

第20章

过渡元素（二）

铁系和铂系元素

本章内容

1. 铁系元素
2. 铂系元素

本章基本要求

1. 掌握铁、钴、镍的+2，+3氧化态稳定性变化规律以及这些氧化态化合物在反应性上的差异。熟悉铁、钴、镍的重要配合物。
2. 了解铂及其重要化合物的性质。

概述

铁系元素	VIII B		
	Fe	Co	Ni
铂系元素	{ Ru	Rh	Pd
	Os	Ir	Pt

第VIII B族元素
包括九种元素

铂系元素——稀有元素

金、银 + 铂系元素——贵金属

价电子层结构: $(n-1)d^xns^2$ ($x = 6, 7, 8$)

例外: Ru $4d^75s^1$, Rh $4d^85s^1$, Pd $4d^{10}5s^0$, Pt $5d^96s^1$

过渡元素(二)的最高氧化态: 只有Os、Ru形成+8氧化态
其余都小于8



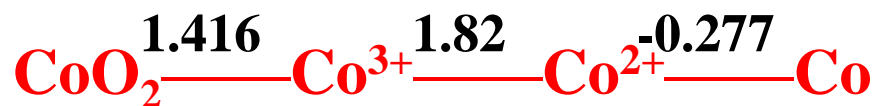
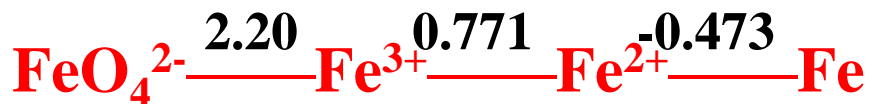
过渡元素(二)的d轨道上的电子只能部分参与成键

20.1 铁系元素

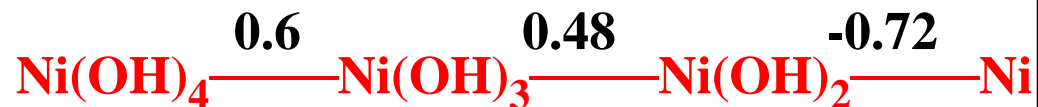
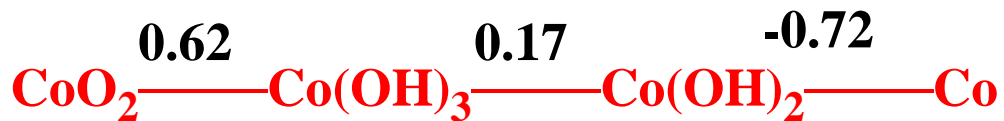
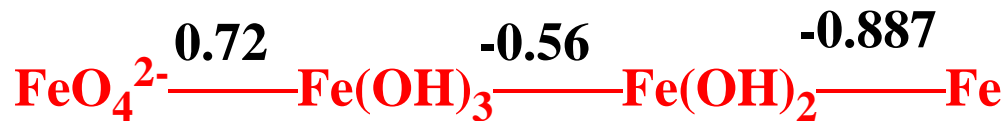
基本性质

铁系元素标准电极电势图

$\varphi_A^\ominus / \text{V}$



$\varphi_B^\ominus / \text{V}$



价电子层 主要氧化态

Fe $3d^6 4s^2$ +2, +3, +6

Co $4d^7 5s^2$ +2, +3, +4

Ni $5d^8 6s^2$ +2, +3, +4

由于d电子数已超出d轨道数 (>5), d电子全部参与成键的可能性减小, 主要表现为低氧化态化合物稳定

1. 铁最活泼, 它们均可置换酸中的氢。
2. 酸介质中, 高氧化态物质是强氧化剂, M^{3+} 氧化性Fe-Co-Ni依次增强
3. 碱介质中, 单质和+2氢氧化物为较强还原剂



存在和冶炼

	Fe(铁)	Co(钴)	Ni(镍)
主要矿物	磁铁矿(Fe_3O_4) 赤铁矿(Fe_2O_3) 黄铁矿(FeS_2)	辉钴矿 (CoAsS)	镍黄铁矿 (NiS FeS)
冶炼	碳还原 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}$ 活泼金属还原 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$	氧化-氢还原	精炼： $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow$ $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow$ $\text{Ni}(\text{纯}) + 4\text{NO}$
主要用途	钢铁工业最重要的产品和原材料制造合金	制造合金	制造合金金属制品的保护层



铁、钴、镍单质的性质

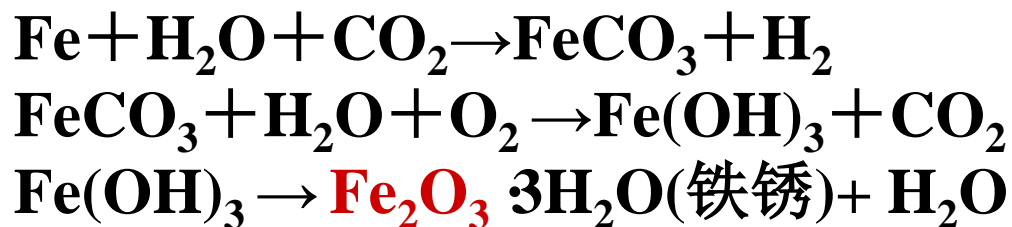
单质的物理性质

具有**铁磁性**是铁系元素的特殊性质，它们的合金是优良的磁性质材料，它们具有金属的一般通性

- ❑ 熔、沸点高
- ❑ 金属光泽：镍—银白色，而铁、钴—灰白色
- ❑ 铁磁性物质，其合金为良好的磁性材料
- ❑ 密度大
- ❑ 延展性：铁和镍好，钴比较硬而脆

单质的化学性质

1、**常温**下铁容易受潮湿的空气腐蚀，钴和镍则较稳定



2、**中等活泼金属**：

可置换稀酸中的氢— M^{2+}

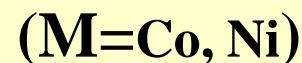
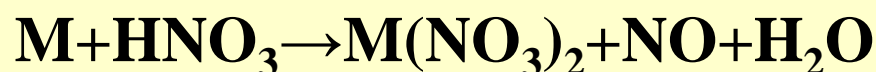
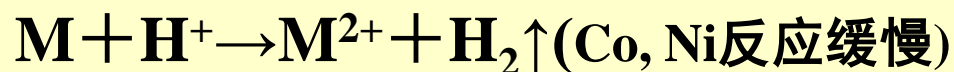
铁+稀硝酸—硝酸铁

易钝化：

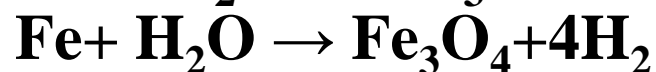
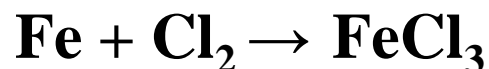
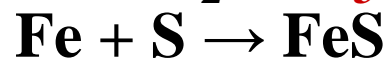
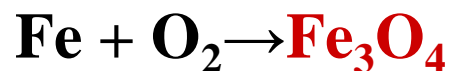
冷,浓硝酸—铁、钴、镍钝化;

浓硫酸—Fe钝化

铁制品贮运浓硝酸、浓硫酸



3、在**高温下**它们都能与 O_2 , S, Cl_2 以及水蒸气等反应





4. 铁能被浓碱溶液侵蚀，钴、镍对浓碱稳定。实验室常用镍坩埚来熔融碱性物质的样品。

5. 元素电势图

还原性： $\text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$

氧化性： $\text{Ni(III)} > \text{Co(III)} > \text{Fe(III)}$

$\varphi_{\text{A}}^{\ominus} \text{Ni(III)} > \text{Co(III)}$ 强氧化性 $\varphi_{\text{B}}^{\ominus} \text{Fe(II)}$ 强还原

6. 铁、钴和镍都能与CO形成羰基化合物



铁系元素的用途： 自学



铁钴镍的重要化合物

1、氧化物和氢氧化物

2、硫化物

3、亚铁的硫酸盐

硫酸亚铁 FeSO_4

硫酸亚铁铵
 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

4、氯化钴(II)

5、硝酸镍(II)

6、氯化铁

7、高铁酸盐

8、配合物

1、氧化物和氢氧化物

均不溶于水,易溶于酸,一般不溶于碱,氢氧化铁可与浓碱反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$

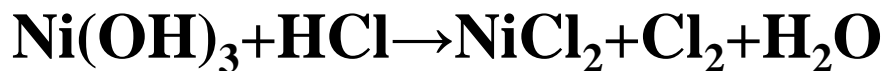
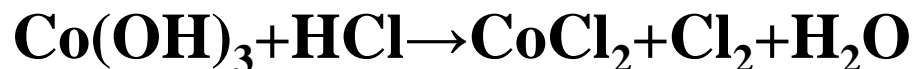
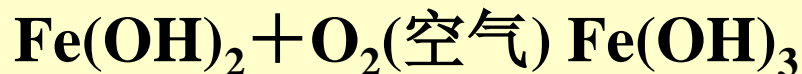
还原性递增

氧化还原性

FeO	CoO	NiO	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
黑	灰绿	暗绿	白	粉红或蓝	绿
Fe_2O_3	Co_2O_3	Ni_2O_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$\text{Ni}(\text{OH})_3$
砖红	黑	黑	棕红	棕褐	黑

氧化性递增, 稳定性递减

空气氧化 缓慢氧化 强氧化剂

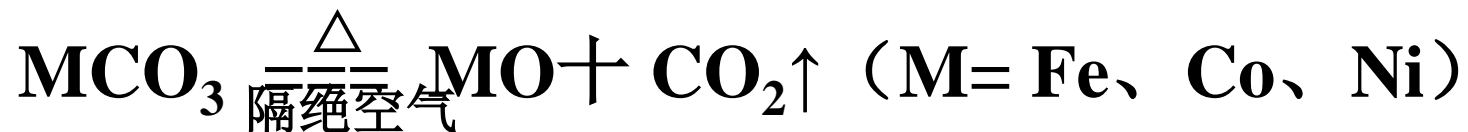


水溶液中不能
存在 Ni^{3+} 或 Co^{3+}

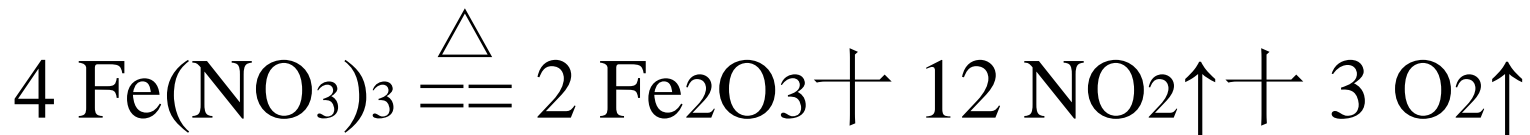


氧化物制备

低氧化态氧化物：常用无氧化性含氧酸盐(如碳酸盐、草酸盐)在隔绝空气条件下热分解制备。



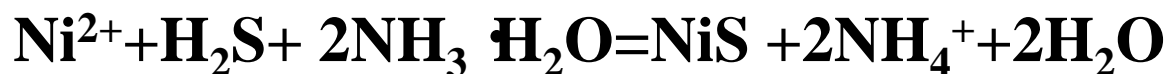
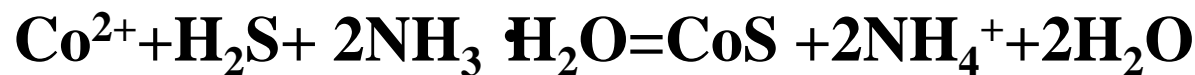
高氧化态氧化物：氧化性酸的盐（如硝酸盐）热分解制备。



Fe₂O₃有两种晶体构型：α-Fe₂O₃顺磁性，γ-Fe₂O₃铁磁性
混合价态混合物—Fe₃O₄：经结构研究表明为Fe^{II}Fe^{III}[Fe^{III}O₄]
它具有强磁性、良好导电性

2、硫化物

稀
酸
溶
性



在空气中静置陈化后，CoS、NiS会转化成碱式盐沉淀M(OH)S：



+2氧化态盐类共性

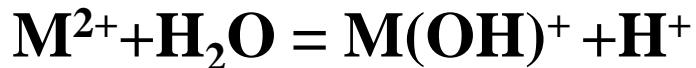
M^{2+} 水合离子和无水盐均有特征颜色

$Fe(H_2O)_6^{2+}$	$Co(H_2O)_6^{2+}$	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	
浅绿	粉红	亮绿	
无水盐:	$FeSO_4$	$CoSO_4$	$NiSO_4$
	白	蓝	黄

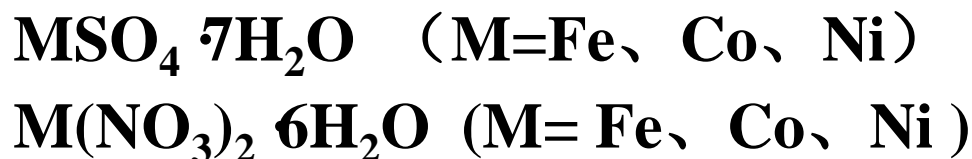
M^{2+} 盐的溶解性

易溶盐: MSO_4 MCl_2 $M(NO_3)_2$ $M(ClO_4)_2$ 强酸盐
难溶盐: MCO_3 、 $M_3(PO_4)_2$ 、 MS 弱酸盐

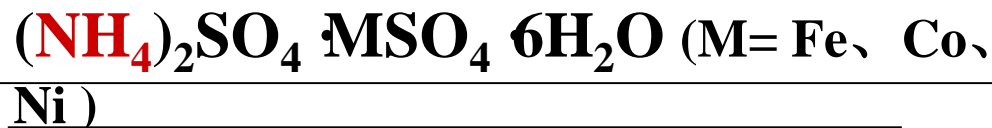
M^{2+} 离子水解性



M^{2+} 易形成含结晶水合物



M^{2+} 易形成复盐



M^{2+} 盐的还原性



3、亚铁的硫酸盐

硫酸亚铁

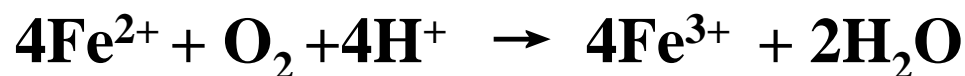


硫酸亚铁铵



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 俗称绿矾，易被空气氧化，它和硫酸铵形成的复盐——硫酸亚铁铵（俗称莫尔盐）比较稳定

Fe^{2+} 有强还原性



配制 Fe(II) 盐溶液时： 1. 加入酸，防止水解

2. 加入铁钉，使 $\text{Fe} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

?? 还有哪些金属盐类也如此？

制备：工业上因原料不同可有多种方法

用途：杀虫剂、除草剂、鞣革剂、补血剂等；制备氧化铁颜料如硫酸亚铁加热分解制 氧化铁红 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) .

无机颜料

颜料:

是指不溶解、只能以微粒状态分散于粘合剂中的着色剂.

红色氧化铁 — $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

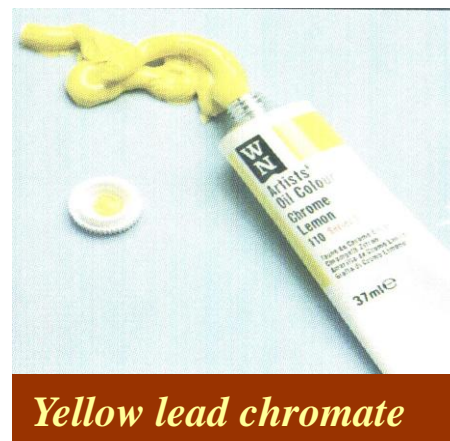
铬黄: PbCrO_4 ; 铬红: CrO_3

铬绿: Cr_2O_3 ; 镉黄: CdS

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

锌白: ZnO ; 钛白: TiO_2

锌钡白: $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnO}$



Yellow lead chromate

染料:

可溶性的着色剂, 大部分为有机化合物.

例如活性艳红 X-3B, 枣红色粉末, 溶于水呈蓝光红色溶液. 主要用于棉布、丝绸的染色, 色光艳丽, 但牢度欠佳.



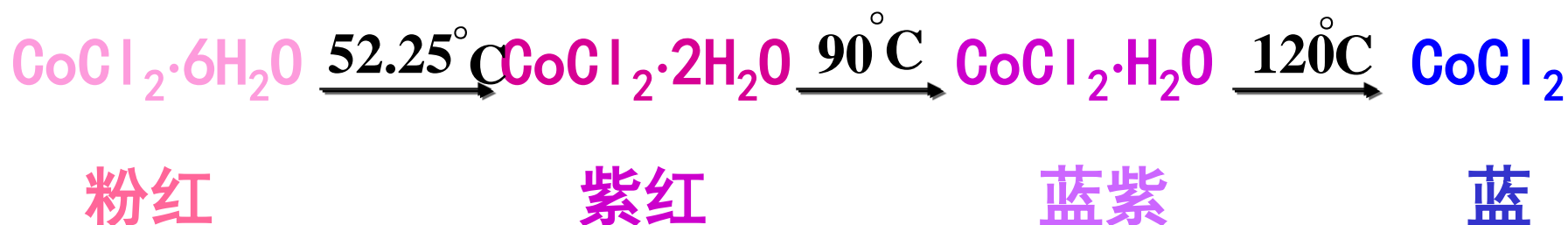
4、氯化钴(II)

制备: $\text{Co} + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$

用途:

➤制备其他钴化合物和金属钴，油漆催干剂、陶瓷着色剂等.

➤ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在受热脱水过程中伴有颜色变化, 此特性可判断干燥剂含水情况, 如变色硅胶





如何解释 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在受热 失水过程中颜色的多变性?

过渡元素化合物的颜色主要来自 $d - d$ 跃迁——决定于分裂能 Δ 。配位变化——结构不同—— Δ 不同——色不同

	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CoCl_2
结构形式	简单分子	简单分子	链状结构	层状结构
配位情况	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$	CoCl_6
分裂能 Δ (kJ mol^{-1})	104	104	96	86
颜 色	粉红	粉红	紫红	蓝色

5、硝酸镍(II)

制备： $\text{Ni} + \text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

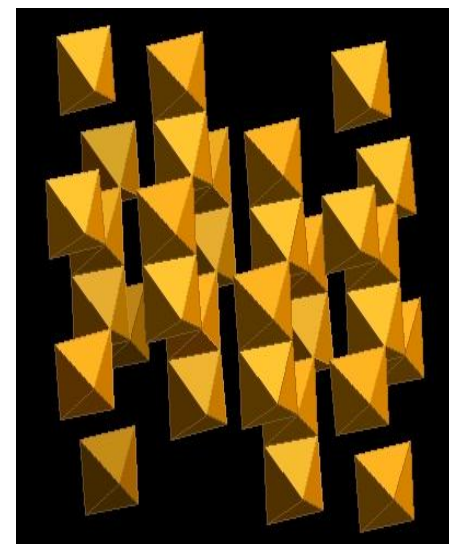
用途： 制备其他镍盐和镍催化剂的原料，并用于镀镍和陶瓷彩釉。

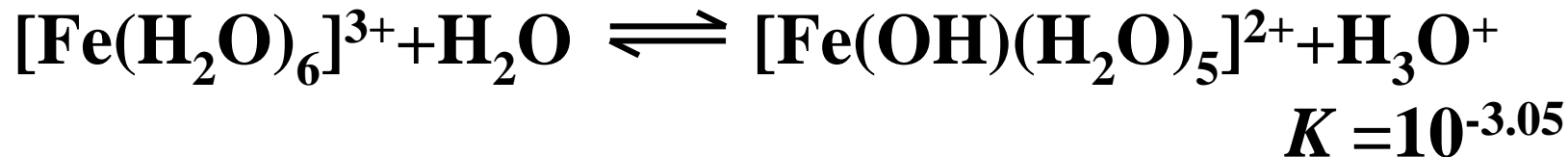
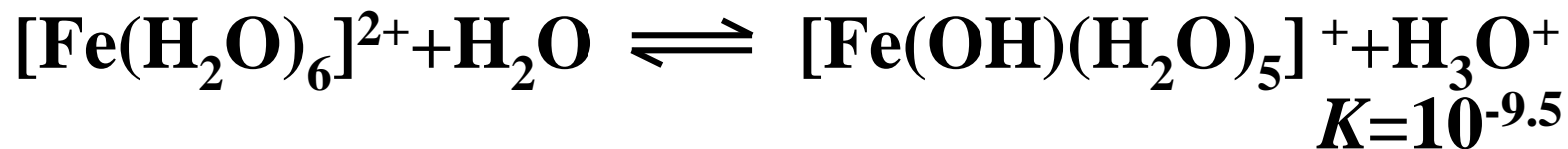
6、**氯化铁(III)** 有较强的共价性，六水为棕色，无水为黑棕色

性质： 共价性、易水解、氧化性

制备： 多种方法，例如废铁渣氯化

用途： 有机反应的催化剂、水处理剂、染料。工业中的氧化剂和媒染剂、制版中的刻蚀剂、医疗上的止血剂等。

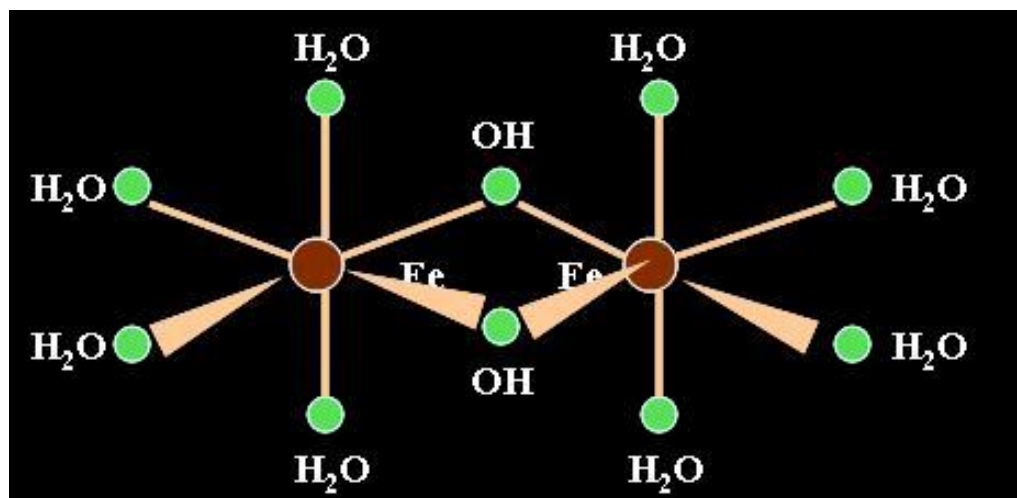




$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 因水解，溶液呈黄色或红棕色

pH= 2-3，缩聚成红棕色胶状沉淀

pH=4~5，形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，(水合三氧化二铁)





FeCl_3 黑褐色



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



$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 淡绿



$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 青绿色



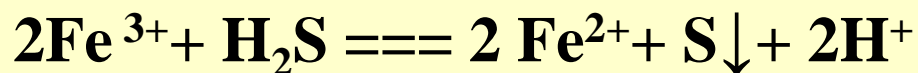
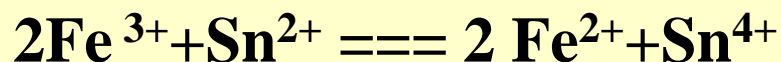
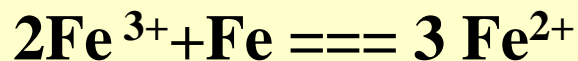
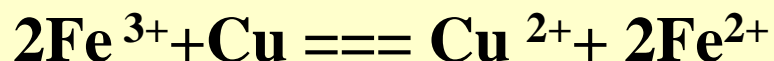
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉红色



为什么铁、钴、镍的氯化物中只能见到 FeCl_3 而不曾见到 CoCl_3 、 NiCl_3 ；铁的氯化物中常见到的是 FeCl_3 而不曾见到 FeI_3 ？

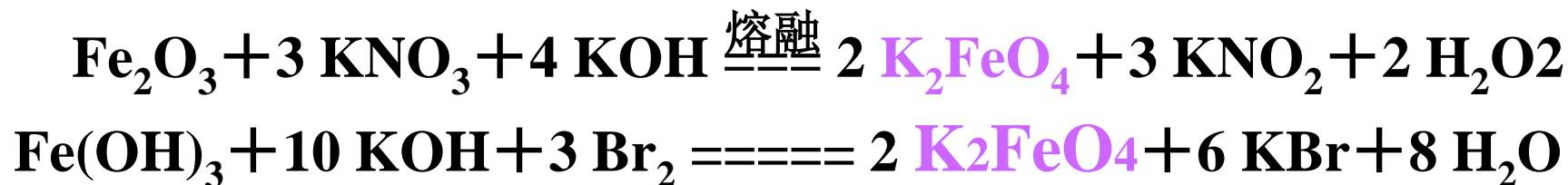
该问题应考虑到铁、钴、镍的氧化还原性变化规律

Fe^{3+} 中等强度氧化剂，(FeCl_3 烂板剂)



7、高铁酸盐

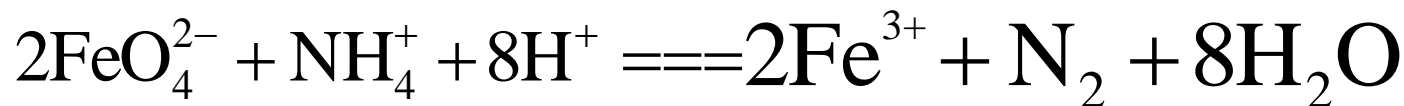
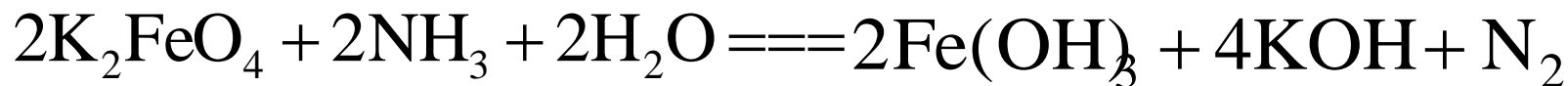
强碱性介质，铁(III) 可被强氧化剂氧化形成+6 氧化态的高铁酸盐：



生成的紫红色的 K_2FeO_4 叫做高铁酸钾，它仅在浓碱中暂时稳定，稀释时便分解。



酸性介质**高铁酸盐**的电极电位是介于
 MnO_4^- 和 O_3 之间强氧化剂:



高铁酸盐是比高锰酸盐更强的氧化剂，安全、无毒、无污染，是有机工业氧化剂理想的替代品。也是优良的水处理剂之一。

8、配合物

铁系元素的配合物大都是配位数为6的八面体型。
其中钴的配合物种类最多，镍的较少

	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
常见配位数	6	6	4、6	4、6
配位体 主要构型	八面体	八面体	四面体 八面体	多种

铁系元素常见配合物种类：

- ❖ 氨配合物
- ❖ 羰基配合物
- ❖ 氰根配合物
- ❖ 环戊二烯基配合物
- ❖ 硫氰根配合物

氨合物

加入氨水

加入过量氨水



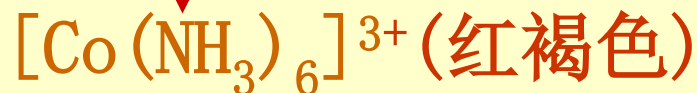
$$\varphi^\ominus (\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 0.058\text{V}$$

$$\varphi^\ominus (\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92\text{V}$$

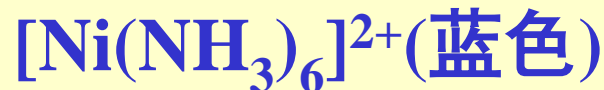
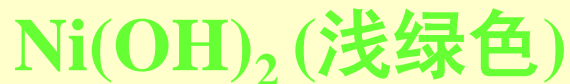
即 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 稳定, Co^{3+} 不稳定, 氧化性强

	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
$K_{\text{稳}}$	1.28×10^5	1.6×10^{35}	1.1×10^8

↓ 氧化



Ni^{2+}



FeCl_2 可与 NH_3 气形成 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 但易水解

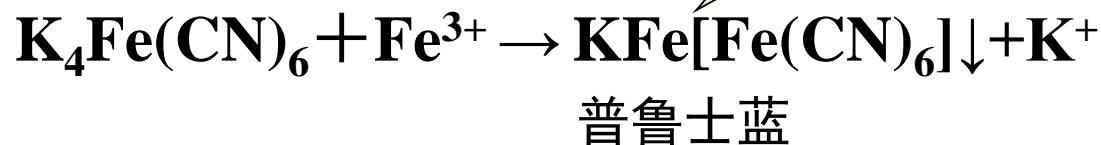
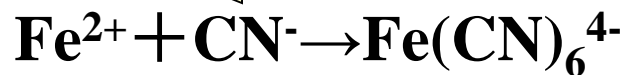


氰合物

3、-0.81V 极易氧化

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
$K_{\text{稳}} \quad 1 \times 10^{35}$	1×10^{42}	1×10^{19}	1×10^{64}	1×10^{22}
黄色	深红色	棕色	黄色	黄色

硫酸亚铁用于处理含氰废液

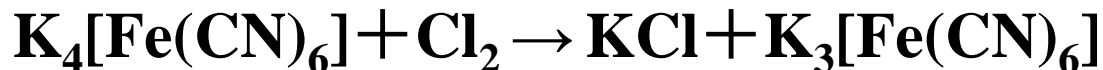


此法可检验 Fe^{3+}

1、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 亚铁
氰化钾,俗称黄血盐
动力学上惰性难解离

2、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 铁
氰化钾,俗称赤血盐
动力学上活性易解离

制备: Cl_2 、 H_2O_2 氧化亚铁氰化钾



滕氏蓝

此反应用于检验 Fe^{2+}



普鲁士蓝滕氏蓝



近代化学研究表明，这两者不但化学组成相同，而且结构也相同。

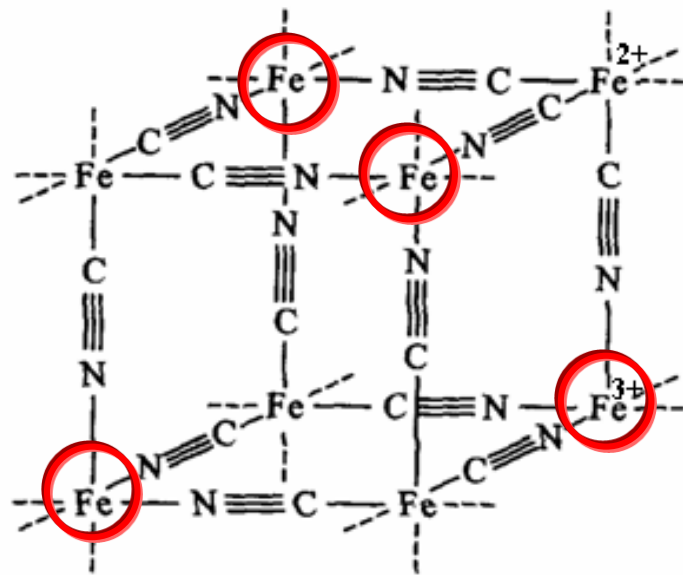


图 20.4 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 $1/8$ 晶胞结构示意图（结晶水未示出）

结构： Fe(III) 离子位于立方体的一组四个互不相邻的顶点，与 N 原子相连， Fe(II) 离子位于立方体的另一组四个互不相邻的顶点，与 C 原子相连， CN^- 离子位于立方体的十二条棱上， K^+ (和 H_2O) 占有立方体体心。

蓝色是电子在 Fe(III) 和 Fe(II) 之间传递的结果。



为什么 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的颜色都比较浅，而 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的颜色却非常深？

解：电子由一个原子移向相邻的另一个原子的过程称为**电荷迁移—荷移跃迁**。发生电荷迁移的程度越大，化合物的颜色越深。

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的颜色都比较浅，而 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的颜色却非常深，原因就是 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中存在电子由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的迁移。

无机化合物生色机理—产生能量较低的激发态

1、d-d跃迁或f-f跃迁(配位场跃迁):

跃迁发生在金属离子本身, 许多二价过渡元素金属离子 $M^{2+}(\text{aq})$ 的颜色与此有关

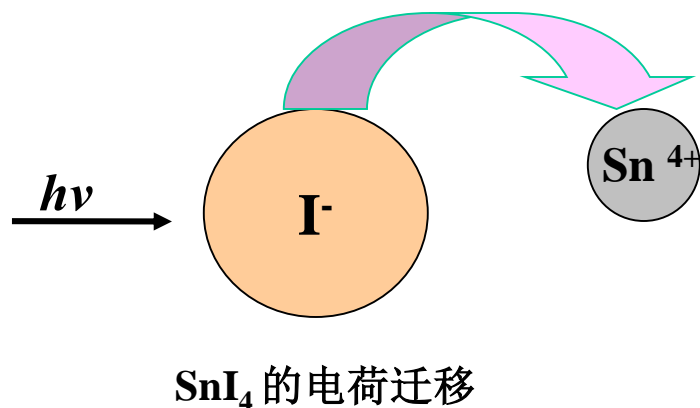


2、荷移跃迁: 电荷从一个原子向另一个原子的转移

配位体—金属荷移跃迁(LMCT)

金属—配位体荷移跃迁(MLCT)

应该说明:荷移谱带的强度一般大于配位场跃迁谱带。



□如: SnI₄ 是黄色晶体, 是由于I⁻ 的外层电子吸收能量向Sn⁴⁺ 迁移引起的(相当于 Sn⁴⁺ 暂时还原)。

□在分子间也可以发生电荷跃迁，例如 I_2 溶解在乙醚、三乙胺中颜色的变化。

□ Cd、Hg的某些化合物常常有较深的颜色？

18壳层结构，无d-d跃迁，其颜色主要是电荷跃迁的缘故

MnO_4^- ， CrO_4^{2-} ， $Cr_2O_7^{2-}$ 颜色也是电荷跃迁的缘故

3、晶格缺陷

晶格缺陷造成原因：★晶格中某些负离子没有，空位由自由电子占据(电荷平衡)。★晶体中金属离子过剩，占据晶格间隙位置，电子占据另一些间隙位置(电荷平衡)。

两种缺陷中都包含自由电子，它们易被激发，若吸收峰落在可见光区，就现出颜色。例如，NaCl 晶体用Na蒸气处理后变成黄色晶体，而ZnO受热变黄是属于第二种晶格缺陷。



氰合物 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 是一个沉淀剂，可与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等形成难溶沉淀。

硝普钠—— $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 离子的一取代产物中，比较重要的是红色的亚硝基五氰合亚铁酸钠 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，俗称硝普钠，剧毒。硝普钠同硫离子反应呈紫红，是检验硫化物的敏感反应的基础。



硫氰合物

	硫氰合物	稳定性	颜色
Fe^{3+}	$[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ ($n=1\sim6$)	稳定	血红色
Fe^{2+}	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$	不稳定	
Co^{2+}	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	在丙酮中稳定	蓝色
Ni^{2+}	$[\text{Ni}(\text{NCS})]^+$ $[\text{Ni}(\text{NCS})_3]^-$	不稳定	

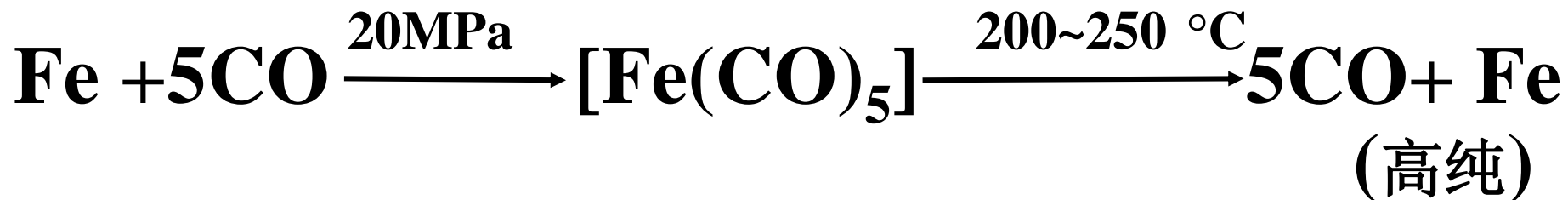


羰基化合物

——CO 通过 C 原子与金属原子 M 键合而形成的化合物

羰合物	状态	颜色	熔点/℃	沸点/℃
[Fe(CO) ₅]	液	浅黄	-20	103
[Co ₂ (CO) ₈]	固	深橙	51~52分解	
[Ni(CO) ₄]	液	无色	-25	43

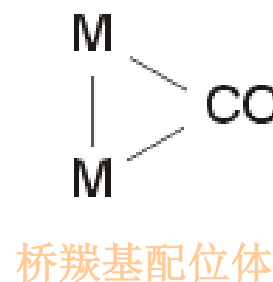
羰合物不稳定，受热易分解（有剧毒），可用此性质制造纯金属



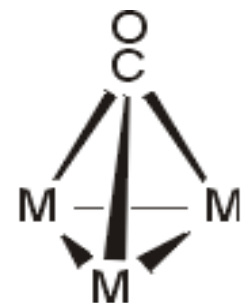


❖ 结构(重要特征)

- CO 以 C 原子与 M 配位
- 单核配合物采取L间排斥力最小的结构
- 双核配合物包含一个 M – M 键，有些还会有桥羰基
- 具有金属间成键作用的多核分子叫簇化合物
- 键合方式有端羰基、桥羰基和面羰基配位体

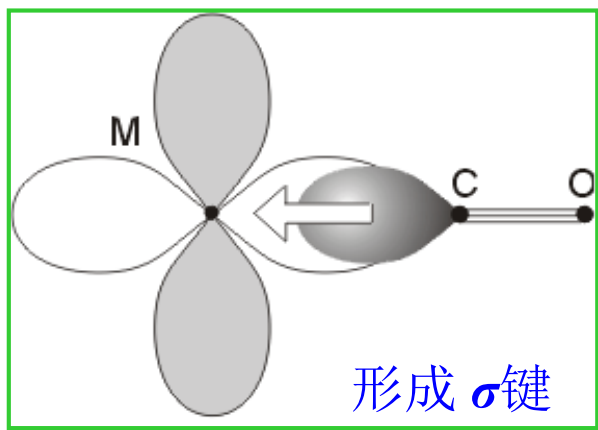


桥羰基配位体

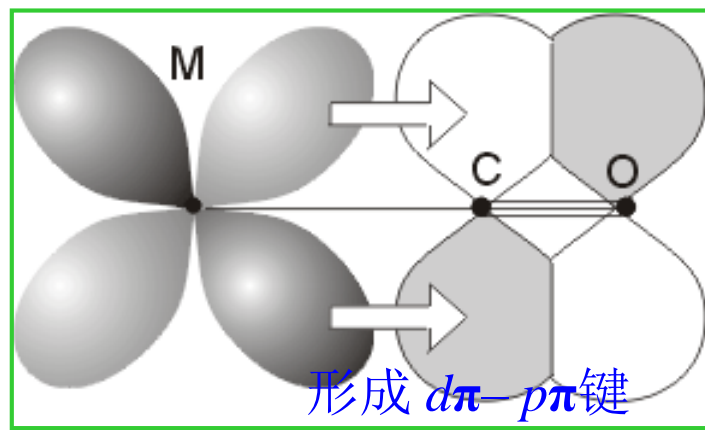


面羰基配位体

❖ 成键作用



形成 σ 键



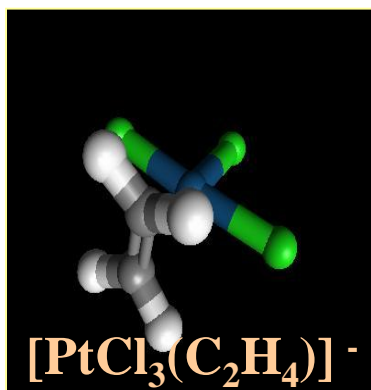
形成 $d\pi-p\pi$ 键

金属羰基化合物的特殊稳定性有赖于这种协同成键作用

过渡元素的金属有机化合物

过渡元素金属有机化学是现代无机化学中一个非常重要的分支。金属有机化合物的新型反应和不同寻常结构不但大大丰富了无机化学的内容，而且其重要性还在于它们在有机合成和工业均相催化过程中的应用价值。金属有机化合物通常指至少含有一个M—C键的化合物。

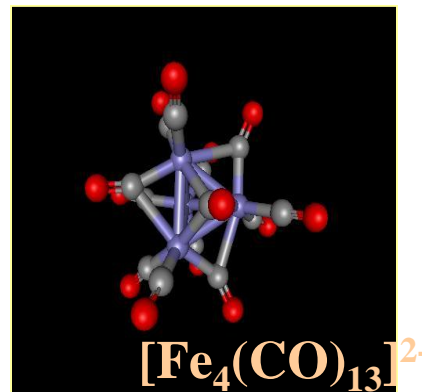
其发现的几个里程碑可用下图表示：



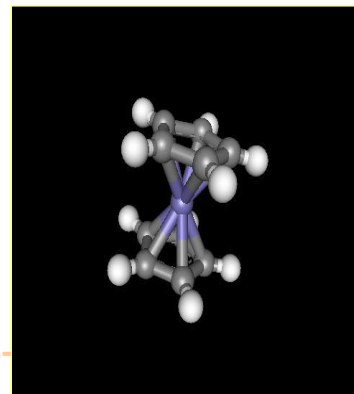
1 蔡斯盐
1827年



2 羰合物
1890年



3 羰合物
1930年



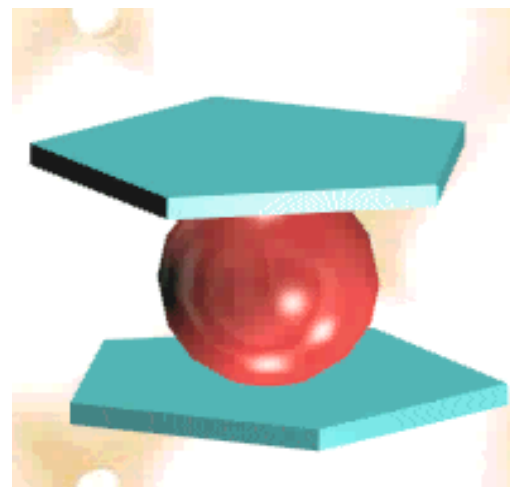
4 二茂铁
1951年



夹心配合物

1951年，特殊的化合物 $(C_5H_5)_2Fe$ 被发现，该橙色晶体对空气、湿气、高温(470℃)下均稳定；在热盐酸和10%NaOH溶液中不分解。

不寻常的稳定性必然对应着不寻常的结构。茂金属配合物的通式 $(C_5H_5)_2M$ 。人们形象地称其为“夹心面包”[三明治(sandwich)]。



德国科学家 *Fisher E O* 和美国科学家 *Wilkinson G*

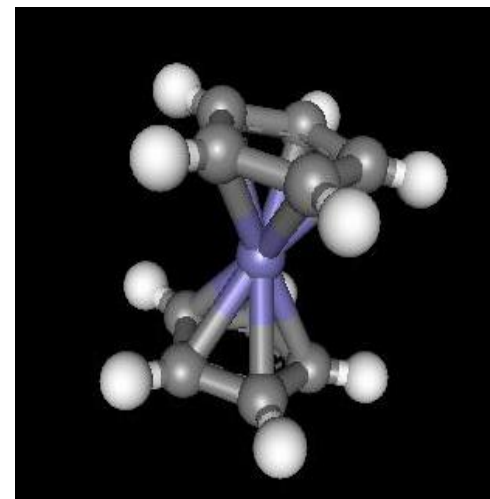
由于对夹心化合物研究的出色贡献，获得了1973年诺贝尔化学奖。



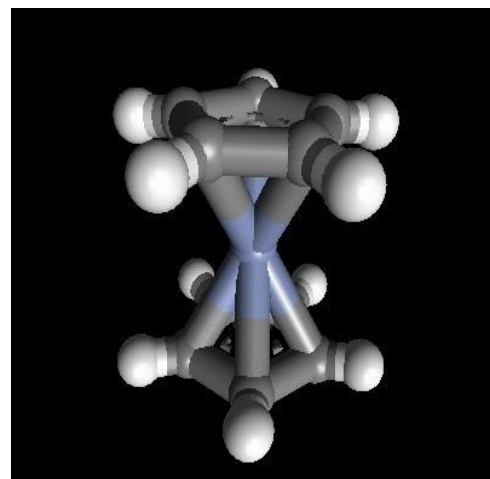
夹心配合物——二茂铁

Fe(II) 与环戊二烯离子 C_5H_5^- 形成二环戊二烯合铁(C_5H_5)₂Fe (又称二茂铁)，是一种黄色夹心式结构的晶体,其中5个C原子各提供一个电子形成了 π 键。

二茂铁可用作汽油的抗震剂，橡胶、硅树脂的熟化剂以及紫外线吸收剂，还可作火箭燃料添加剂。



重叠式或遮蔽式

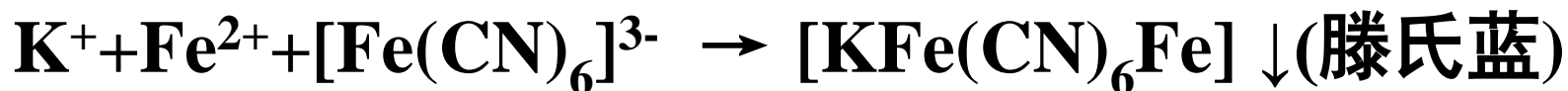


交叉式或交错式



离子鉴定—Fe

1. Fe^{2+} —赤血盐溶液



2. Fe^{3+} — (1) 黄血盐溶液



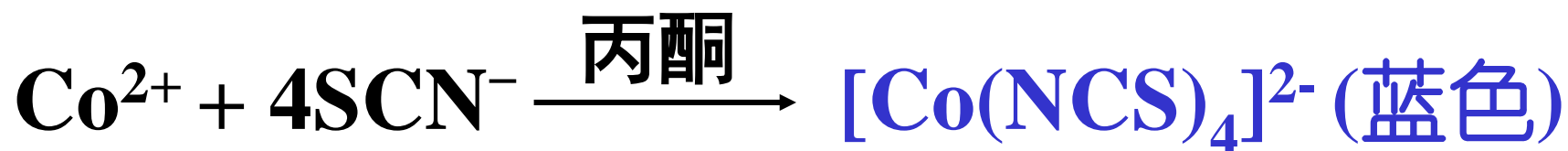
(2) KSCN溶液



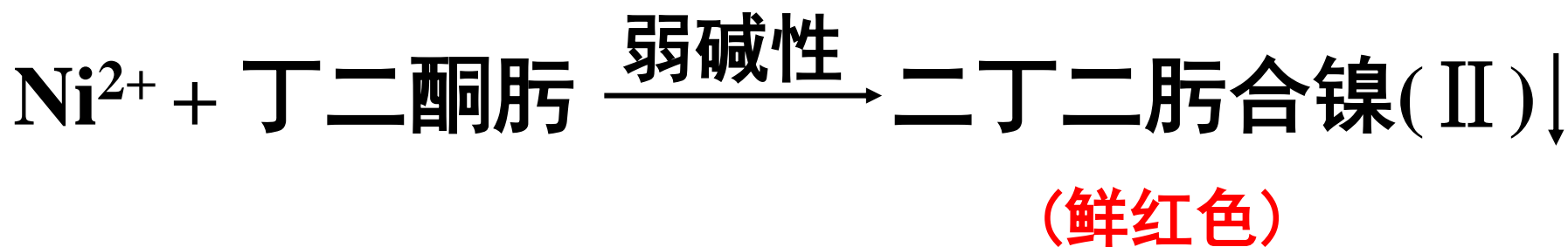


离子鉴定—Co、Ni

3. Co^{2+} —KSCN溶液



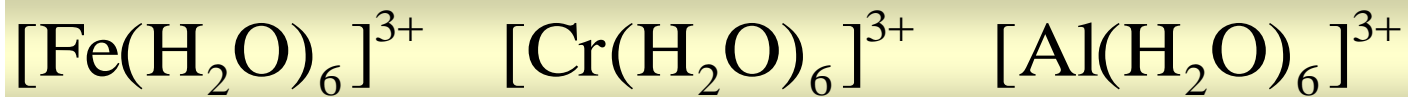
4. Ni^{2+} —丁二酮肟试剂



Fe³⁺、Cr³⁺、Al³⁺的异同

- 同：
- 1) 水合离子均为M(OH)₆³⁺
 - 2) 易成矾；
 - 3) 适量碱中生成M(OH)₃胶状沉淀；
 - 4) 易水解。

异：



- | | | | |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1) 颜色不同； | 淡紫色 | 紫色 | 无色 |
| 2) M(OH) ₃ 不同； | Fe(OH) ₃ | Cr(OH) ₃ | Al(OH) ₃ |
| | 红棕色 | 灰绿色 | 白色 |
| | 偏碱性 | 两性 | 两性 |
| 与氨水作用 | 不溶于氨 | 溶 | 不溶 |
| 3) 还原性不同 | 弱 | 碱性中
易被氧化 | 无 |



铂系元素

轻铂

5周期

Ru

Rh

Pd

以单质状态存在，高度分散在各矿石中并共生在一起。是稀有金属，也是贵金属。最重要的有天然铂矿、锇铱矿。

6周期

Os

Ir

Pt

价电子构型

$4f^{14}5d^66s^2$

$4f^{14}5d^76s^2$

$4f^{14}5d^96s^1$

稳定氧化数

+8

+3、+4

+2、+4

最高氧化数

+8

+6

+6

最高氧化数增大

最高氧化数减小

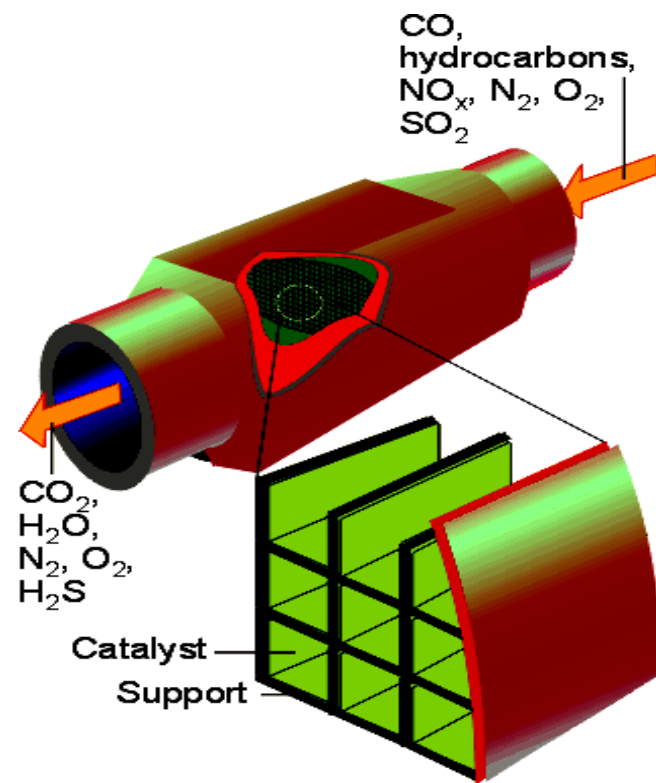


物理、化学性质：

大多数能吸收气体，其中钯吸氢能力最大（溶解氢的体积比为1:700）

铂系元素的催化活性很高，金属细粉（铂黑）的催化活性尤其大。

如Pt-Rh合金或Pt-Ru-Pd合金为氨氧化制硝酸的催化剂；汽车尾气Ru催化剂



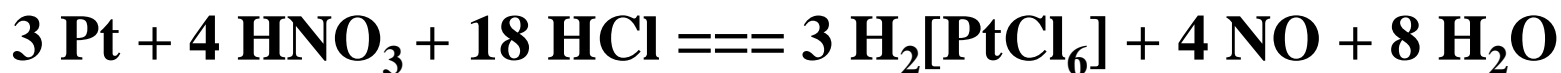
汽车尾气处理器



高的化学稳定性——最显著的特性

非金属(氧、硫、氯等)		王水	
常温	高温	溶解	不溶解
不反应	反应	Pd、Pt	Ru、Rh、Ir、Os

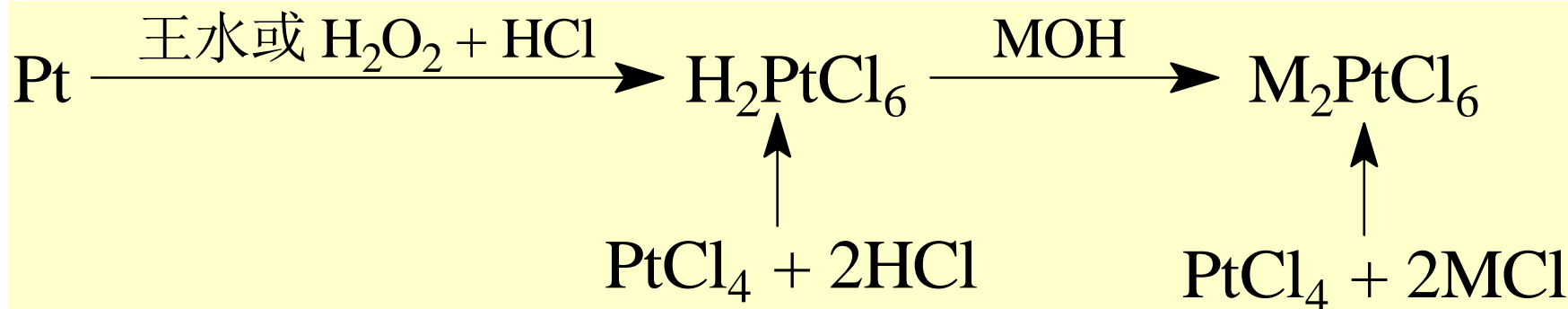
Ru, Os, Rh, Ir > **Pt** > **Pd**



❖ **抗碱性差**——需要特别提醒的是熔融苛性碱、 Na_2O_2 等对Pt有严重腐蚀作用！

主要用于化学、电气工业。Pt 制造反应器皿、蒸发器皿、坩埚、电极、铂网等

1、 H_2PtCl_6 , M_2PtCl_6



❖ NH_3^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 盐都是黄色八面体晶体，均难溶

❖ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 在水中非常稳定，但当黄色的 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 与 KBr 或 KI 加热反应时，分别转化为 $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ （深红色）和 $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$ （黑色）。所以 $[\text{PtX}_6]^{2-}$ 的稳定性顺序是 $[\text{PtCl}_6]^{2-} < [\text{PtBr}_6]^{2-} < [\text{PtI}_6]^{2-}$ ，这也是因为 Pt(IV) 是软酸的缘故。

❖ 与还原剂 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_2 反应，生成 Pt(II) 的盐





2、 $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ---Zeise盐

第一个金属不饱和烃配合物

在 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 的盐酸溶液中通入
乙烯，可得到稳定的黄色晶体**水合
三氯·乙烯合铂(II)酸钾**——Zeise盐

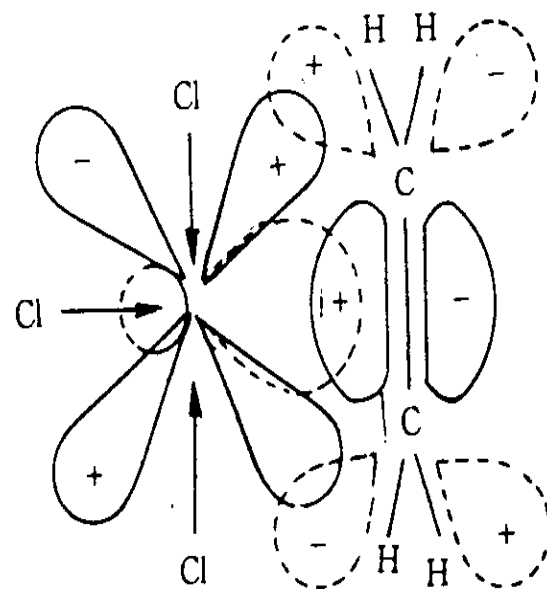
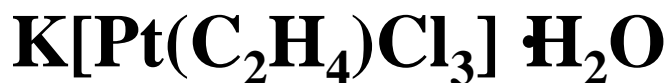


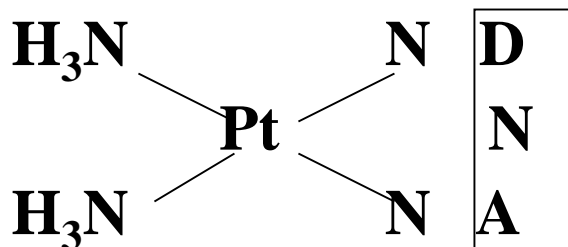
图20.8 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 结构



3、顺铂

顺铂是铂的顺式配合物，如顺式 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 与顺式 $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ 等——可用作治疗癌症药物，其有抑制细胞分裂特别是抑制癌细胞增生的作用。服用顺铂药物可以程度不同地缓解病情或延长病人的生命。

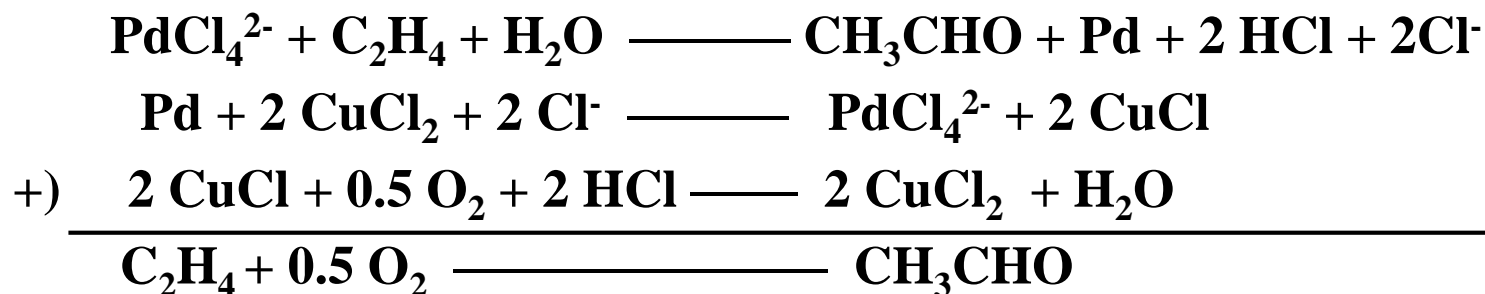
为什么只有顺式构象才具有抗癌活性，有人认为，这是由于只有顺式构象才能在不太多地改变它的结构和构象的情况下和肿瘤细胞DNA分子结合(两个Cl被取代)，生成一种中间化合物，从而破坏了DNA的复制，抑制肿瘤细胞的分裂。



主要问题：铂化合物的毒性(肾脏)——多喝水解毒

4、Pd催化作用与催化循环

魏克尔(*Wacker*)化学公司曾在上个世纪开发出一种由**乙烯氧化生产乙醛**的新方法，过程中使用了钯均相催化剂。涉及的反应如下：



原工艺：**经济消耗大**，乙烯在水溶液中被 $\text{Pd}(+2)$ 氧化为乙醛，由于产生 1 mol 乙醛需要消耗 1 mol $\text{Pd}(+2)$ 。

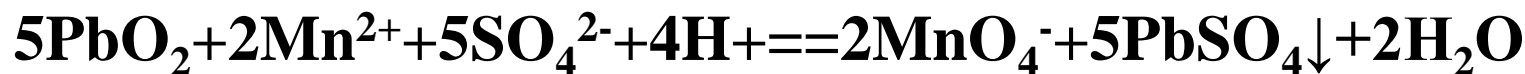
新工艺：魏克尔公司的化学家们发现 $\text{Pd}(0)$ 可被 CuCl_2 氧化为 $\text{Pd}(+2)$ ，这样一来，合成 1 mol 醛的消耗只是将 2 mol $\text{Cu}(+2)$ 转化为 $\text{Cu}(+1)$ 。重要发现——第 3 个反应在空气中发生。**总反应表明乙烯氧化为乙醛的过程中消耗的只是空气中的氧。**

绝妙的思路——3个已知反应组合——有巨大经济效益催化体系



鉴别 MnO_2 、 PbO_2 、 Fe_3O_4 三种棕黑色粉末。
写出有关方程式

解：(1) 取少许粉末加入 MnSO_4 溶液和硫酸，微热，若溶液变红（由 MnO_4^- ）生成，则粉末为 PbO_2 。



(2) 余下两种试剂分别加入浓盐酸，加热后放出 Cl_2 的是



(3) 余下的一种为 Fe_3O_4



金属之最

多数金属为银白色（或带有淡灰色），

金属的颜色比较特殊——铜(红)，金(黄)，铯(淡红)，铅(淡兰)

导电性最好——汞 延展性最好——金 硬度最大——铬

密度最大——锇 密度最小——锂 熔点最高——钨(3380 ℃)

熔点最低——汞(-39 ℃)

熔沸点差值最大——镓 (熔29.78 ℃、沸2237 ℃)

难溶于硝酸的金属——Au、钛分族、钒分族、Cr、W、Ru、
Rh、Ir、Pt

难溶于王水的金属——Nb、Ta、Ru及致密的纯Ir和Rh