量的氧化镁共熔

解: 1.  $\text{TiCl}_4$  发生**水解冒白烟**:  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{HCl}$

2.  $\text{TiCl}_4$  被还原:  $\text{TiCl}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{TiCl}_6^{2-} + \text{H}^+$

$\text{TiCl}_6^{2-} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{TiCl}_3 (\text{紫色}) + \text{Cl}^-$

3. 反应生成 **$\text{Ti}(\text{OH})_3$  紫色沉淀**:  $\text{TiCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{NaCl}$

4.  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  被硝酸氧化为  $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ ，用稀碱处理生成钛酸沉淀:

$\text{Ti}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{TiO}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

$\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{NaNO}_3$

5. 钛酸灼烧为钛白，与氧化镁共熔生成钛酸镁:

$\text{Ti}(\text{OH})_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$      $\text{TiO}_2 + \text{MgO} \xrightarrow{\Delta} \text{MgTiO}_3$

# 锆(Zr)、铪(Hf)

锆和铪的性质极相似，硬度较大、导电不良、外表类似不锈钢。

- ❖ 锆用作耐腐蚀材料和反应堆核燃元件的外壳材料
- ❖ 铪用作反应堆的控制棒
- ❖ 锆和铪性质相似，分离困难

分离方法目前主要有：

- 1、离子交换法：用强碱型酚醛树脂 $\text{R-N(CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ 作阴离子交换剂
- 2、溶剂萃取法：用三辛胺萃取锆的硫酸盐



如何由金红石矿提炼金属钛？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

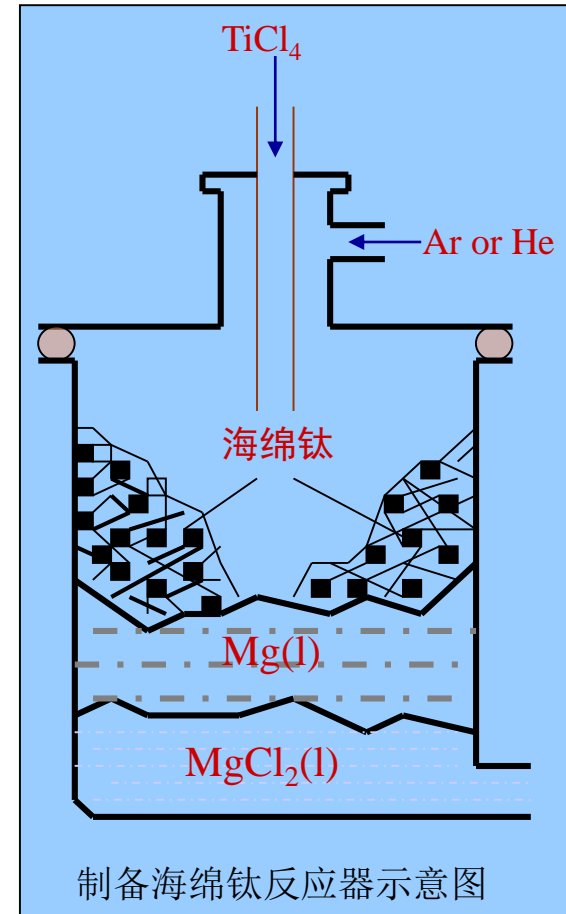


用稀盐酸溶解 $\text{MgCl}_2$ 和过量的  
Mg得海绵状“海绵钛”，再用  
电弧炉熔融成钛锭。

海绵钛



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



制备海绵钛反应器示意图

Kroll Process



为什么在由  $\text{TiO}_2$  制备  $\text{TiCl}_4$  时，反应中要加入 C 而不能直接由  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cl}_2$  反应来制取？

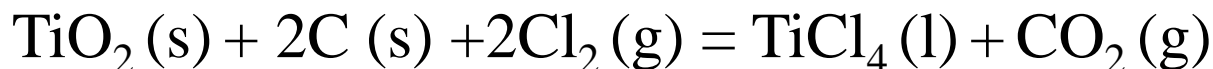
单独的氯化反应  $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{TiCl}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

25℃时：  $\Delta_r G^\ominus = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，增加温度？

(熵减反应  $\Delta S^\ominus = -38.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。

如果把反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta G^\ominus = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$

耦合到上述反应中，可得：



$$\Delta G^\ominus = -243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

原来不能进行的反应就能进行了。这种情况称为**反应的耦合**

???  $\text{SiO}_2$  或  $\text{CaO}$  用于高温冶炼过程降低反应温度

$\text{SiO}_2$  或  $\text{CaO}$  易与高温冶炼过程中的杂质氧化物形成硅酸盐或碳酸盐沉淀。是放热反应，同时因密度小又浮在反应物上层，减小了热量损失，特别是  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  的反应(造渣反应)  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3$

可使一些原本不能进行的反应能进行——反应的耦合



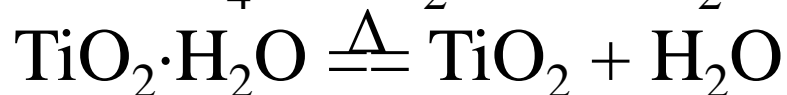
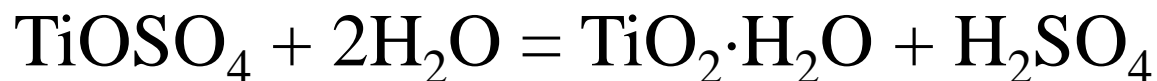
写出铅白、锌白、钛白、立德粉的化学组成，简述钛白作颜料的优点。如何由钛铁矿制备钛白粉？简述工艺路线并写出有关的化学反应方程式。

解：铅白： $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$  锌白： $\text{ZnO}$

立德粉(锌钡白)： $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$

钛白： $\text{TiO}_2$ 工业产品为钛白，折射率高，附着力强、遮盖力大、化学性能稳定，是锌白、铅白、立德粉等白色颜料所不能比拟的。

钛白的生产：





# 19-4钒副族元素

## 概述

分散稀有元素

d区	VB	V	Nb	Ta	Db
		钒	铌	钽	𨭌

Db为  
人工合  
成放射  
性元素

V、Nb、Ta没有富矿，主要存在于其它矿物中。如几乎所有的铁矿都含有钒。海洋生物海参、海鞘等能从海水中摄取钒富集于血液，据测定，海参、海鞘等烧成的灰分中，含钒量高达15%

V

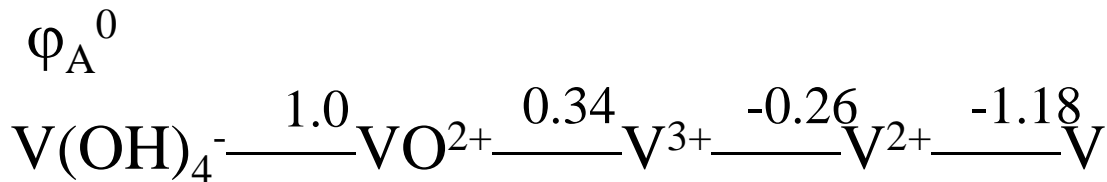
主要矿物有绿硫钒矿 $[\text{VS}_2 \text{ 或 } \text{V}_2\text{S}_5]$ 、铅钒矿 $[\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}]$ 等等。存在丰度为0.001%

Nb

Ta

共生矿以多者称谓：铌铁矿 $[\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2]$ ，存在丰度为0.002%。钽铁矿 $[\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2]$ ，存在丰度为 $2.5 \times 10^{-4}\%$ 。

# 单质的性质和用途



## ❖ 价电子构型和氧化态

## ❖ 化学性质

① 钒分族**常温下**不与空气、水、非氧化性酸和碱等反应② V可溶于氧化性酸、王水和氢氟酸，Nb, Ta不溶于王水，可溶于氢氟酸，  
③ 高温下均与熔碱反应。

	价层电子	氧化态
V	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	+2, +3, +4, <u>+5</u>
Nb	4d <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup>	+2, +3, +4, <u>+5</u>
Ta	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	+2, +3, +4, <u>+5</u>

加热时：4M + 5O<sub>2</sub> = 2M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

2M + 5F<sub>2</sub> = 2MF<sub>5</sub> (M = V、Nb、Ta)

2V + 6HF = 2VF<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>

V + 6HNO<sub>3</sub> = VO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O + 4NO<sub>2</sub>

[产物还可有：VO<sub>2</sub> NO<sub>3</sub>]

某些钒的化合物具有重要的生理作用，如胆固醇的生物合成。钒的化合物有毒，吸多了，会得肺水肿

钒的化合物一般具有各种美丽色彩，V(Vanadium)是用古希腊神话中**美丽女神**凡娜迪丝“V-anadis”来命名：

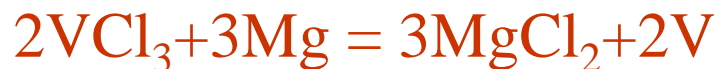
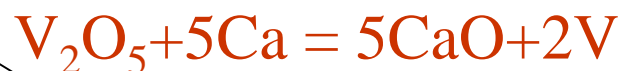
## ❖ 物理性质与用途

具有光泽的银灰色金属,熔点高、硬度大可以刻划玻璃和石英。纯钒富有延展性,但含大量杂质时,非常脆,一敲就碎

**钒**的主要用作制造钒钢,其具有强度大、弹性好、抗磨损、抗冲击等优点,用于制造结构钢、弹簧钢、装甲钢和钢轨等,是汽车和飞机的优良原料钢。某些钒的化合物具有重要的生理作用,如胆固醇的生物合成,有毒吸多了会得肺水肿

### 冶炼

钒的制备是用活泼金属还原钒的氧化物或氯化物



**铌**是某些硬质钢的组成元素,特别是耐高温的特种钢

**钽** 钽钢抗酸碱腐蚀,用于制作化学反应设备,钽不被人体所排斥、反应活性低,常用于制造人体假肢,缝合神经的丝和箔

铌和钽性质类似,分离困难:  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  易水解— $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ — $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ 溶解度小于  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ —控制HF浓度—分离

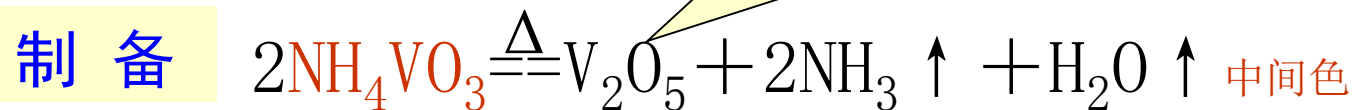
# 钒的化合物

## 1. 五氧化二钒



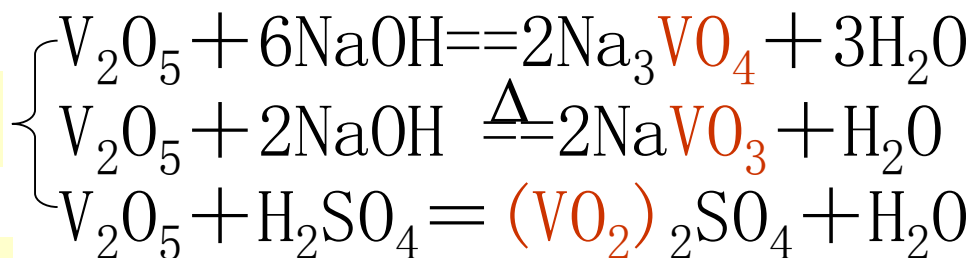
橙黄至砖红色固体，无味、有毒

制 备



化学性质

➤ 两性

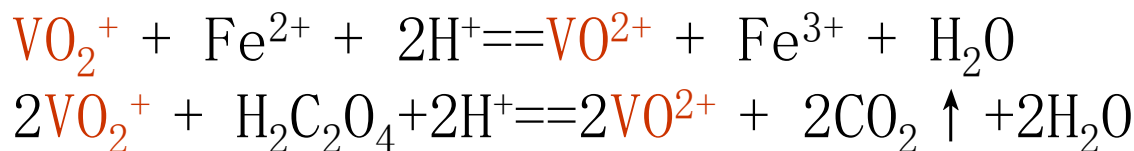


➤ 氧化性



酸性溶液中V(+V)总是以 $\text{VO}_2^+$ （钒酰离子）形式存在，在浓盐酸中它可氧化 $\text{Cl}^-$ 离子。

碱性溶液中呢？？



硫酸工业催化剂  
石化设备的缓蚀剂

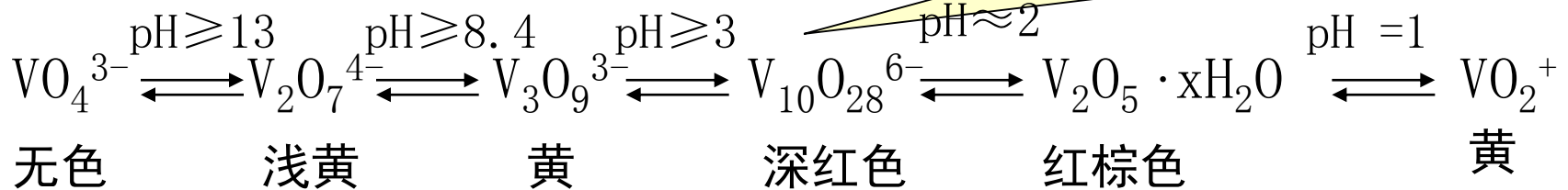
钒的测定可用硫酸  
亚铁或草酸铵滴定

NaVO<sub>3</sub>偏、Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>正、Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>多  
等钒酸根离子为正四面体

## 2、钒酸盐和多钒酸盐

### ➤ 钒酸盐缩合性

正钒酸盐溶液中逐渐加酸  
发生一系列缩合反应：



随缩合度的增大，颜色加深

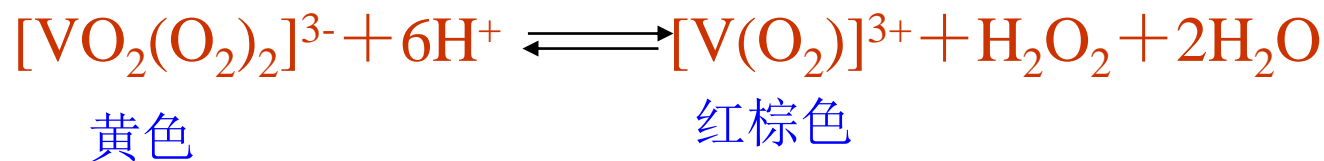
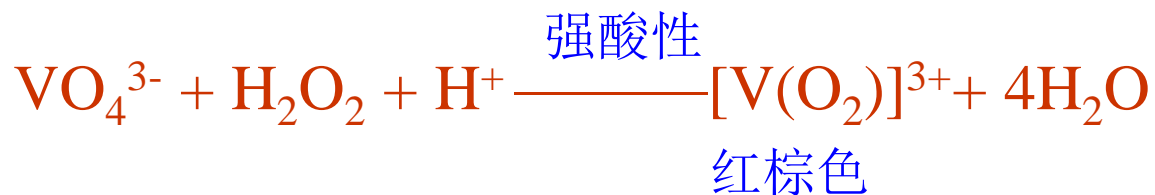
聚合度还取决于的浓度 稀×

### ➤ 低价钒酸盐

在钒酸盐的酸性溶液中加入还原剂(如锌粉)，可得到低价的钒酸盐：



## ➤ 钒酸盐的鉴别、比色测定



钛？ 铬？

## 铈和钽的化合物

自学



向含有 $V^{2+}$ 的酸性溶液中滴加 $KMnO_4$ 溶液，溶液的颜色如何变化？说明原因并写出有关的化学反应方程式。

解：向酸性的 $V^{2+}$ 滴加 $KMnO_4$ 溶液，溶液的颜色变化及对应钒的存在形式为：

紫色	绿色	蓝色	无色
$V^{2+}$	$V^{3+}$	$VO^{2+}$	$VO_2^+$

# 19-5 铬副族元素

## 概述

d区	VIB族	Cr铬	Mo钼	W钨	Sg𨭖
主要矿物		铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 丰度为 0.0083%	辉钼矿 $\text{MoS}_2$ 丰度为 0.00011%	黑钨矿 $\text{MnFeWO}_4$ 白钨矿 $\text{CaWO}_4$ 丰度为 0.00013%	放射性元素

稀有元素  
但在我国的储量极为丰富



# 单质的性质和用途

## ➤ 价电子构型和氧化态

## ➤ 物理性质

	价层电子	氧化态
Cr	$3d^5 4s^1$	+2,+3, <u>+6</u>
Mo	$4d^5 5s^1$	+2,+3,+4,+5, <u>+6</u>
W	$5d^4 6s^2$	+2,+3,+4,+5, <u>+6</u>

6个价电子形成较强的金属键，因此它们的熔点、沸点是同周期中最高的一族。硬度大、密度大，熔点高，机械性能强。

## ➤ 用途

**铬**是金属中硬度最大的，并以优良的银白色金属光泽应用于电镀工业，铬钢抗腐蚀性很强、硬度大，许多日用金属制品通常都在表面电镀铬加以保护。

**钨**是所有金属中熔点最高的，用于制灯丝和耐高温材料。

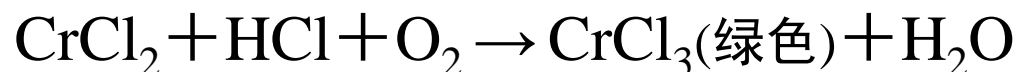
它们均用于制**合金钢**，如不锈钢就是含铬12%~14%。金属陶瓷(含77%的Cr, 23%的 $Al_2O_3$ )

## 1. 与酸的反应

### ➤ 化学性质

铬分族比钒分族性质活泼，但都容易发生钝化

	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	王水
Cr	缓慢溶解	钝化	反应
Mo	不反应	反应	反应
W	不反应	不反应	反应

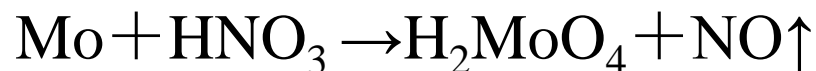


二价铬容易被空气氧化

铬与浓硫酸反应，但不溶于硝酸或王水（钝化）

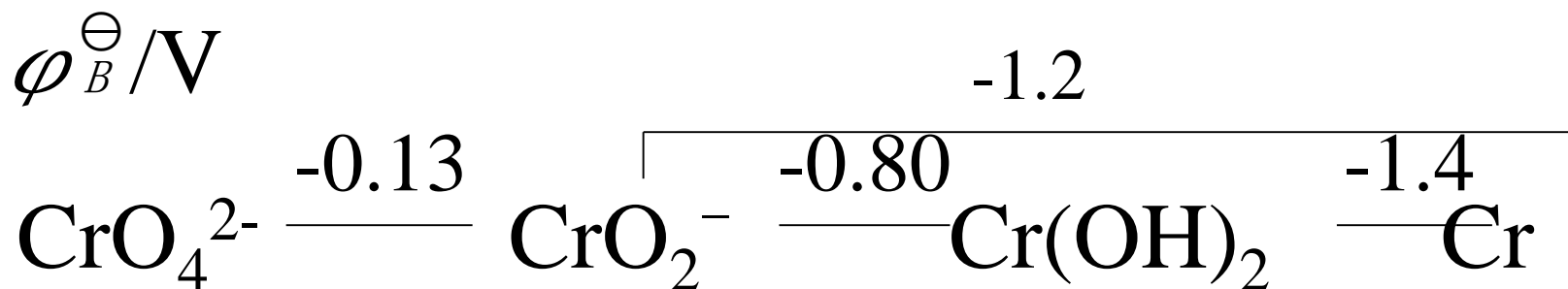
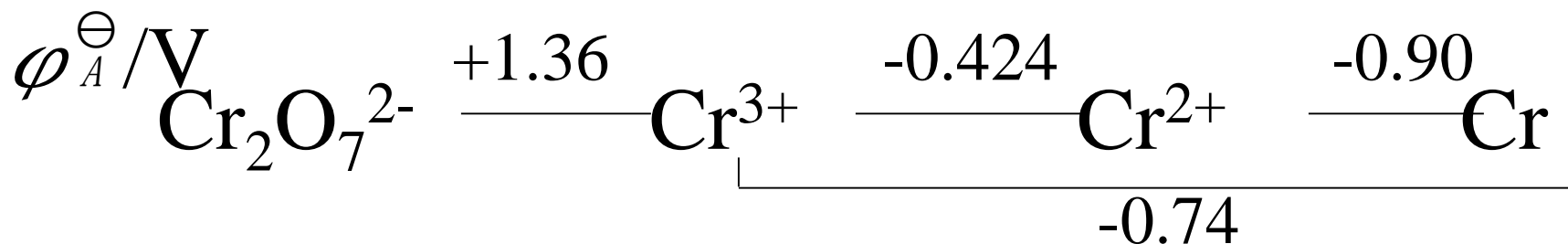


钼溶于氧化性酸，钨只溶于王水或HF和HNO<sub>3</sub>的混合酸



2、高温下它们都可与O<sub>2</sub>，卤素，硫，氮，碳等反应，反应活性又以铬的较强，钨的最弱。

# 铬的元素电势图



酸性溶液中， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  有强氧化性

酸性溶液中， $\text{Cr}^{3+}$  稳定

碱性溶液中， $\text{CrO}_2^-$  有还原性

无论酸性或碱性溶液， $\text{Cr}^{2+}$  均不稳定



欲使Cr(VI)转变为Cr(III)，宜在酸性条件下进行；  
欲使Cr(III)转变为Cr(VI)，宜在碱性条件下进行。

# 铬的化合物

1、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$

2、铬(III)盐和亚铬酸盐

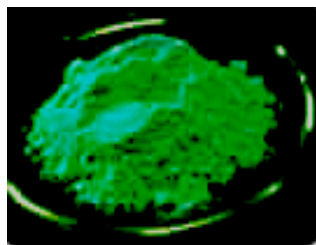
3、铬(III)配合物

4、铬酸盐和重铬酸盐

5、三氧化铬 ( $\text{CrO}_3$ )

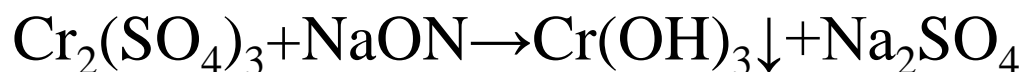
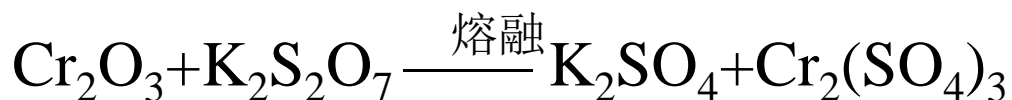
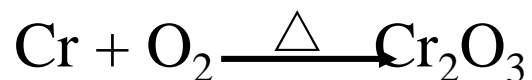
6、过氧化铬 ( $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ )

# 1、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cr(OH)<sub>3</sub>



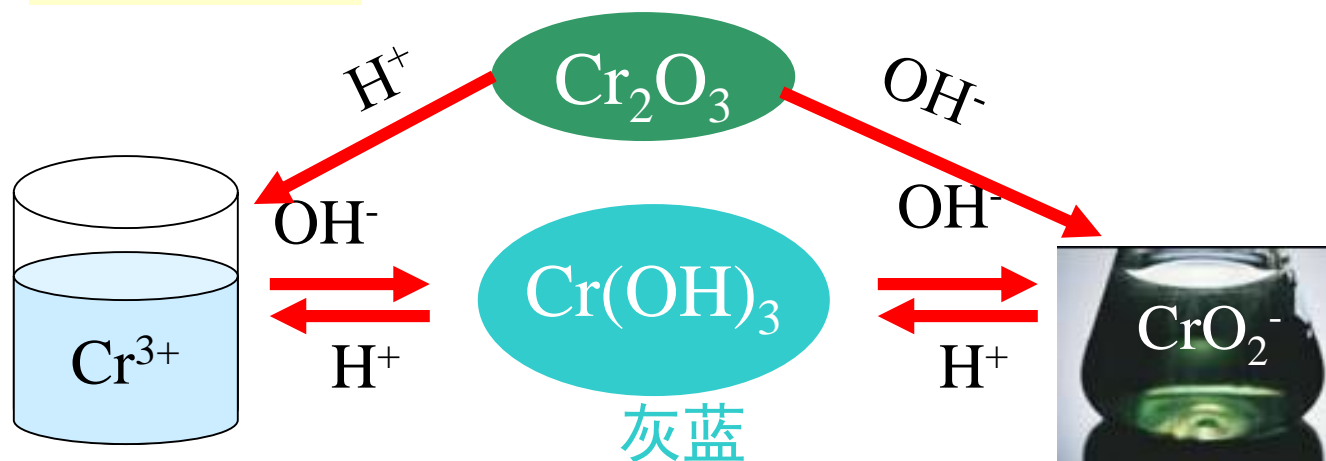
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>俗称“铬绿”  
溶、熔皆难的两性  
氧化物

制  
备



两性性质

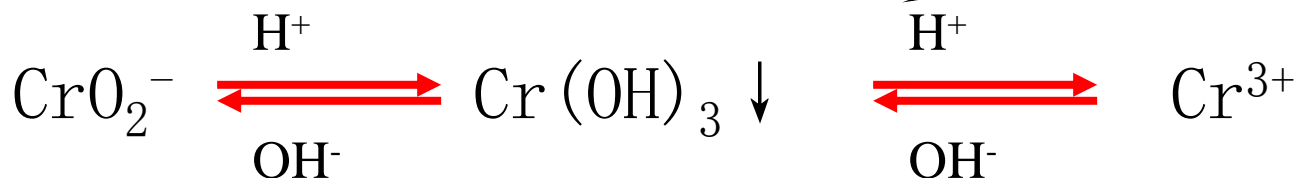
灼烧



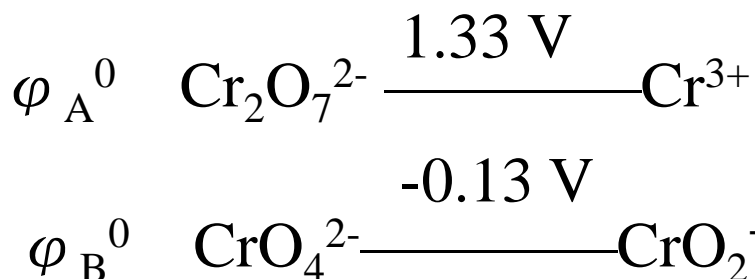
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是制铬的原料，  
也是绿色颜料广泛用于陶瓷、玻璃、涂料、  
印刷等

## 2、铬(III)盐和亚铬酸盐

铬盐和亚铬酸盐平衡



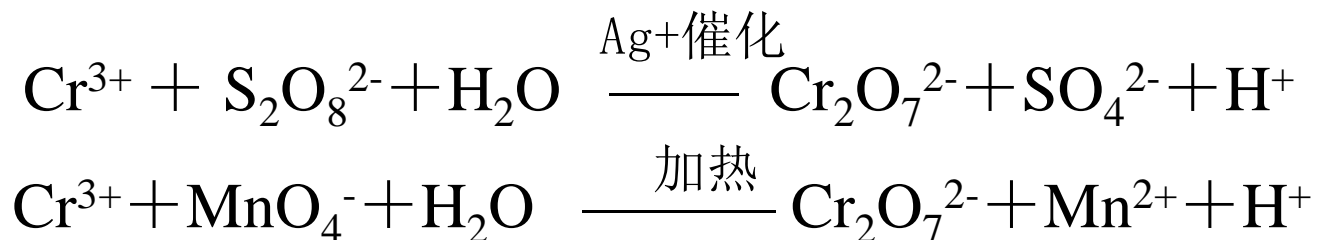
还原性



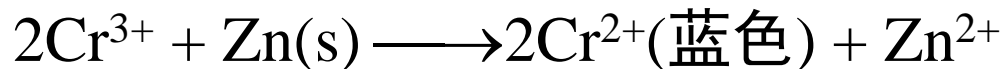
欲使Cr(III)转变为Cr(VI)，宜在碱性条件下进行



在酸性介质中需强氧化剂

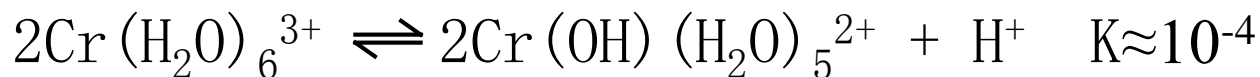


氧化性

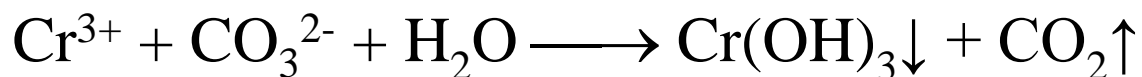
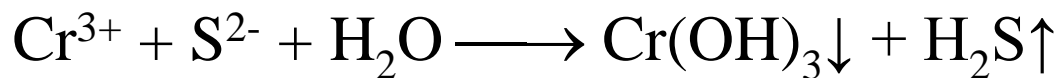


水  
解  
性  
同铝

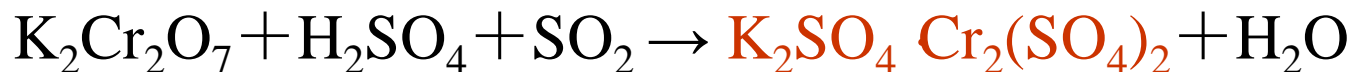
强酸的铬盐在水中部分水解



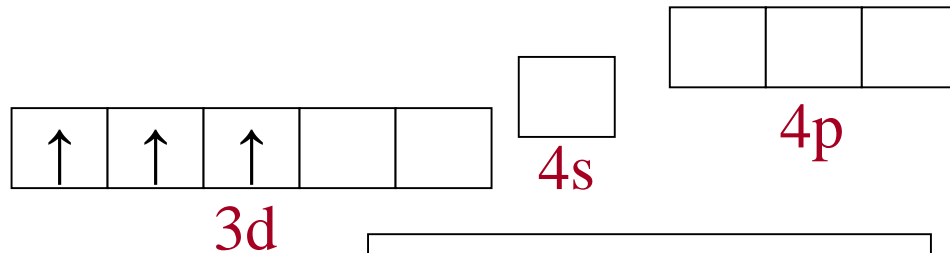
弱酸的铬盐在水中完全水解



铬钾矾是重要的三价铬盐，由下式制备



### 3、铬(III)配合物



Cr<sup>3+</sup> 离子的价轨道

Cr<sup>3+</sup>有2个空d轨道，d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>—6配位

配离子：[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl ·2H<sub>2</sub>O

颜色： 紫色 蓝绿色 绿色

配离子： [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>

颜色： 粉红 黄色



Cr<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>的差别

Cr<sup>3+</sup>

氢氧化物两性  
易形成配合物  
具有还原性

Al<sup>3+</sup>

氢氧化物两性  
难形成配合物

Fe<sup>3+</sup>

氢氧化物弱碱性  
易形成配合物



Cr<sup>3+</sup>、Zn<sup>3+</sup>





为什么 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 是紫色的， $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ 是浅红色的，而 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 是黄色的？

---

解：晶体场理论解释：在Cr(III)的八面体---3d轨道受配位体影响分裂 $t_{2g}$ 、 $e_g$ 轨道， $\text{Cr}^{3+}$ ： $d^3$ 电子分布  $t_{2g}^3 e_g^0$

若配离子3d轨道的分裂能 $\Delta$ 越大，d电子越不容易激发----激发时需要吸收波长短即能量较高的紫色光部分，这时离子显黄或红色。

相反，若 $\Delta$ 越小，那么 $t_{2g}$ 电子就越容易激发---激发时只需吸收长波的红光或黄光部分，这时配离子显紫色或紫红色。

已知 $\Delta$ 与配位体的场强有关， $\text{NH}_3$ 分子的场强大于 $\text{H}_2\text{O}$ ，因此在 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 $\Delta$ 大于 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，因此前者显黄色而后者显紫色。

## 4、铬酸盐和重铬酸盐



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

## 重铬酸钾的制备



碱熔

水浸取



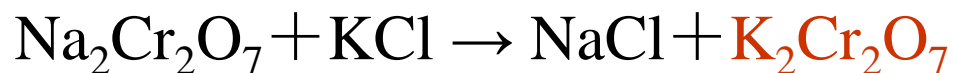
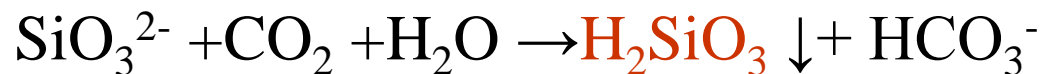
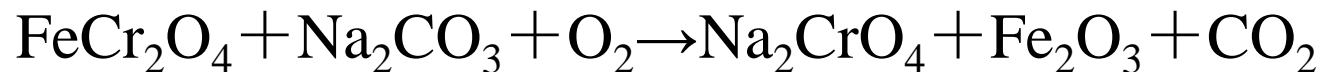
通 $\text{CO}_2$ 调节pH  
为弱酸性除杂



滤液酸化

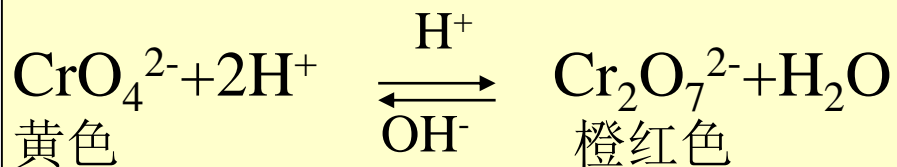


复分解结晶  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



橙红色晶体，不易潮解，化学分析的基准物

# 铬酸盐和重铬酸钾的转化



pH<2:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主

pH>6:  $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主

## 难溶铬酸盐

重金属离子的铬酸盐的溶解度一般比重铬酸盐的溶解度小，在溶液中总是生成 $\text{MCrO}_4$ 沉淀

$\text{PbCrO}_4$   
黄色

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$   
砖红

$\text{BaCrO}_4$   
黄色

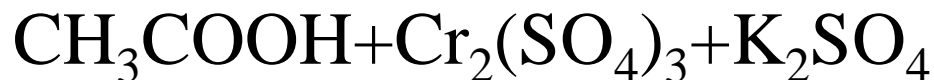
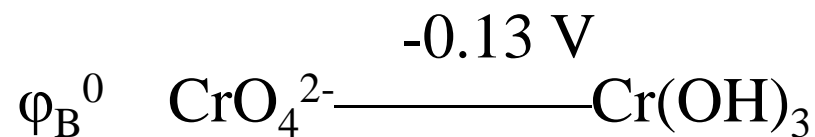
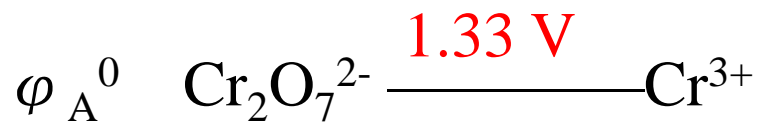
易溶于稀酸:  $\text{MCrO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$



1、为什么不论是酸性还是碱性介质，溶液中加入 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等重金属离子得到的总是铬酸盐沉淀而不是重铬酸盐沉淀？

2、 $\text{PbCrO}_4$ 与 $\text{BaCrO}_4$ 的区别

## 铬酸盐的氧化性

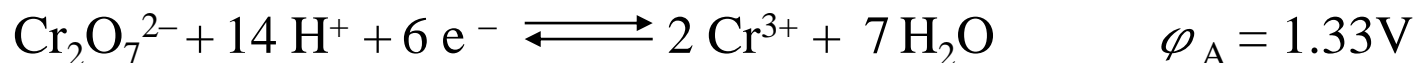


实验室 “铬酸洗液” — 重铬酸盐饱和溶液与浓硫酸



为什么 Cr (IV) 在酸性介质中具有较强的氧化性，而 Cr(III) 在碱性介质中具有较强的还原性？

在酸性和碱性介质中，Cr(III) ~ Cr (VI) 间的电极电势分别为：

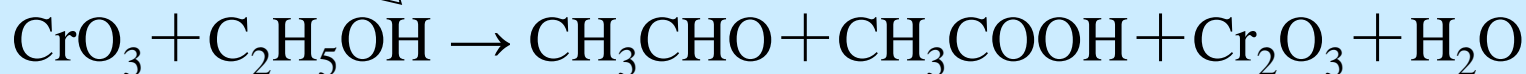
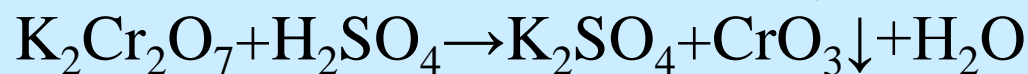


碱性介质实质上是配体  $\text{OH}^-$  的作用，Cr(III)和 Cr(VI)分别变成  $\text{CrO}_2^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ 。由于负配体  $\text{OH}^-$  或它的离解产物  $\text{O}^{2-}$  所产生的配位效应、熵效应等更有利于稳定高氧化态，因此降低了 Cr(IV) 的氧化性而增加了Cr(III) 的还原性。

在酸性介质中，由于 $\text{OH}^-$  浓度极小，以中性配体  $\text{H}_2\text{O}$  为主，它不能产生熵效应，配位效应也很弱。因此，对电荷较低的 Cr(III) 来说，与  $\text{H}_2\text{O}$  配位更有利，形成稳定的  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 。因此，在酸性溶液中增强了Cr(IV) 的氧化性。

## 5. 三氧化铬 ( $\text{CrO}_3$ )

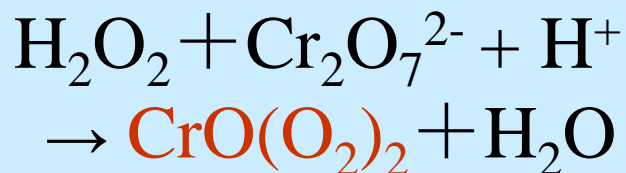
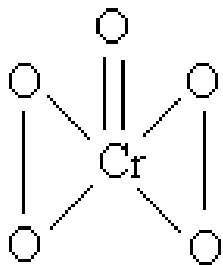
三氧化铬是一种强氧化剂，与一些有机物如酒精接触即着火



在洗液瓶中，往往可以看到一些暗红色的针状晶体，它就是三氧化铬晶体：

## 6. 过氧化铬 ( $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ )

在重铬酸盐的酸性溶液中，加入少许乙醚和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液，摇荡，乙醚层中呈现蓝色——过氧化铬



此反应可用于铬或过氧化氢的鉴定

## 含铬废水的处理

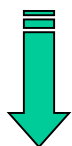
国 标:  $C[\text{Cr(VI)}] < 0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

处理方法:

① 化学还原法: 废水+Fe粉  $\rightarrow$  Cr(III)  $\xrightarrow{\text{pH}=6\sim 8}$   $\begin{matrix} \text{Cr(OH)}_3 \downarrow \\ \text{Fe(OH)}_3 \downarrow \\ \text{O}_2 \quad \text{Fe(OH)}_2 \downarrow \end{matrix}$

$\text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

② 离子交换法: 废水



强酸型阳离子 ——  
除去阳离子

碱性阴离子 ——  
除去  $\text{HCrO}_4^-$



电镀工厂使用的大型离子交换设备

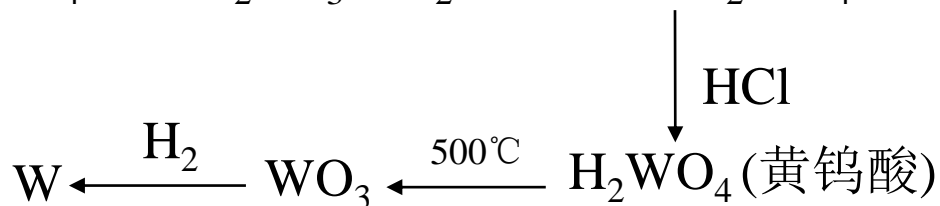
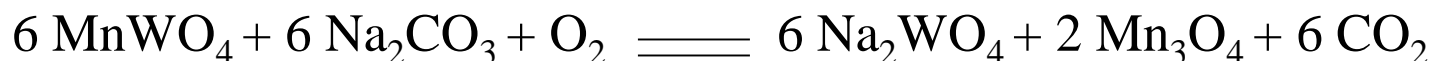
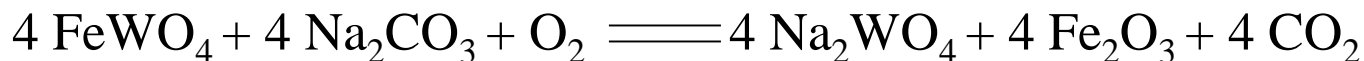
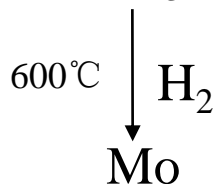
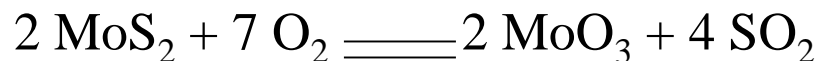
# 钼和钨的化合物

## 1、主要矿

辉钼矿( $\text{MoS}_2$ ) 白钨矿 ( $\text{CaWO}_2$ )

黑钨矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$

## 金属提取



钼和钨处于周期表的中部，属熔点和沸点最高、硬度最大的金属元素之列。钼和钨的合金在军工生产和高速工具钢中被广泛应用。多酸化学主要涉及钼、钨和钒三种元素。钼还是一个重要的生命元素，存在于金属酶分子的结构中。

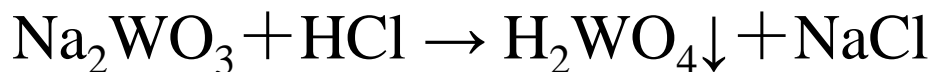


## 2. 氧化物及含氧酸的制备

加热的三氧化钼是黄色的，冷却后为白色粉末状，不溶于水



三氧化钨是淡黄色的粉末，不溶于水。



酸化可溶性盐析出的钼酸和钨酸为白色沉淀。

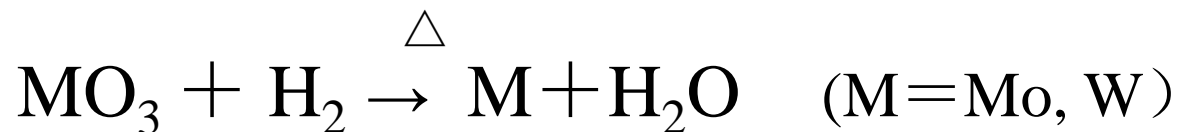
## 3. 酸性和氧化性

	$\text{CrO}_3$		$\text{MoO}_3$		$\text{WO}_3$
	$\text{H}_2\text{CrO}_4$		$\text{H}_2\text{MoO}_4$		$\text{H}_2\text{WO}_4$
酸性：	强酸	→	酸性减弱	→	弱酸
氧化性：	强	→	氧化性减弱	→	弱

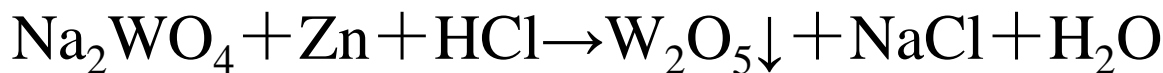
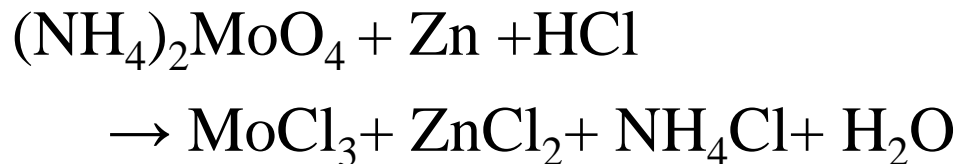
溶于强碱  
或氨水



制备纯金属



钼蓝和钨  
蓝反应



在酸性溶液中，钼酸盐或钨酸盐与还原剂反应生成低价的蓝色溶液，称为钼蓝或钨蓝

以 $\text{SnCl}_2$ 代替 $\text{Zn}$ 也可得到同样的还原产物

# 同多酸和杂多酸

## 概念

- ❖ 多酸——由多个含氧酸缩合而成的酸称为多酸。能形成多酸的元素包括B,P,S,Mo,W,V,Sb,Ta,Nb,Cr
- ❖ 同多酸——含氧酸根相同的多酸称为同多酸。
- ❖ 杂多酸——含氧酸根不止一种的多酸称为杂多酸
- ❖ 多酸盐——多酸中的氢离子被金属离子取代形成的盐称为多酸盐。

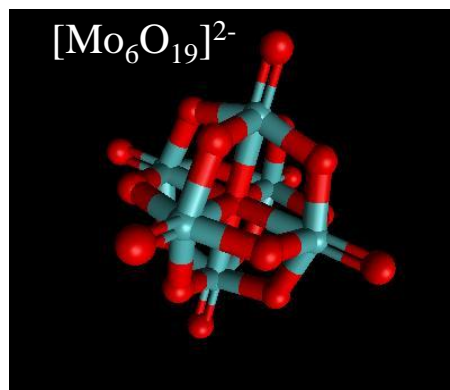
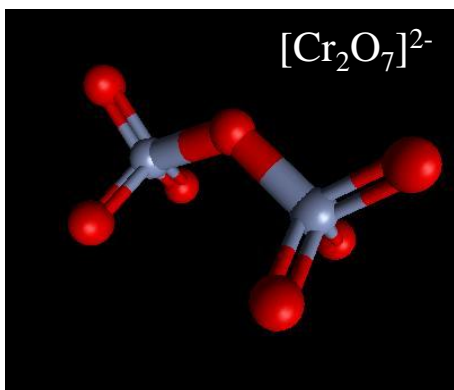
## 多酸

- 同多酸:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$   $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$
- 杂多酸:  $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (十二钼硅酸)  
 $\text{H}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$  (十二钨硼酸)

4	5	6	7
Ti	V(IV,V)	Cr(VI)	Mn
Zr	Nb(V)	Mo(VI)	Tc
Hf	Ta(V)	W(VI)	Re

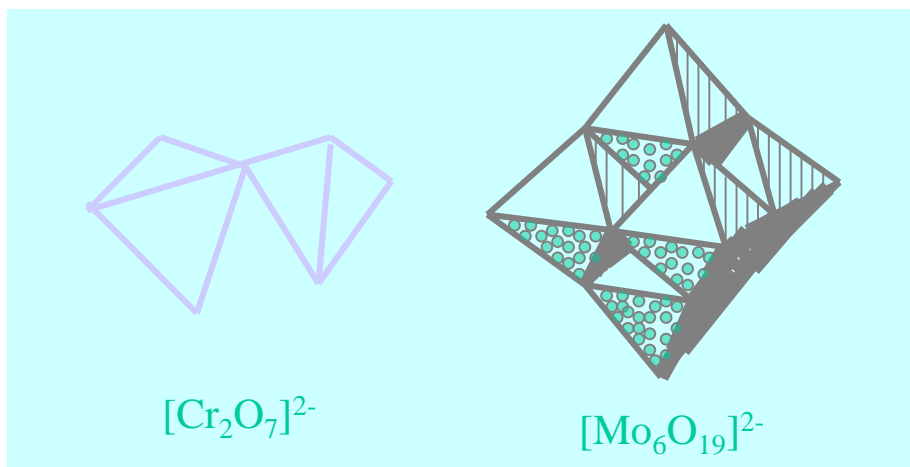
## 性质

- ❖ 多酸的酸性随缩合程度的增大而增强。如:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 > \text{H}_2\text{SO}_4$
- ❖ 缩合酸具有较强的稳定性。
- ❖ 多酸(盐)中中心原子以O桥相连接构成复杂的结构晶形
- ❖ 具有良好的催化性能。

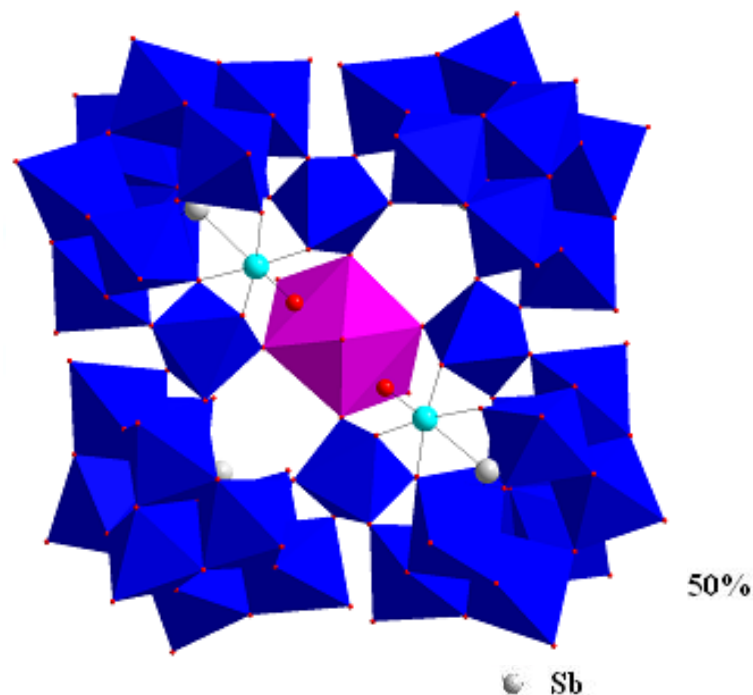


杂多酸的研究已成为无机化学的一个靓点。东北师范大学王恩波教授领导的小组在这方面已做出了优异的成绩。

聚含氧酸根阴离子结构的传统表示法



聚含氧酸根阴离子结构的多面体表示法



## 两种重要的杂多酸

---

### 磷钼酸

---

$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 黄色闪光晶体, 易溶于水, 见光分解, 储于黑色磨口瓶中

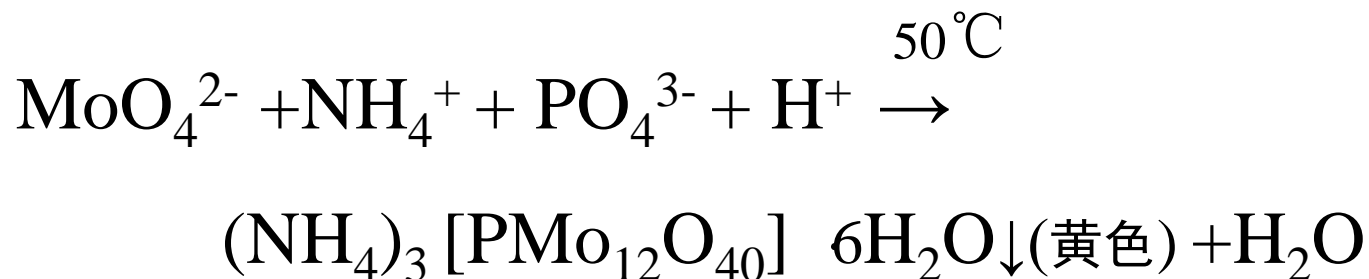
### 磷钨酸

---

$\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  白色晶体, 易溶于水, 在酸性溶液中稳定, 与碱共沸分解为磷和钨酸盐

---

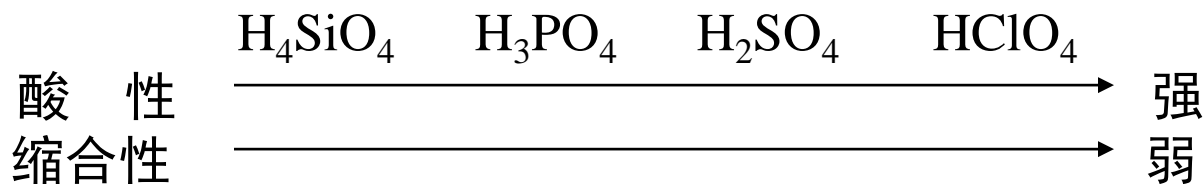
$\text{MoO}_4^{2-}$  离子的鉴定:





## 为什么含氧酸越弱，越易形成多酸？

现象：一般地，含氧单酸越弱，缩合性越强；含氧单酸越强，则缩合性越弱。例如：



**解释：**一般说来，缩合酸的强度是与成酸元素的电负性有关，由于弱酸中成酸元素的电负性小，容易缩合。

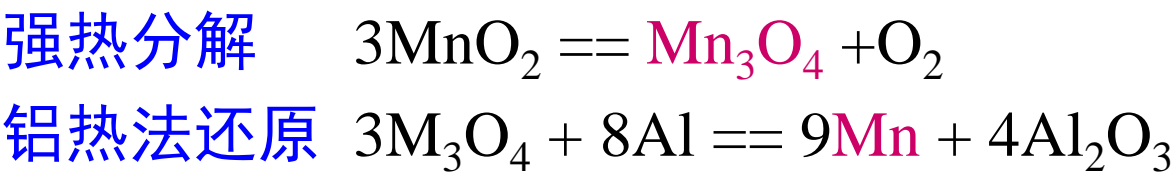
如  $\text{SiO}_4^{4-}$  中，Si的电负性小，Si-O 之间**电负性差**最大，使Si-O 键中的 O 有高的负电荷，即 O 原子上的电荷密度大，阴离子失去  $\text{O}^{2-}$  的倾向最大，缩合成多聚阴离子，可使其电荷密度降低。 $\therefore$  硅酸盐的缩合方式最多

# 19-6 锰副族元素

## 概述

		Mn锰	Tc锝	Re铼	Bh 𨭌
d区	VII B族	软锰矿 ( $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 黑锰矿 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 水锰矿 $\text{MnO}(\text{OH})$ <b>锰结核(海底<math>10^{12}\text{t}</math>)</b> <b>丰度为0.1%</b>	1937年 由人工 合成 铀的裂 变产物	主要来源于 辉钼矿存在 丰度为 $10^{-7}\%$	
		用于制造锰合金， 制钢轨、装甲板、轴承 破碎机、抗磁材料钢铁： 脱氧剂和脱硫剂等		<b>W-Re合金</b> ， 可做火箭外壳， 核反应堆内衬	

锰常用铝热法由软锰矿还原制备



## 锰的生物学作用

❖**生命必需元素**——直到1931年发现缺锰的齧齿动物生长不良和生殖功能障碍，才把它确定为必需元素。而近十几年来，科学家又把目光转移到人类的疾病发生上，当前对该领域的研究已成为矿物质营养学的热点之一。如果人体内锰缺乏，则会发生体重下降、黑色的头发变红、皮炎、头发和指甲生长变慢以及低胆固醇血症。

❖**过多会引起锰中毒**——体内锰过多也会引起锰中毒。人类锰中毒对健康有严重危害，可引起中枢神经系统严重异常。如果一个人处于含锰量高于5毫克/米<sup>3</sup>的空气中，就有可能发生锰中毒危险，中毒者反应慢、动作不协调、记忆力发生障碍。锰中毒时也发生生殖系统、免疫系统的功能障碍及肾脏、肝脏、胰腺等组织器官损害。



# 单质的性质

## ➤ 价电子构型和氧化态

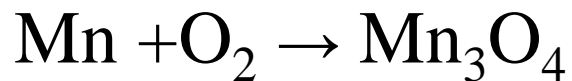
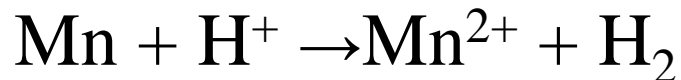
### 价电子构型

### 主要氧化态

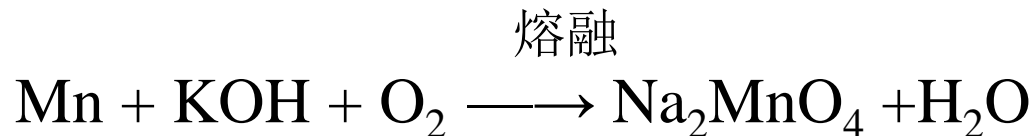
Mn	$3d^5 4s^2$	+2, +3, +4, +6, +7
Tc	$4d^5 5s^1$	+4, +7
Re	$5d^5 6s^2$	+3, +4, +7

## ➤ 化学性质

锰是比较活泼的过渡金属，与稀酸反应放出 $H_2$ ，在空气中燃烧。



在高温下与碱共融



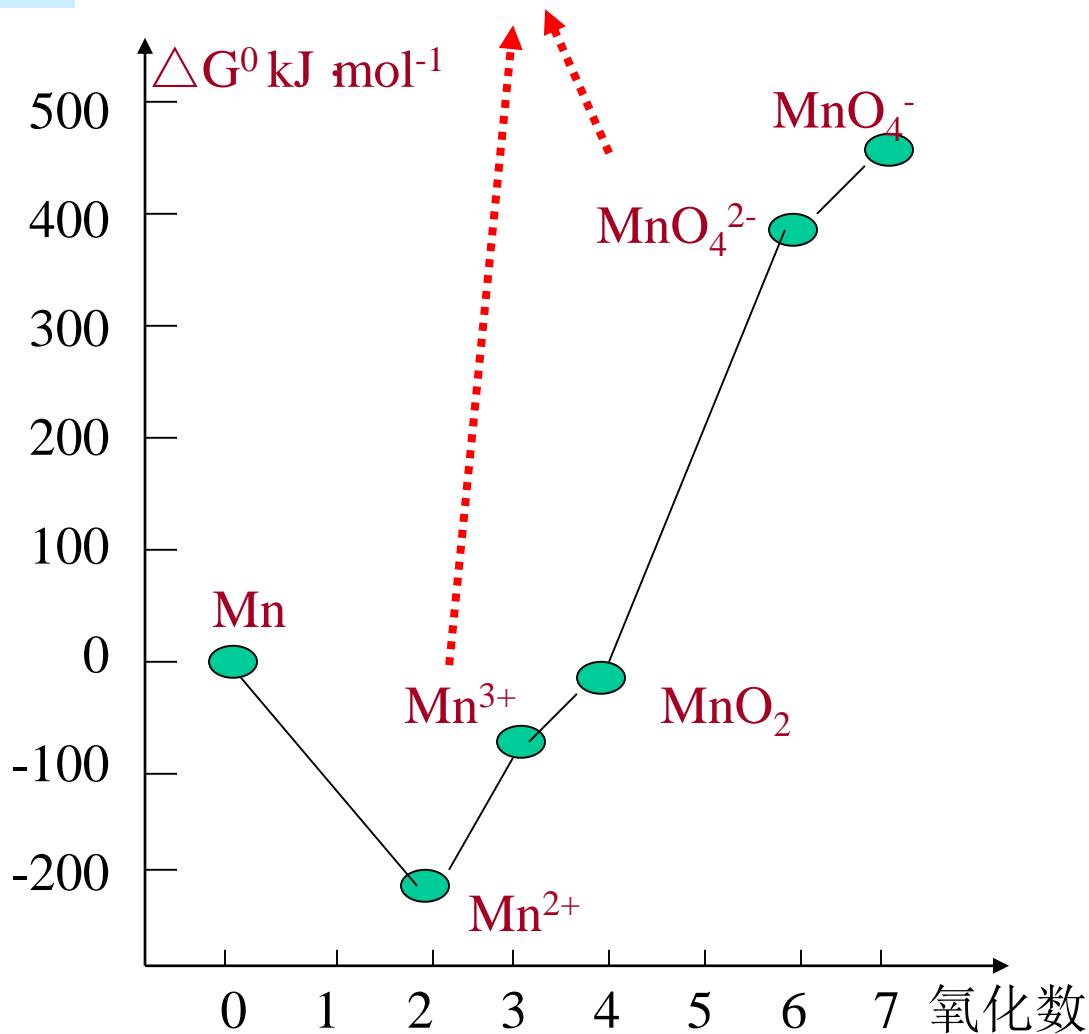
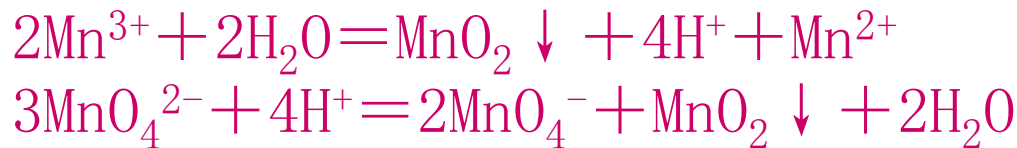
高温下锰还能与卤素、氮气、碳等反应，但不与氢气反应

## ➤ 自由能—氧化态图

❖ 处于最低点的氧化态( $\text{Mn}^{2+}$ )，是该条件下( $\text{pH}=0$ )最稳定的氧化态。

❖  $\text{MnO}_4^-$ - $\text{MnO}_2$ 具有强的氧化能力，处于最高点的氧化态( $\text{MnO}_4^-$ )是该条件下氧化能力最强的氧化态。

❖ 两种氧化态连线上方中间氧化态不稳定( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ 歧化)



锰的自由能—氧化态图 ( $\text{pH}=0$ )

# 锰的重要化合物

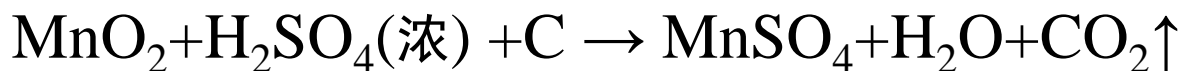
## 锰的主要氧化态

主要氧化数	d 电子构型	最常见状态和颜色
+7	$d^0$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$ 绿、 $\text{MnO}_4^-$ 紫红
+6	$d^1$	$\text{MnO}_4^{2-}$ 绿
+4	$d^3$	$\text{MnO}_2$ 黑
+2	$d^5$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ 白、 $\text{Mn}^{2+}$ 淡红

溶液中结晶出的锰盐一般带有结晶水： $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=1,4,5,7$ ),  
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## 一、Mn(II)化合物

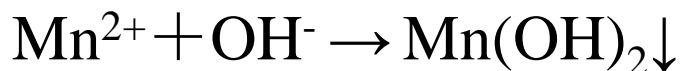
### 制备:



### 还原性

$$\varphi^\circ (\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V}$$

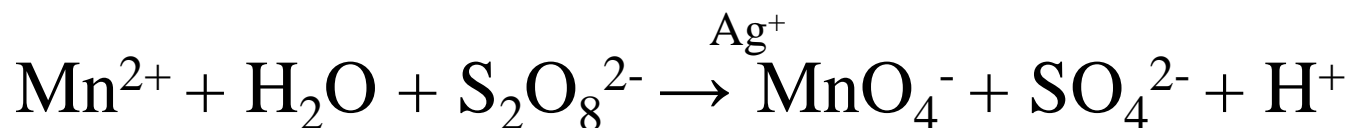
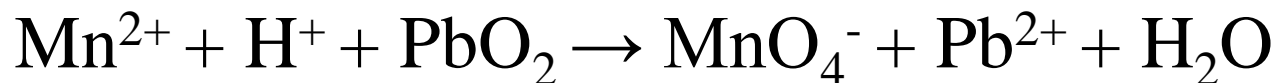
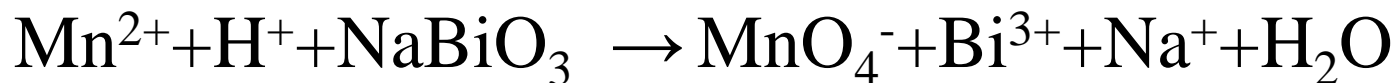
$$\varphi^\circ (\text{MnO}_2/\text{Mn}(\text{OH})_2) = -0.05\text{V}$$



酸性溶液中,能被强氧化剂  
氧化为 $\text{MnO}_4^-$

在酸介质中,  $\text{Mn}^{2+}$  是稳定的,  
在碱介质中容易被氧化。



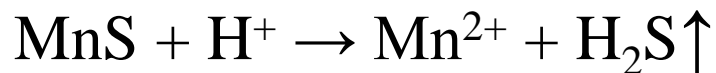


### 3.难溶盐

易溶于酸

$\text{MnCO}_3$  白或粉红

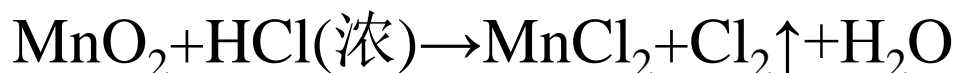
$\text{MnS}$  肉色



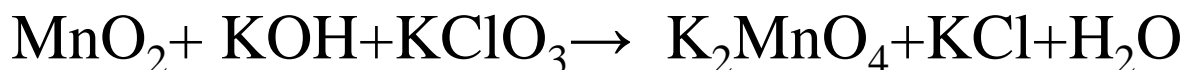
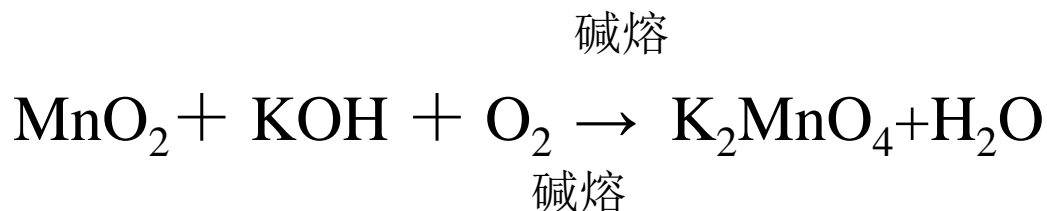
## 二、二氧化锰

$\text{MnO}_2$ 是一种很稳定的黑色粉末状晶体，不溶于水，弱酸性，是软锰矿的主要成分

$\text{MnO}_2$ 制备氯气



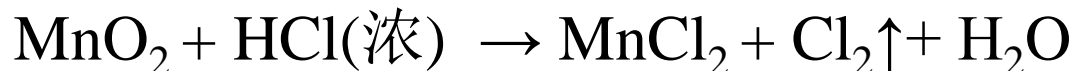
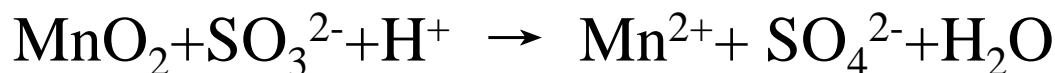
$\text{MnO}_2$ 制备锰酸盐



从上述反应中可看出：二氧化锰在酸性溶液中是强氧化剂，碱介质中可作还原剂。

工业上主要用作氧化剂，制干电池，制氯气，玻璃的漂白剂--加入熔融玻璃中除去有色杂质(硫化物和亚铁盐)

氧化性



### 三、锰酸盐和高锰酸盐

#### 高锰酸钾的制备

锰酸盐只能存在于强碱性溶液



$\text{K}_2\text{MnO}_4$

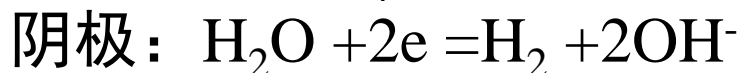
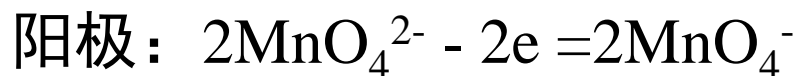


$\text{KMnO}_4$

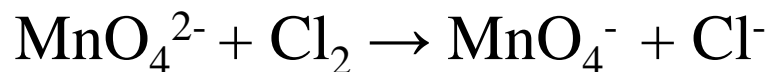
#### 1. 锰酸钾歧化法



#### 2. 电解氧化法



#### 3. 氧化剂氧化法 (碱性溶液中 $\text{Cl}_2$ 或 $\text{NaClO}$ )



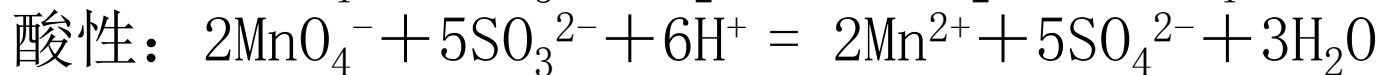
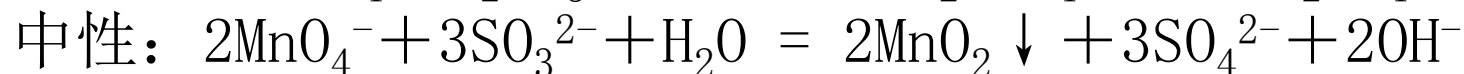
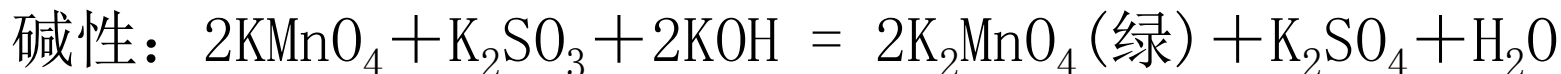
## 2. 化学性质

### 强氧化性

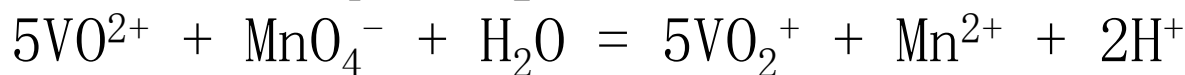
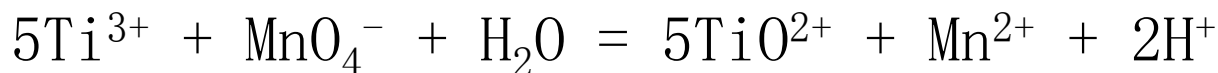
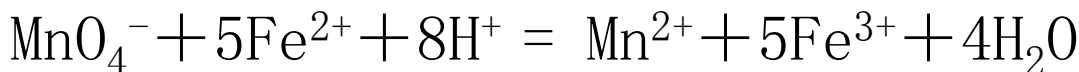
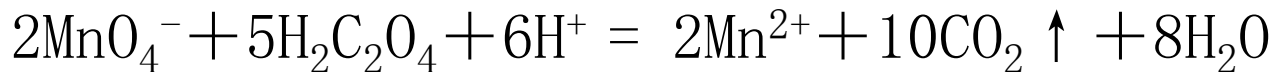
### 不稳定性

#### ▣ 强氧化性

锰酸钾和高锰酸钾都是强氧化剂，高锰酸钾是实验室最常用的氧化剂之一，它的还原产物与介质的酸碱度有关，



分析上常用高锰酸钾作为氧化还原滴定分析的氧化剂，用于分析 $\text{Ti}^{3+}$ ， $\text{VO}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{2+}$ 以及过氧化氢，草酸盐等。





## □ 不稳定性



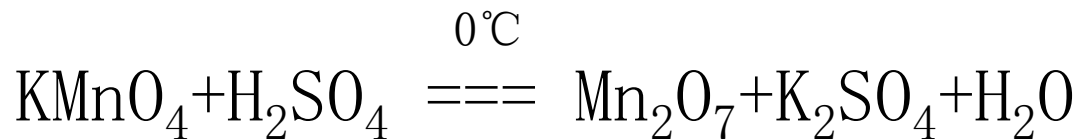
高锰酸钾应  
如何保存？

- ❖  $\text{KMnO}_4$  久置会慢慢分解
- ❖ 光对  $\text{KMnO}_4$  分解起催化作用
- ❖ 加热固体分解放出  $\text{O}_2$

棕色瓶  
避光阴凉处



如果在低温下把高锰酸钾粉末与浓硫酸混合，可得到绿色油状的高锰酸酐：



七氧化二锰在  $0^\circ\text{C}$  以下是稳定的，在常温下会立即发生爆炸分解，分解产物为  $\text{MnO}_2$  和  $\text{O}_2$