

# 第18章

## 铜族和锌族元素

### 本章内容

❖ 铜族元素

❖ 锌族元素

## 本章基本要求

1. 掌握 I A 族和 I B 族、II A 和 II B 族元素性质的不同点。
2. 掌握铜、银、锌、汞的单质、氧化物、氢氧化物及其盐的性质和用途。
3. 掌握  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ； $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  之间的相互转化。
4. 生命元素与毒性 镉和汞的毒性及其含镉、汞废水的处理（自学）

# 元素金属性的递变规律

## 同周期，I B、II B与I A、II A的比较

性质	I B、II B	IA、IIA
价层电子构型	$(n-1)d^{10}ns^{1-2}$	$ns^{1-2}$
次外层电子构型	18e	8e
$Z^*$	大	小
金属半径	小(Cu128pm)	大(K232pm)
金属活泼性	小	大
化合物键型	明显共价性	主要是离子键
形成配合物倾向	大	小

最外层相同  
次外层不同

金属活泼性  
 $IB \ll IA$

铜族元素  $s$  电子和  $d$  电子能量差不大, 部分电子可以参与成键, 所以铜族元素表现多种氧化数

铜族元素活泼性变化规律与碱金属相反: 上→下递减

## 同族比较 ( $Z^*$ 与 $r$ 互相制约)

IV B ...	I B	II B	III A
			Al
Ti	Cu	Zn	Ga
Zr	Ag	Cd	In
Hf	Au	Hg	Tl
	(周期性)		

$Z^*$  显著 $\uparrow$ ，主导  
 $r \uparrow$ ，次要  
 $\therefore$  金属性渐弱

金属性变化规律是：自上而下活泼性递减

与主族金属规律相反！

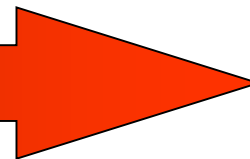
# 铜族元素的通性

ds区	I B族	Cu铜	Ag银	Au金
金属半径/pm		128	144	144
第一电离能		740.5	730.8	889.9
价层电子构型		$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
主要氧化数		+3、 <u>+2</u> 、 +1	+3、+2、 <u>+1</u>	<u>+3</u> 、+2、 +1

极化力、  
变形性大

多

金属活泼性减弱



# 成键特征

## 可以形成 离子键

与变形性小电负性大的原子成键时，可以失去电子形成离子键



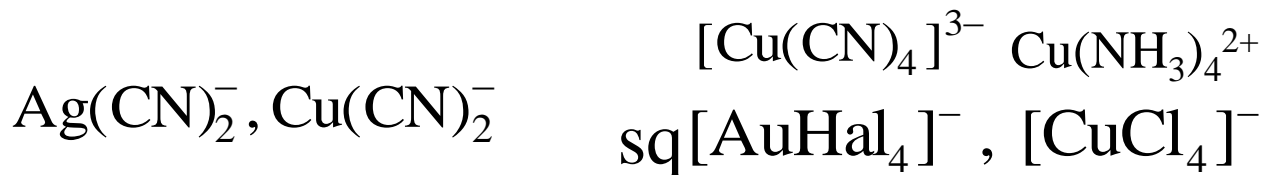
## 容易形成 共价键

由于18电子结构的离子具有很强的极化力和明显的变形性，铜族元素容易形成共价化合物；



## 容易形成 配位键

由于它们离子的d、s、p轨道能量相差不大，能级较低的空轨道较多，所以铜族元素容易形成配合物



# 单质的物理和化学性质

## 1. 物理性质

Cu

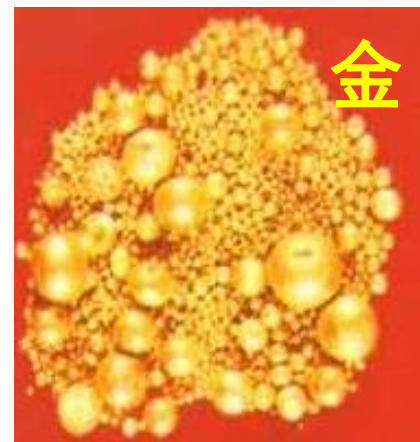
红色

Ag

银白色

Au

黄色



- 有色金属。
- 密度大，为重金属，其中金的密度最大。
- 延展性好。1gAu能抽成长3.4km的丝，压成 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 厚的薄片
- 导电性居金属前列，Ag第一，Cu第二，Au第三
- 能与许多金属形成合金。

黄铜——60%Cu、40%Zn

青铜——80%Cu、15%Sn、5%Zn

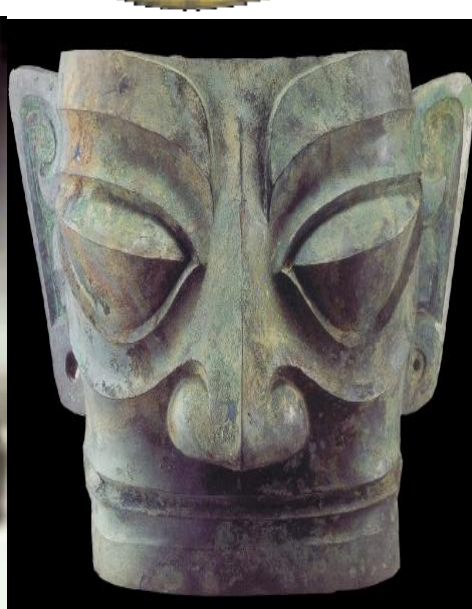
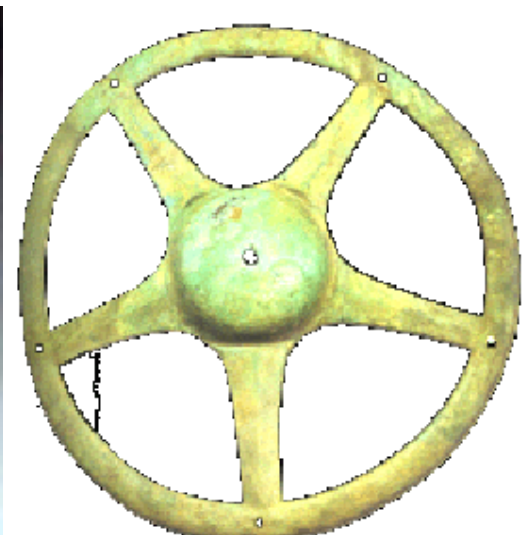
白铜——50~70%Cu、13~15%Ni、13~25%Zn

铜币——95%Cu、5%Al

银币——80%Cu、20%Ni

# 四川三星堆青铜器

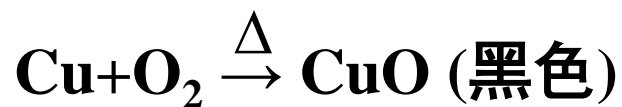
青铜——80%Cu、15%Sn、5%Zn



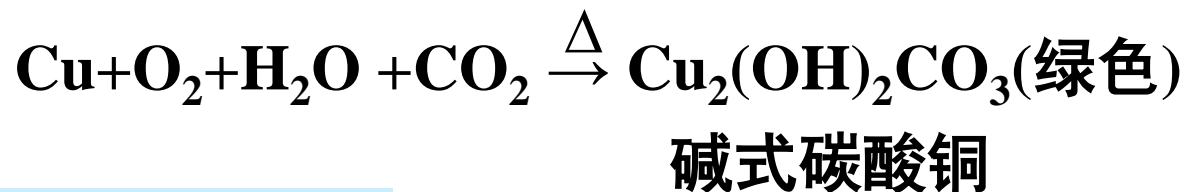


## 2、化学性质

### ▣与O<sub>2</sub>作用

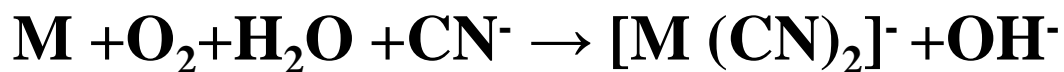


### 潮湿空气里



### Au, Ag不与O<sub>2</sub>发生反应

当存在沉淀剂或配合剂时？？？

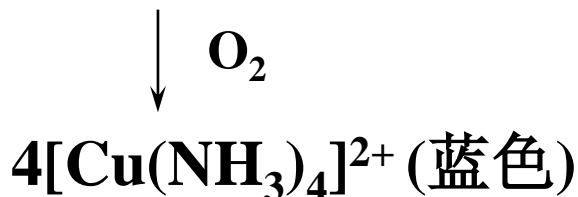


**M = Cu, Ag, Au**

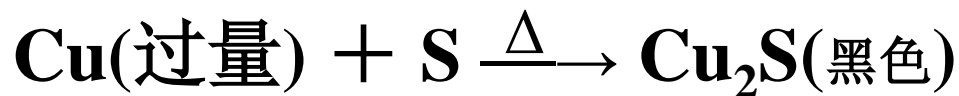
### 湿法冶金



所以不可用  
铜器盛氨水

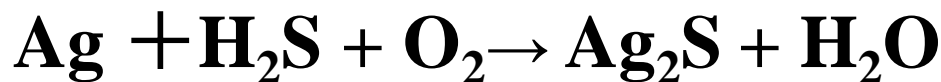


## ▣与H<sub>2</sub>S、S作用



Au不与S、H<sub>2</sub>S反应，空气中含有H<sub>2</sub>S时，Ag变黑Ag<sub>2</sub>S

银器年久变黑？



配制含小苏打和食盐的稀溶液于铝制容器中，将发黑的银器与铝制容器接触，Ag<sub>2</sub>S可溶解，发黑银器变亮。



## □与 $X_2$ 作用

活性  
下降  
↓

$Cu + X_2 \rightarrow$  常温下反应

$Ag + X_2 \rightarrow$  常温下反应较慢

$Au + X_2 \rightarrow$  只能在加热条件下进行

## □与酸作用

① 氧化性酸： $Cu$ 浓 $H_2SO_4$ 和浓 $HNO_3$

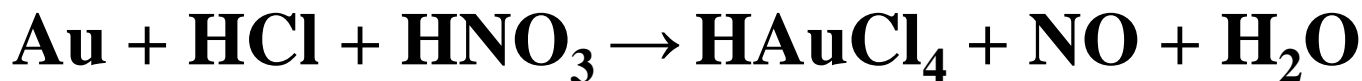
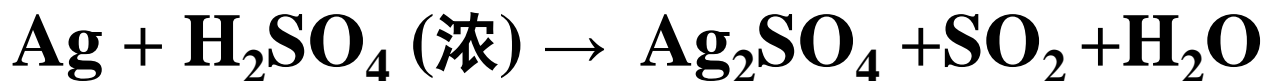
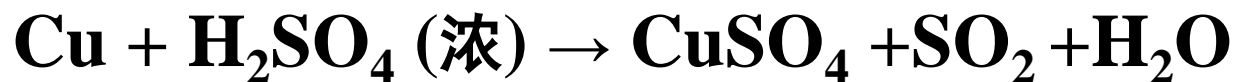
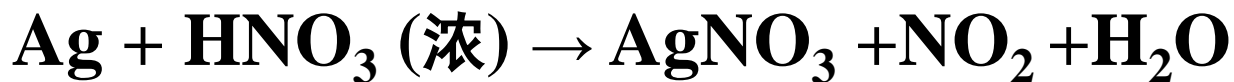
$Ag$ 与热、浓 $H_2SO_4$ 和浓 $HNO_3$

$Au$ 可溶于饱和 $Cl_2$ 的盐酸或王水

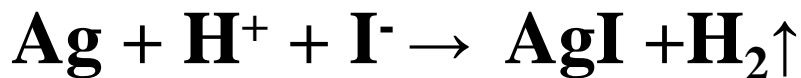
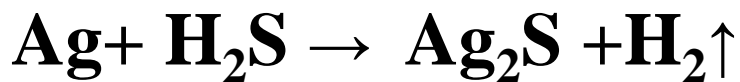
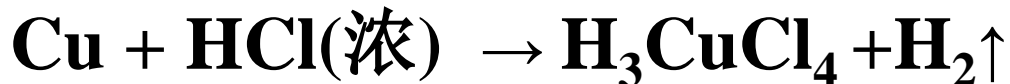
②  $Cu, Ag, Au$ 不能置换稀酸中的 $H^+$ (还原性)

③ 当生成难溶物或配合物,使单质还原能力增强

## ①与氧化性酸反应



## ②生成难溶物或配合物, 使单质还原能力增强





为什么?

- (1) 不活泼的金属银, 能从HI液中置换出 $H_2$
- (2) 铜能从浓HCl中置换出 $H_2$

	AgCl	AgBr	AgI
$K_{sp}^{\ominus}$	$1.77 \times 10^{-10}$	$5.35 \times 10^{-13}$	$8.52 \times 10^{-17}$
$\varphi^{\ominus}(\text{AgX}/\text{Ag})$	+0.22V	+0.073V	-0.15V
$\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$	+0.7991V		

$K_{sp}^{\ominus} \downarrow, \varphi^{\ominus}(\text{AgX}/\text{Ag}) \downarrow$

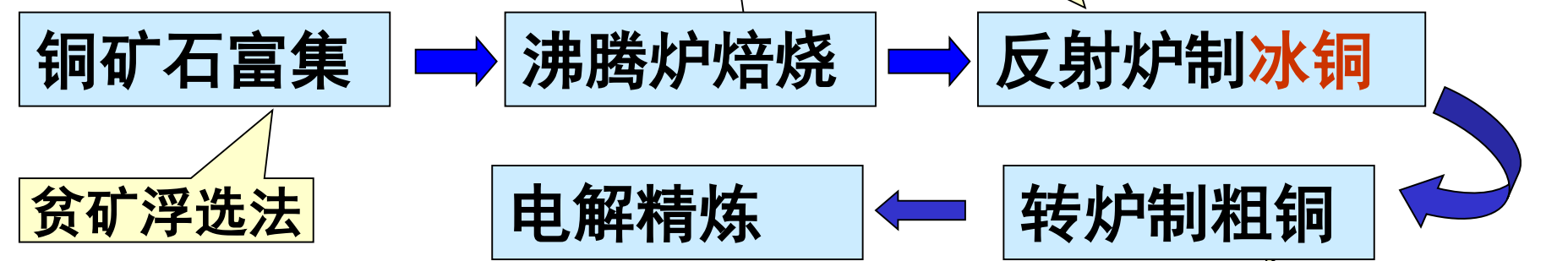
# 铜族元素的存在和冶炼

## 存在

主要矿物	Cu	Ag	Au
	铜	银	金
	辉铜矿( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) 黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ ) 赤铜矿( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 孔雀石 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) 蓝铜矿 ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ )	闪银矿 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )  角银矿 ( $\text{AgCl}$ )	岩石 (岩脉金) 砂砾 (冲积金) 碲金矿 $\text{AuTe}_2$

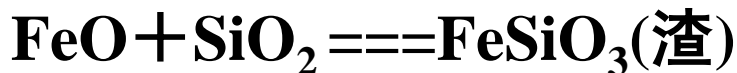
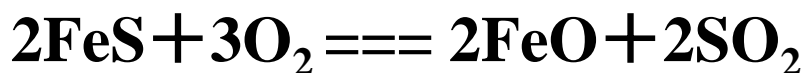
# 金属冶炼

## 铜的冶炼

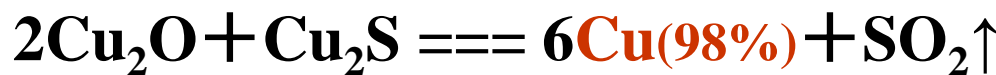
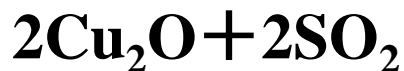


**焙烧:**  $2\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + \text{SO}_2$

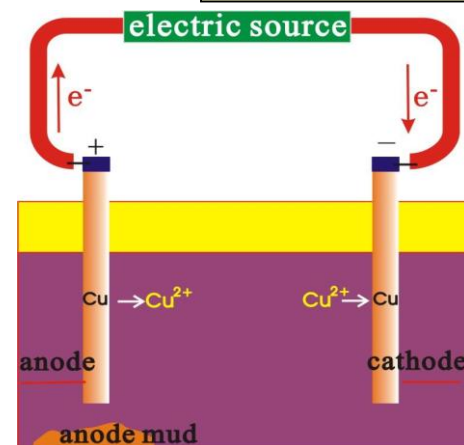
**制冰铜:**  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{FeO}$  +  $\text{SiO}_2$  (砂子)



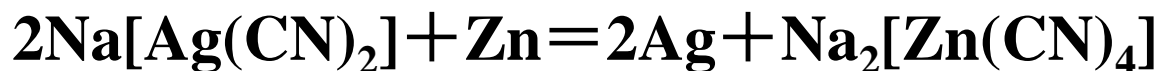
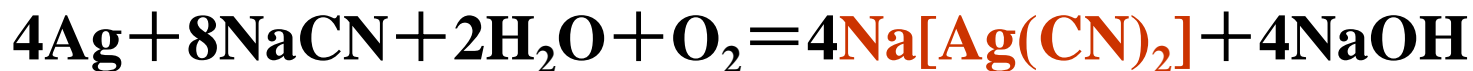
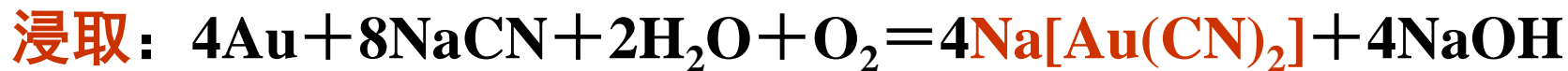
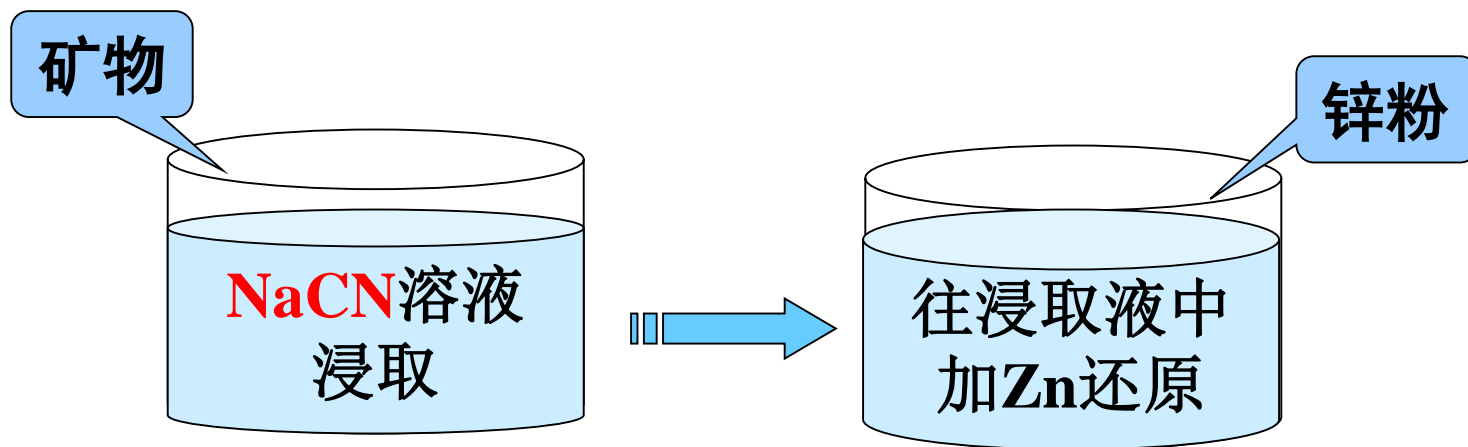
**制粗铜:** (再去渣)  $2\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons$



**电解精炼** 阳极 (粗铜) :  $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  比铜不活泼的金属--阳极泥  
 阴极 (纯铜) :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$  比铜活泼的--溶解于溶液



# 银、金的湿法冶炼



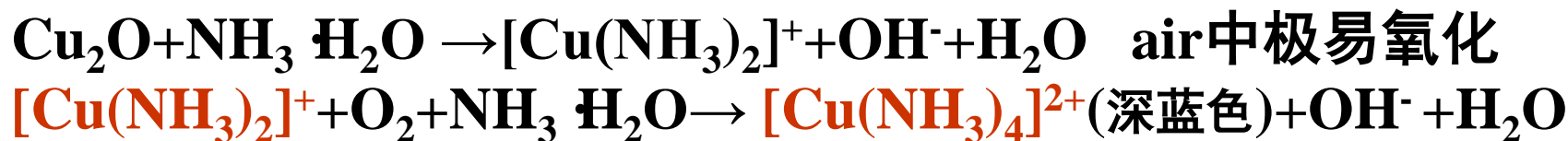
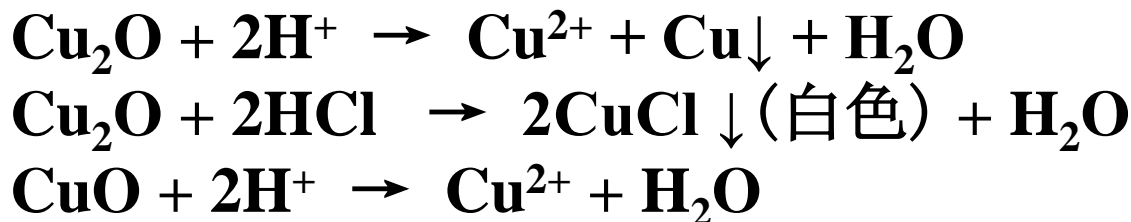


# 铜族元素的重要化合物

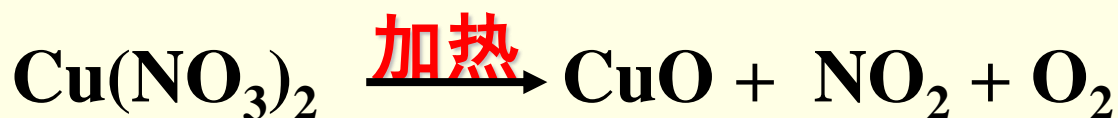
## 1. 铜的化合物

## 氧化物

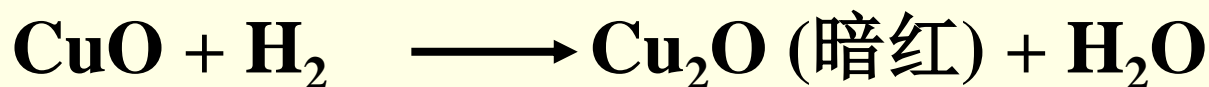
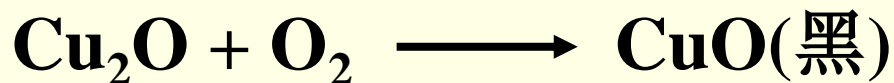
	<b>Cu<sub>2</sub>O赤铜矿</b>	<b>CuO黑铜矿</b>
颜色	暗红色	黑色
热稳定性	稳定, 1235℃熔化 也不分解	较高
溶解性	难溶于水, 易溶于酸	
加入氨水	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (无色)	微溶



## 制备



## 用途



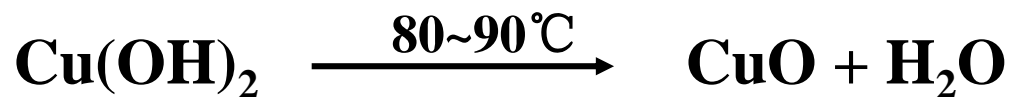
前一个反应用来除去氮气中的微量氧（可使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  柱），后一个反应用于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的再生。柱料的失活程度和重新活化程度可由颜色的变化来判断。

# 1. 铜的化合物

## 氢氧化物

CuOH不稳定，至今尚未制得

- Cu(OH)<sub>2</sub>为浅蓝色，难溶于水。受热易脱水



- 两性：以碱性为主



- 易溶于氨水

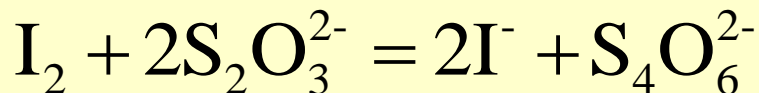


# 1. 铜的化合物

## 盐类

### 卤化亚铜(CuX)

除CuF(易歧化)是红色外, 其余的都是白色, 都可用适当的还原剂(SO<sub>2</sub>、Sn<sup>2+</sup>或Cu)在有卤离子存在的条件下, 还原Cu<sup>2+</sup>制得



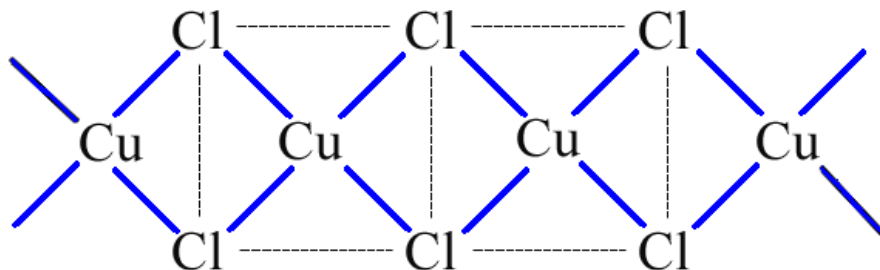
用于碘量法测铜含量,  
测定水中溶解氧DO



可用于检测空气中  
汞含量

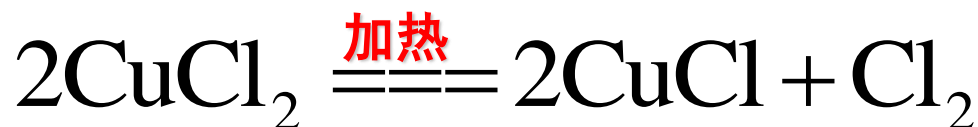
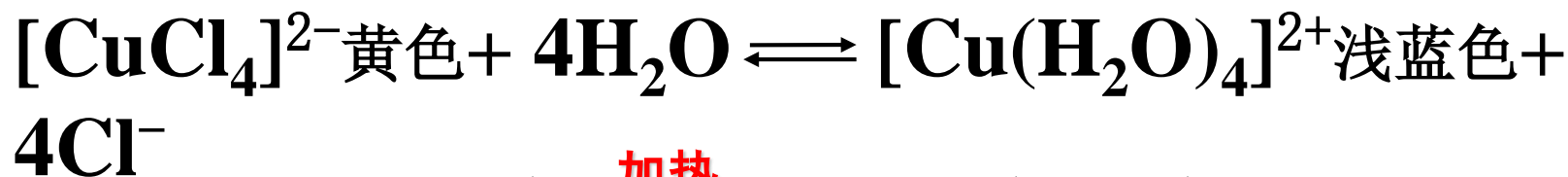
# 氯化铜( $\text{CuCl}_2$ )

无水 $\text{CuCl}_2$ 为棕黄色固体, 是共价化合物559



与p546相同 $\text{BeCl}_2$

- 易溶于水和有机溶剂(如乙醇、丙酮)
- $\text{CuCl}_2$ 溶液随 $c(\text{Cl}^-)$ 不同而呈不同颜色



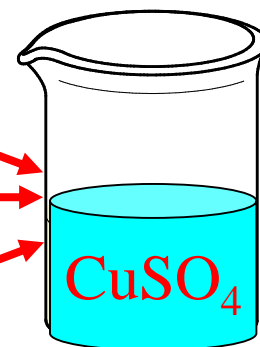
# 硫酸铜

**$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** 为蓝色, 味苦, 俗称蓝矾或苦矾, 是重要的试剂和杀菌剂。

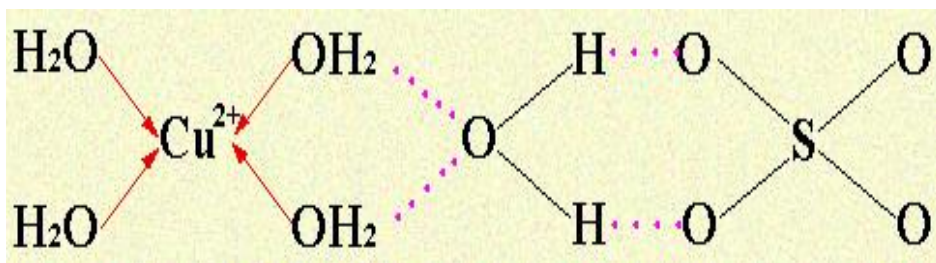
铜与浓硫酸反应

铜与稀硫酸在充足的氧气中反应

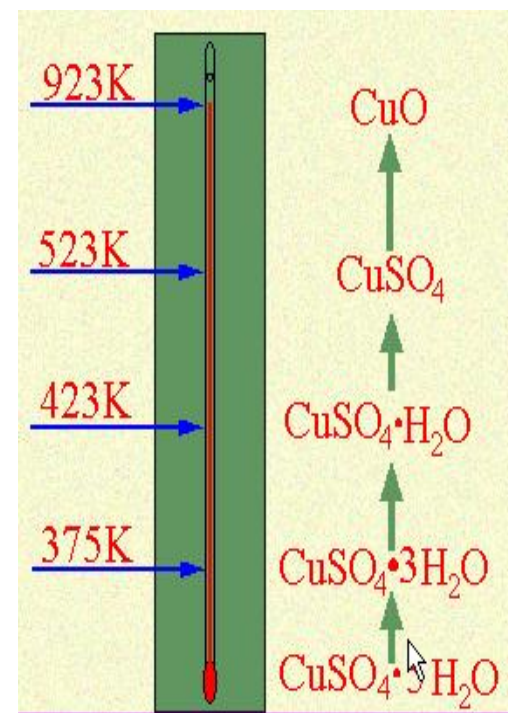
氧化铜或氢氧化铜与稀硫酸反应



**$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** 的结构



**$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** 受热失水分解

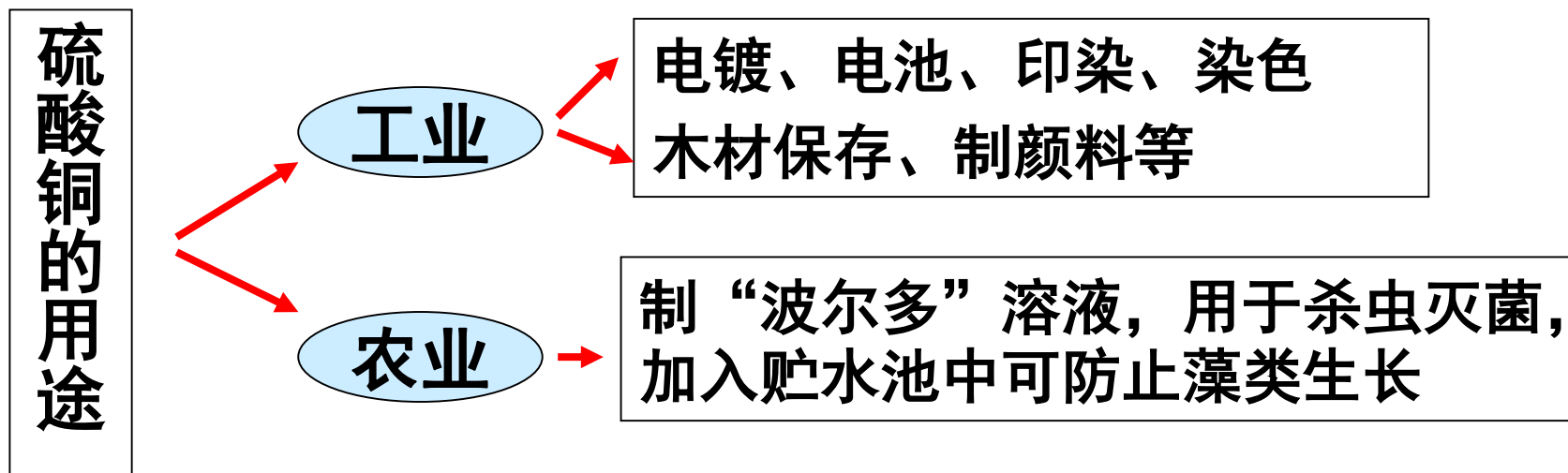


**无水硫酸铜**是白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，具有很强的吸水性，吸水后显特征的蓝色，可利用这一性质**检验**乙醚、乙醇等有机溶剂中的微量水分，也可用作**干燥剂**。

硫酸铜在水溶液中会发生水解而显酸性：

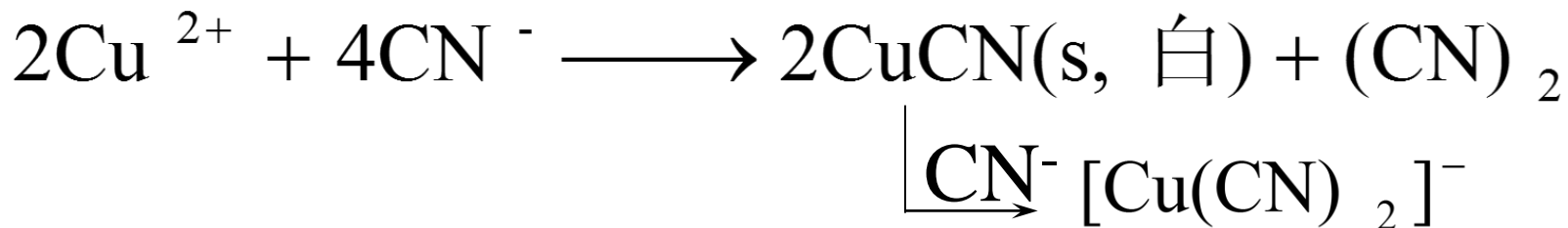
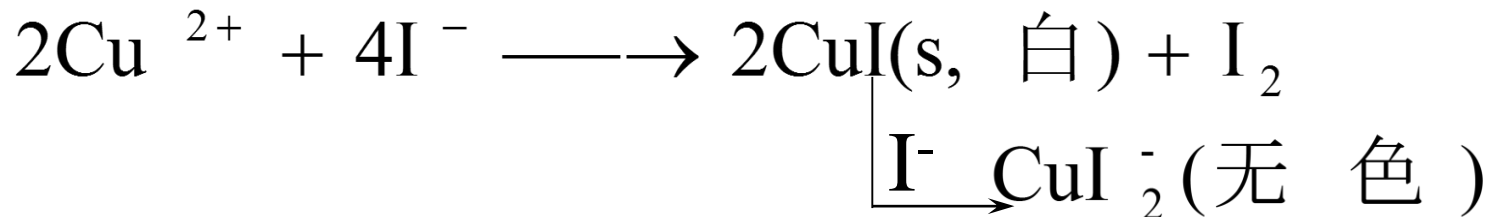


因此配制硫酸铜溶液必须加酸抑制水解。

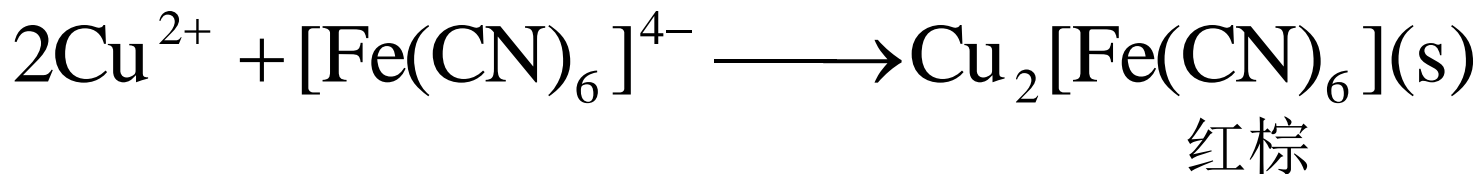


**波尔多液配方：**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 100$

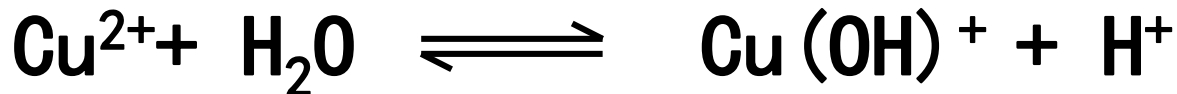
## 1. $\text{Cu}^{2+}$ 的氧化性



## 2. $\text{Cu}^{2+}$ 的鉴定：(弱酸性)



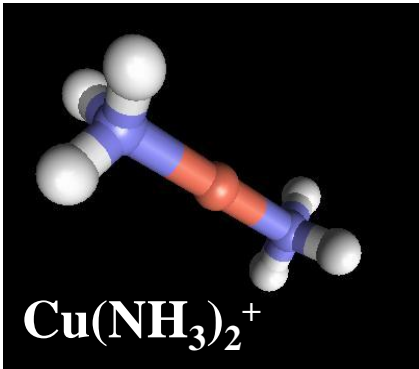
### 3. 易水解，水溶液呈酸性





# 1. 铜的化合物

## 配合物

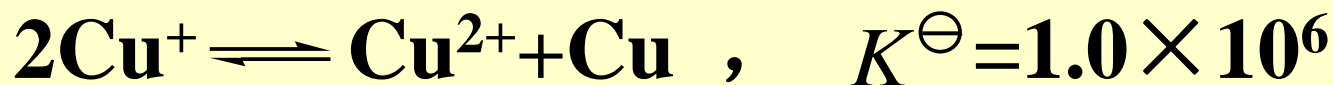
	Cu(I)	Cu(II)
常见配位数	2	4
主要配合物	<div><p><math>\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+</math></p></div> <div><math>[\text{CuCl}_2]^-</math> <math>[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-</math> <math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+</math> <math>[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}</math> <math>[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-</math></div>	<div><math>[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}</math> <math>[\text{CuCl}_4]^{2-}</math> <math>[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}</math> <b><math>\text{Cu}^{2+}</math> 检验</b> <math>[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}</math> <b>尿糖检验</b></div>

$K_{\text{稳}}$

Cu(I)的配合物  
多为2配位

Cu(II)的配合物  
多为4配位

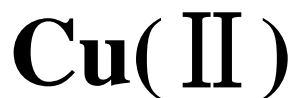
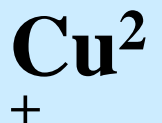
# Cu(II)与Cu(I)的相互转化



高温固态

还原剂 +  
沉淀or配合剂

酸性溶液中



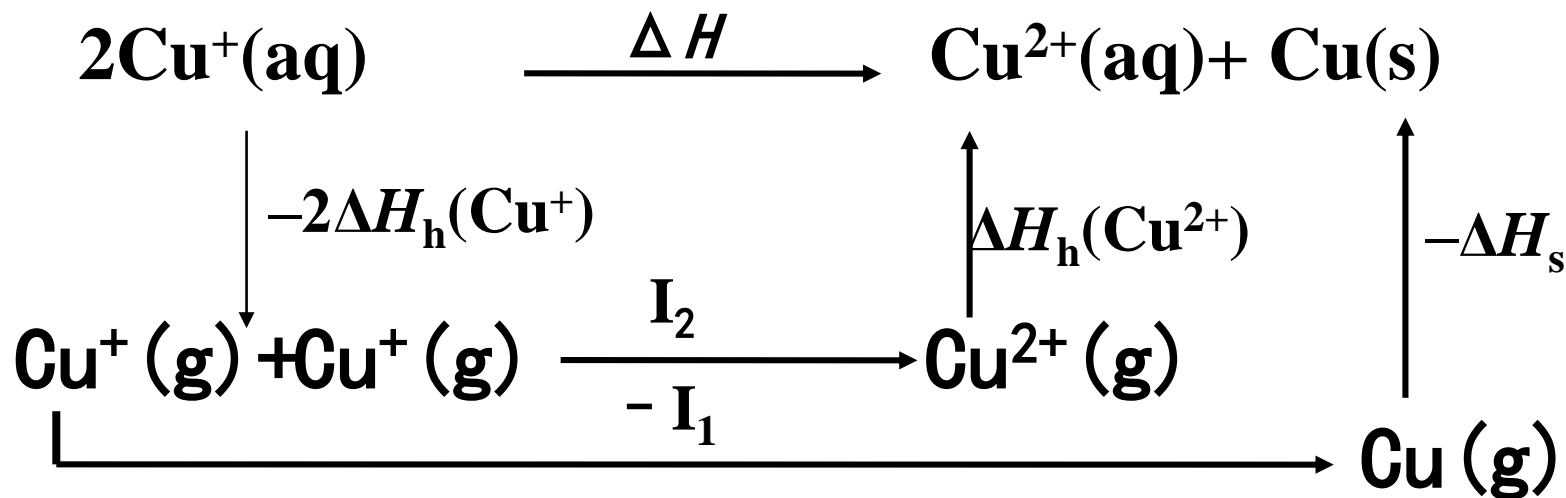
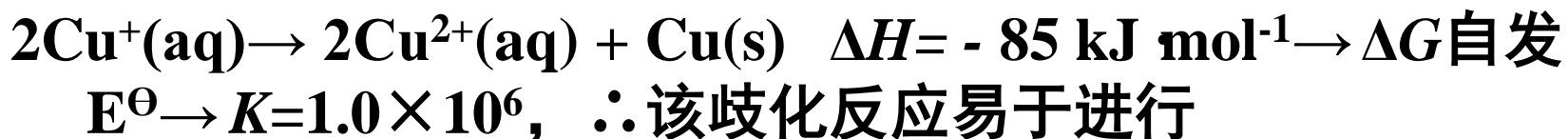
难溶物:  $K_{\text{sp}}^{\ominus} \downarrow$





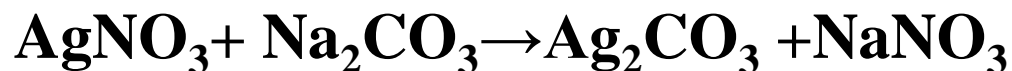
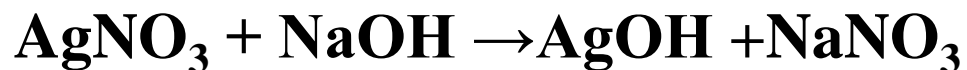
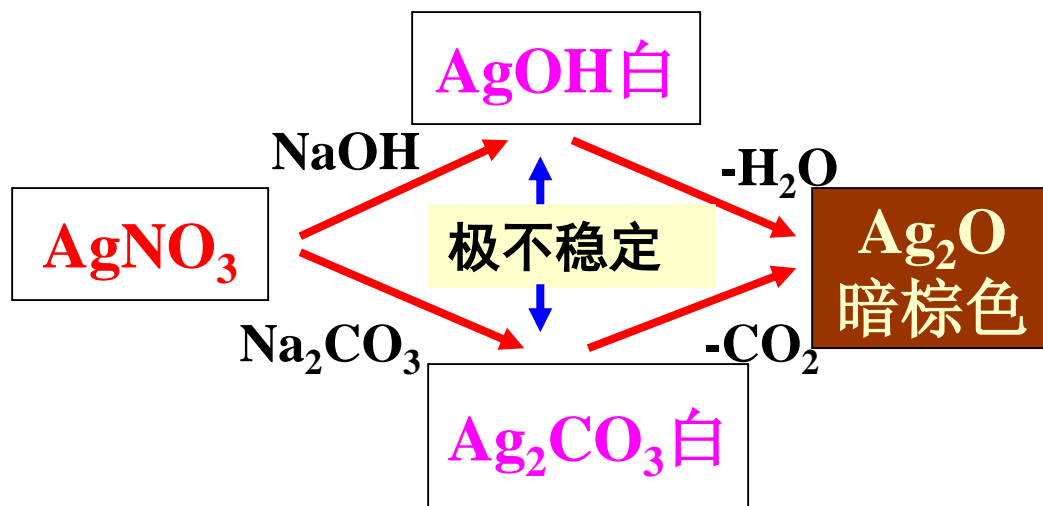
## 为何 $\text{Cu}^+$ 在水溶液中不能稳定存在？

主要是  $\text{Cu}^{2+}$  的**水合能** ( $-2119 \text{ kJ mol}^{-1}$ )  $\gg$   $\text{Cu}^+$  ( $-581 \text{ kJ mol}^{-1}$ )  
由  $\text{Cu}^+$  变成  $\text{Cu}^{2+}$  增加的水合能**可以补偿**由  $\text{Cu}^+$  变成  $\text{Cu}^{2+}$  所消耗的第二电离能 ( $1958 \text{ kJ mol}^{-1}$ )，因此水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  比  $\text{Cu}^+$  更稳定。由下列热力学循环计算出的歧化反应



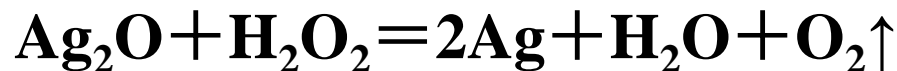
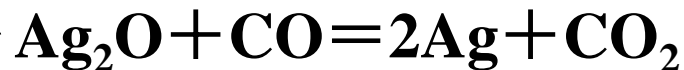
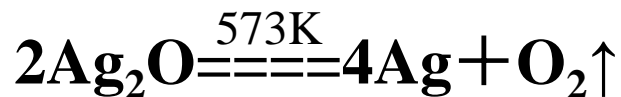
## 2. 银的化合物

↓  
氧化银



### $\text{Ag}_2\text{O}$ 的性质

不稳定, 容易被还原为金属银



$\text{Ag}_2\text{O}$ 极易溶于硝酸或氨水溶液生成硝酸盐或银氨离子。

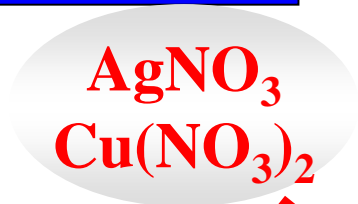
## 2. 银的化合物

### 硝酸银

#### 制备



#### 提纯过程



473K



溶解过滤

沉淀  
 $\text{CuO}$

滤液



重结晶



#### 存放

硝酸银见光受热会分解，因此保存于棕色瓶和避光阴凉处



## 用途

➤硝酸银是实验室最常用的可溶性银盐

➤固体 $\text{AgNO}_3$ 或其溶液都是强氧化剂,即使在室温下,许多有机物都能将它还原成黑色银粉。

如:  $\text{AgNO}_3$ 遇到蛋白质即生成黑色蛋白银,所以皮肤或布与它接触都会变黑。

$$\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.779\text{V}$$

➤10%的硝酸银溶液尖医药上作消毒剂。大量的硝酸银用于制造照相底片上的卤化银。

## 2. 银的化合物

## 卤化银

### 制备



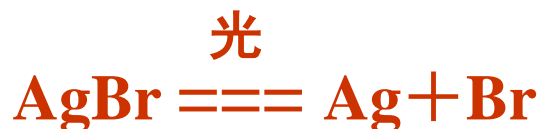
AgCl

AgBr

AgI

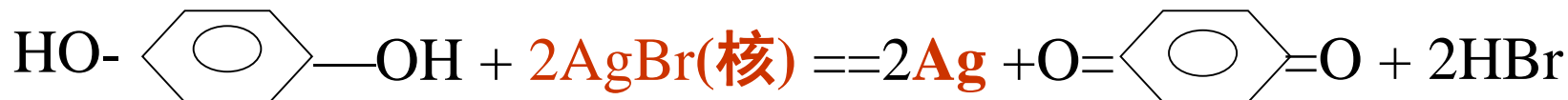
AgF是离子晶体,易溶于水; 其它卤化物均不溶于水,  $\text{X}^-$ 半径 $\uparrow$ , 溶解度 $\downarrow$ , 颜色加深——阴阳离子的相互极化作用

### 卤化银的感光性



卤化银大量用于制感光材料, 从胶片到相片的过程: 感(曝)光 $\rightarrow$ 显影 $\rightarrow$ 定影

**显影剂**是一种还原剂, 如对苯二酚, 反应如下:



**定影剂**主成分是硫代硫酸钠, 多余的AgBr被溶解掉得清晰影片:  $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$

## 2. 银的化合物

## 配合物

$\text{Ag}^+$ :  $4d^{10}5s^0$  容易形成配合物, 由于 $d^{10}$ , 配合物一般无色



$$K_{\text{稳}} = 4.5 \times 10^5$$

$$K_{\text{稳}} = 1.7 \times 10^7$$

$$K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^{13}$$

$$K_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{21}$$

稳定性增加

银氨溶液用于  
进行银镜反应



$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  用于做定影液;  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  用于湿法提银和电镀, 电镀效果好, 但有剧毒, 现逐渐用  $\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$  代替。



## 2. 银的化合物

## 常见难溶盐

大部分的银盐都是难溶盐， $\text{Ag}_2\text{S}$ 最难溶

$\text{Ag}_2\text{S}$ (黑色)

$$K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-49}$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ (红色)

$$K_{\text{sp}} = 9 \times 10^{-12}$$

$\text{AgI}$ (黄色)

$$K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-16}$$

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (白色)

$$K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

分析上用铬酸盐作为硝酸银滴定氯离子的终点指示剂

利用难溶盐的颜色可以进行各种阴离子的鉴定

# 银化合物的特点小结

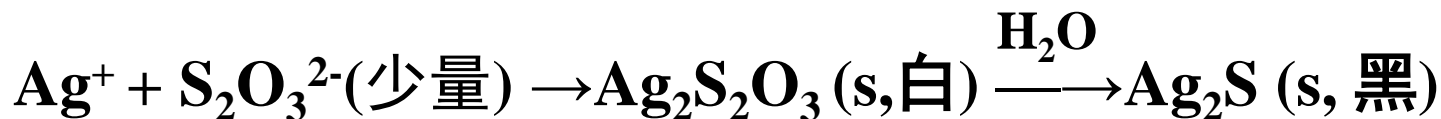
## ▣难溶的多

易溶： $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgClO}_4$

难溶： $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  
 $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 。

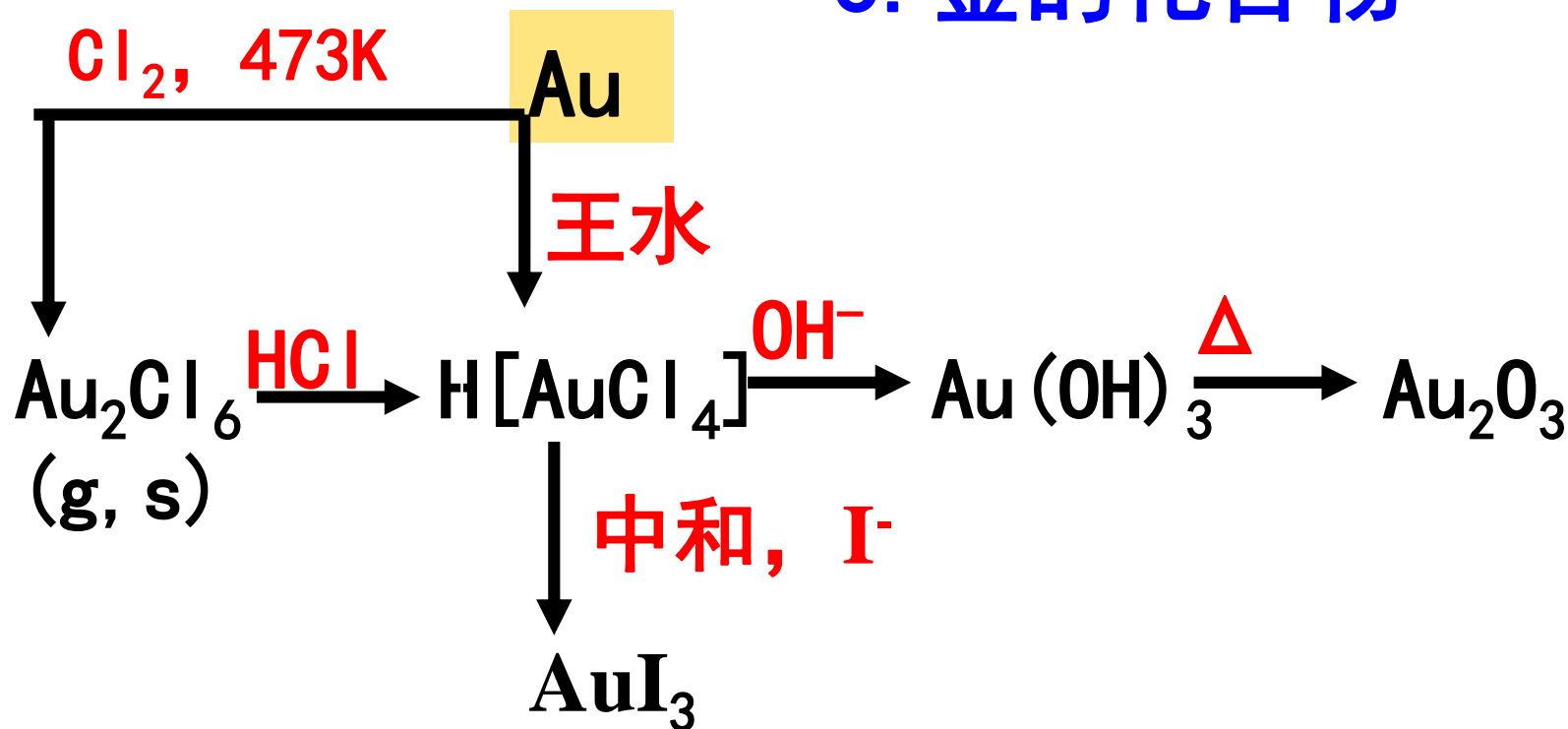
## ▣颜色丰富

$\text{AgCl}$	$\text{AgBr}$	$\text{AgI}$	$\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{S}$
白	浅黄	黄	褐	砖红	黑

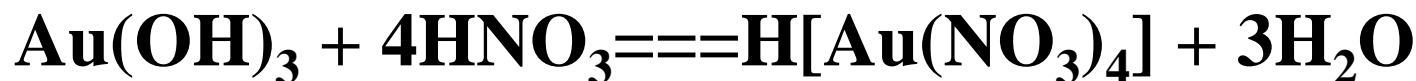
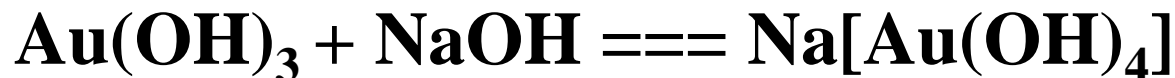


## ▣热稳定性差 （见光、受热易分解）

### 3. 金的化合物



❖ Au(III)的卤化物、氧化物和氢氧化物都呈两性



❖ 分解:  $\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons \text{AuCl} + \text{Cl}_2$

❖ 氯金酸盐、 $\text{AuCl}_3$ 易溶于水、可溶于有机溶剂  
(但 $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ 的溶解度非常小, 可以用来鉴别金元素)

# 元素金属性的递变规律

## 同周期，IB、IIB与IA、IIA的比较

性质	IB、IIB	IA、IIA
价层电子构型	$(n-1)d^{10}ns^{1-2}$	$ns^{1-2}$
次外层电子构型	18e	8e
$Z^*$	大	小
金属半径	小	大
金属活泼性	小	大
化合物键型	明显共价性	主要是离子键
形成配合物倾向	大	小

最外层相同  
次外层不同

金属活泼性  
 $IIB < IIA$

18e对原子核的屏蔽效应比8e小得多，因此**锌族元素**的 $Z^*$ 较大，对外层S电子的吸引力比碱土金属强。

**锌族元素**活泼性变化规律与碱**土**金属相反：**上→下递减**

本族元素比铜族元素活泼，自上而下活泼性递减

## 2、同周期，IB、IIB比较

性质	I B	II B
价层电子构型	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$
金属半径	Cu 127.8 Ag 144.4 Au 144.2	Zn 133 Cd 149 Hg 151
$Z^*$	稍大	
金属活泼性	<	

金属性变化规律是：  
自上而下活泼性递减

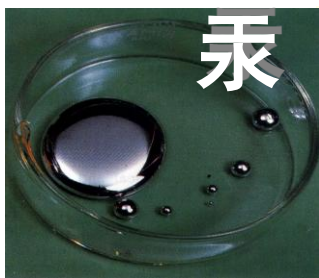
## § 18.2 锌族元素

Zn Cd Hg

位于  $d$  区与  $p$  区交界，该族元素的某些性质更像  $p$  区元素而不像其他过渡元素：

❖ 后过渡金属元素突出的抗氧化性在这里突然消失，  
 $\varphi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$  低至  $-0.76\text{V}$

❖ 升华焓比其他过渡金属低得多，甚至比同周期的碱土金属还要低——这是由于  $d$  轨道不参与成键（或参与成键较弱）引起金属－金属键较弱。



汞

人类发现最早的金属之一

人类发现的第一个超导体金属

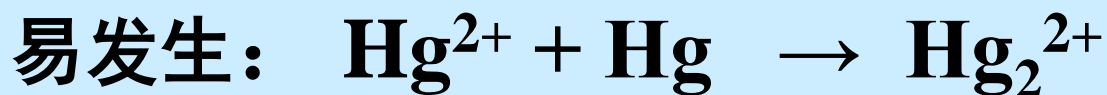
发现第一个金属－金属键—— $\text{Hg}_2^{2+}$

# 锌族元素的通性<sub>p566</sub>

ds区	II B族	Zn锌	Cd镉	Hg汞
金属半径/pm		134	148.9	151
外层电子构型		它们的离子水合热特别大，所以+2氧化数是本族元素特征氧化数		
主要氧化数		+2	+2	+2、+1
$\varphi^\ominus(\text{M}^{2+}/\text{M})/\text{V}$		-0.7626	-0.403	0.8535

极化力、  
变形性大

金属活泼性减弱



# 成键特征

1、18电子构型极化作用强，易形成共价键

$M^{2+}$

锌族离子

2、容易进行 $sp^3$ 杂化，形成四面体构型配合物。

$(n-1)s^2 (n-1)p^6$   
 $(n-1)d^{10}$

3、+2特征氧化数

+1价 Hg — -Hg-Hg-双聚离子存在

4、18电子构型的离子或配合物一般无色



# 单质的物理和化学性质

## 1. 物理性质

➤ 熔、沸点较低，并按Zn-Cd-Hg顺序降低；汞是熔点最低的金属，常温呈液态

➤ 密度以汞的最大

➤ 能与许多金属能形成合金如黄铜—60%Cu、40%Zn

➤ Hg能溶解许多金属形成合金——汞齐。

汞齐中的其它金属仍保持原有金属性质,如钠汞齐与水反应可置换出氢气。

汞蒸气有毒！使用要注意  
汞要水封保存

表18-5 锌、镉、汞的物理性质

单质 性质	锌	镉	汞
密度 /g · cm <sup>-3</sup>	7.133	8.65	13.546
硬度	2.5	2.0	液
熔点/K	52.98	593.9	234.2
沸点/K	1180	1038	629.6

“齐”是我国古代  
对合金的称呼

铁族金属不形成汞齐，可用铁制容器盛水银。

## 2、化学性质

### ▣与非金属的反应

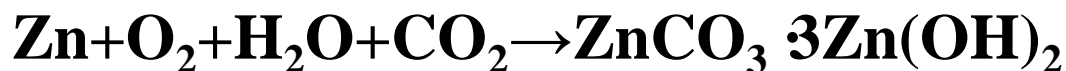
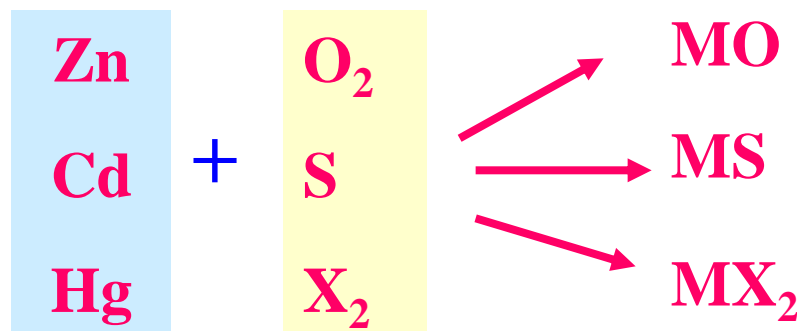
在加热的条件下，锌族元素可与 $O_2$ 、 $S$ 、 $X_2$ 等非金属反应。

汞与硫在常温下就能发生反应——接触面大，汞与硫的亲合力强。

常温下，镉和汞不与空气反应，锌的表面可形成保护层。潮湿

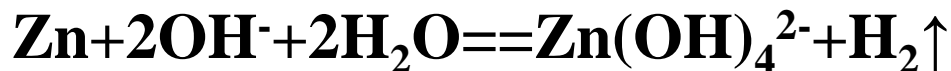
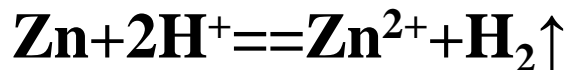
本族元素中，化学活泼性最强的是锌，最不活泼的是汞，镉的化学性质类似于锌，主要反应表现为：

▣与非金属的反应 ▣与酸碱的反应



## 与酸碱反应

锌为两性金属，稀酸或稀碱— $\text{H}_2$



Cd与酸反应同Zn

Cd和Hg都不溶于碱

Hg加热条件下与氧化性酸反应

浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{HNO}_3$



若汞过量，则生成亚硝酸汞：



白色锌和铝都是两性金属，如何用化学方法区别它们？

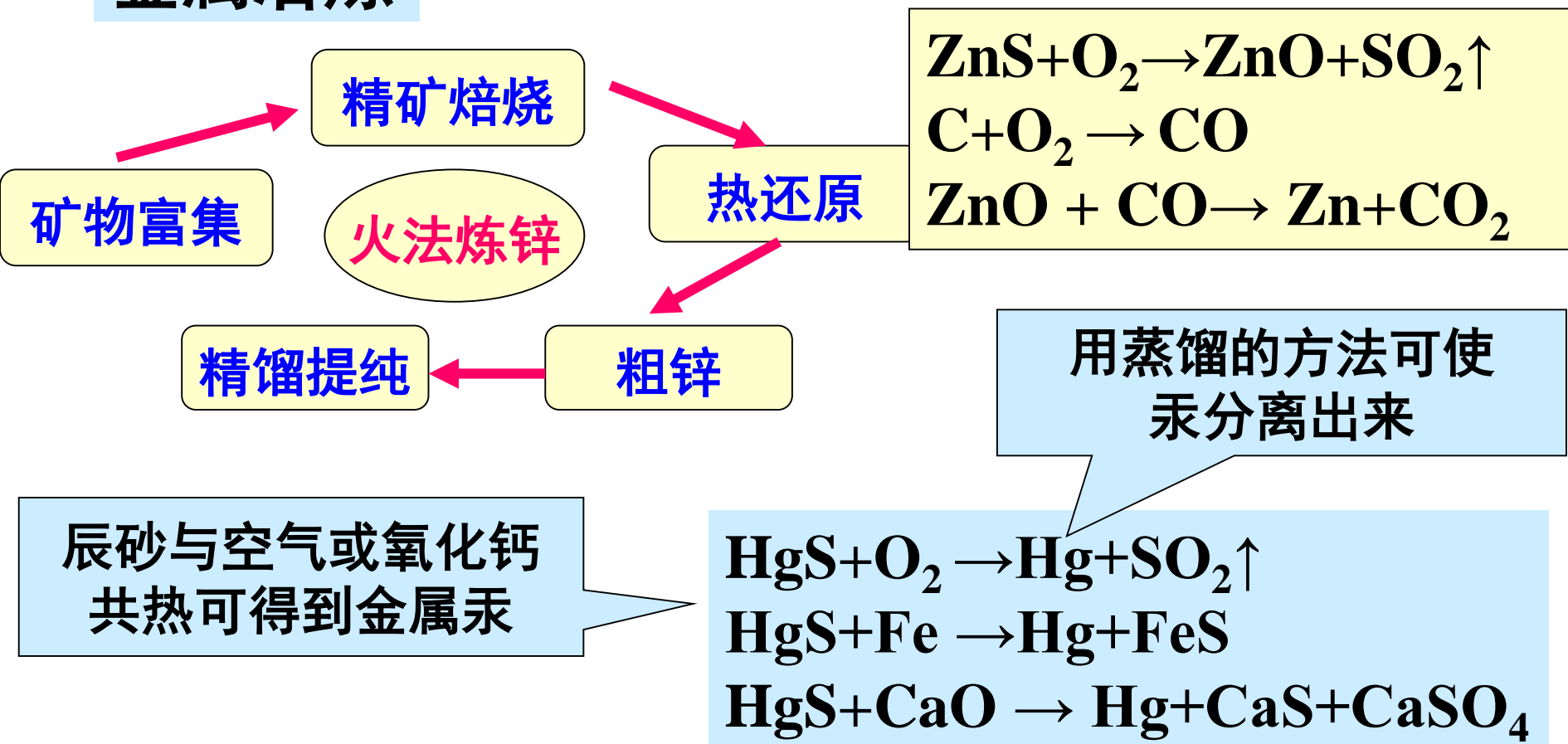


# 锌族元素的存在和冶炼

## 存在

闪锌矿  $\text{ZnS}$ ；菱锌矿  $\text{ZnCO}_3$ ；辰砂  $\text{HgS}$   
镉矿常与锌矿共存

## 金属冶炼



## 用途

- ❖ **Zn、Cd**是电镀的原料
- ❖ 锌大量用于制造黄铜、白铁皮等合金
- ❖ 锌用于制造干电池
- ❖ 汞用于制造温度计、压力计、太阳灯等
- ❖ 锌是人体不可缺少的微量元素,也是植物生长的微量元素

# 锌族元素的重要化合物

氧化物	<b>ZnO</b> 白	<b>CdO</b> 棕灰	<b>HgO</b> 红或黄
	难溶	难溶	极难溶
硫化物	<b>ZnS</b> 白	<b>CdS</b> 黄	<b>HgS</b> 黑或红
	难溶	难溶	极难溶
碘化物	<b>ZnI<sub>2</sub></b> 无	<b>CdI<sub>2</sub></b> 黄	<b>HgI<sub>2</sub></b> 红或黄
	易溶	可溶	微溶

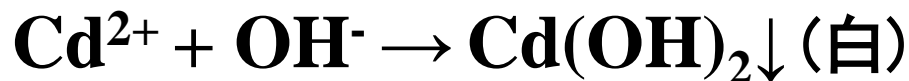


离子极化力、变形性增强，  
其化合物溶解度减小。

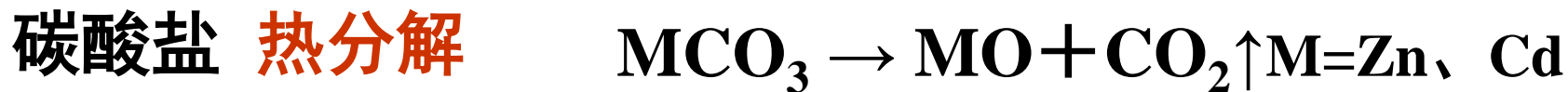
# 1. 氧化物和氢氧化物

制备

## 氢氧化物



## 锌和镉的氧化物



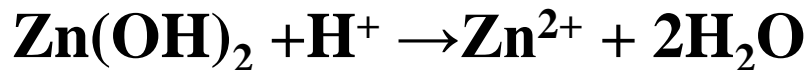
ZnO 白色

CdO 棕灰色

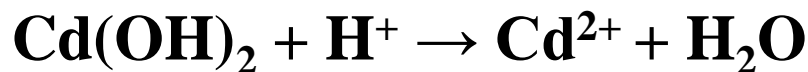
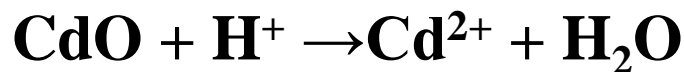
HgO 红色或黄色

# 性质

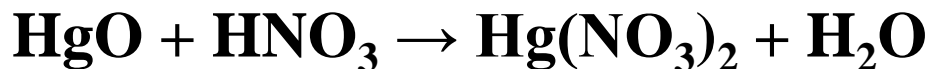
**ZnO和Zn(OH)<sub>2</sub>**  
两性



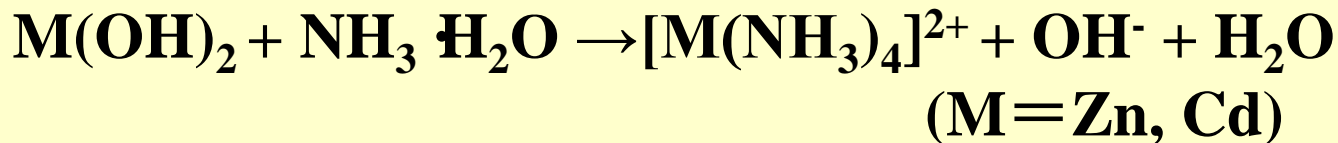
**Cd(OH)<sub>2</sub>和CdO**  
弱碱性



**HgO**  
弱碱性



它们都可溶于有关配合剂溶液中。如氢氧化锌和氢氧化镉可溶解于氨水溶液中





## 2. 硫化物

利用硫化物的溶解差别可进行离子的分离和鉴定

$K_{sp}$

ZnS  
白

$1.2 \times 10^{-23}$

溶于稀酸

CdS  
黄

$3.6 \times 10^{-29}$

溶于浓酸

HgS  
黑

$3.5 \times 10^{-52}$

不溶于浓酸和硝酸, 但溶于王水和 $\text{Na}_2\text{S}$



用途

ZnS晶体 (微量Cu、Mn、Ag活化剂) 是荧光材料

立德粉  
锌钡白颜料  
 $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$



优良颜料, 价廉、稳定

镉黄颜料  
CdS

### 3. 氯化物



锌  
氧化锌  
碳酸锌

+ 盐酸

氯化锌  
 $\text{ZnCl}_2$

制干电池

防腐剂

焊药水

有机反应催化剂

溶于水，乙醇，乙醚——共价性

**无水氯化锌**是溶解度最大的固体盐（333克/100克水，283K）

❖ 吸水性很强，又可用于作去水剂

❖ 水中形成配酸： $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$ （水解？）

焊接(**锡焊**)金属**清洗剂**和**助熔剂**——不伤金属、熔盐覆盖还可保护金属不再氧化

蒸干 $\text{ZnCl}_2$ 水溶液 $\rightarrow \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$  ??

无水  
氯化锌



由于它吸水性很强，又可用于作去水剂



为什么焊接铁皮时，常先用  $\text{ZnCl}_2$  溶液处理铁皮表面？

---

$\text{ZnCl}_2$  是固体盐中溶解度最大的（110 °C 时每100克水中溶解 333 克  $\text{ZnCl}_2$ ）。 $\therefore$  溶解后在浓溶液中形成配合酸：

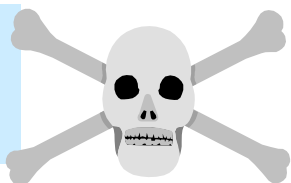


该配合酸酸性强得足以溶解金属氧化物。



不伤金属，焊接过程中水分蒸发后，熔物  $\text{Fe} [\text{ZnCl}_2(\text{OH})]_2$  盐覆盖金属表面使之不再继续被氧化，能保证焊接金属的直接接触-----焊接(锡焊)金属清洗剂和助熔剂

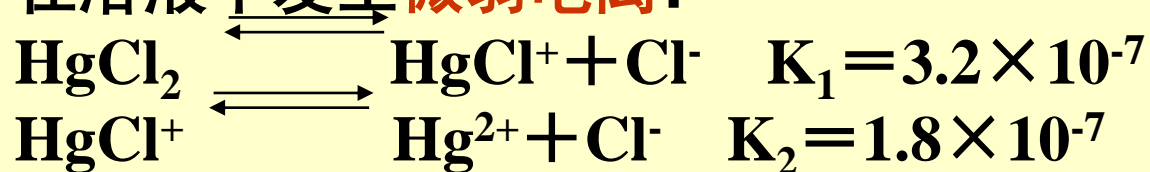
## 氯化汞 $\text{HgCl}_2$



白色针状晶体、微溶、剧毒  
共价分子： **$\text{Cl-Hg-Cl}$**   
熔点低、易升华，故俗名“升汞”

- ❖ 弱电解质，在水中主要以分子形式存在，有“假盐”之称  
( $\text{PbAc}_2$ )
- ❖ 在水中稍有水解： $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg(OH)Cl} + \text{HCl}$

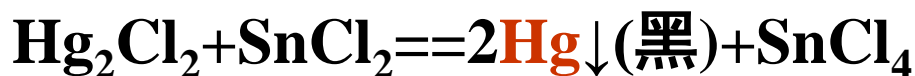
在溶液中发生**微弱电离**：



与氨水反应生成白色**氯化氨基汞**沉淀：



与 $\text{SnCl}_2$ 反应：



可用做  
二价汞盐  
的鉴别



氯化亚汞  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

难溶于水的白色粉末，  
无毒，味略甜，俗称“甘汞”  
——轻泻剂（医药）、  
甘汞电极（化学）

亚汞化合物中---汞是以双聚体 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的形式出现，氧化数为+1

亚汞盐  
的性质

无色或白色，多数微溶于水，和 $\text{Hg}^{2+}$ 离子不同，亚汞离子一般不形成配合物

与氨水  
反应



氯化亚汞在氨水中立刻歧化为白色的氨基氯化汞和黑色的汞，此反应可用于区分 $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_2^{2+}$

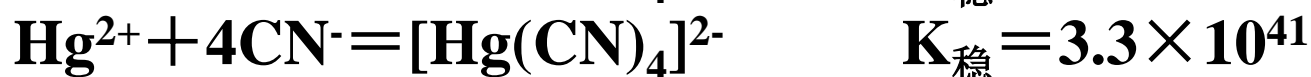
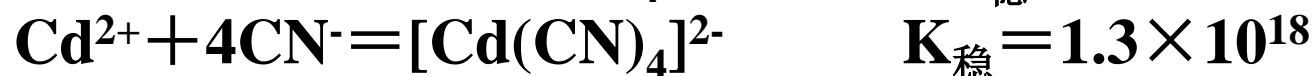
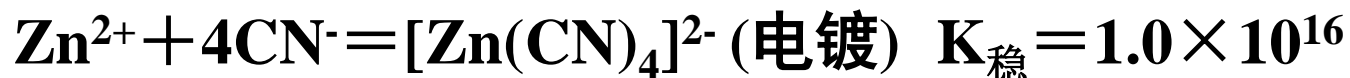
## 4. 配合物

离子都是 $d^{10}$ 构型,配合物都是无色,配位数都是4,其中氰配合物最稳定,

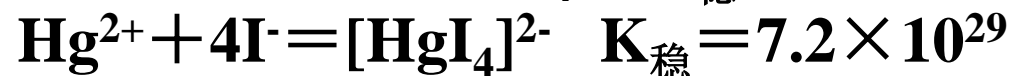
### 氨配合物



### 氰配合物



### 其它配合物

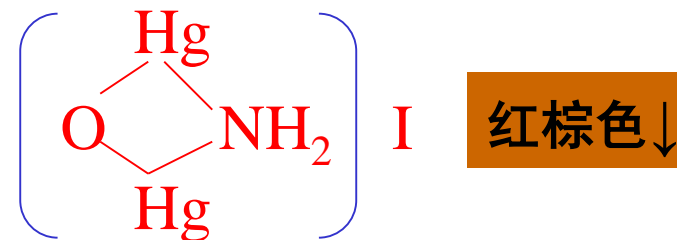


锌族元素配合物以汞的最多,在汞的卤配合物中,以碘配合物最稳定.

# 特殊试剂

奈斯勒试剂——

$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$  的混合液

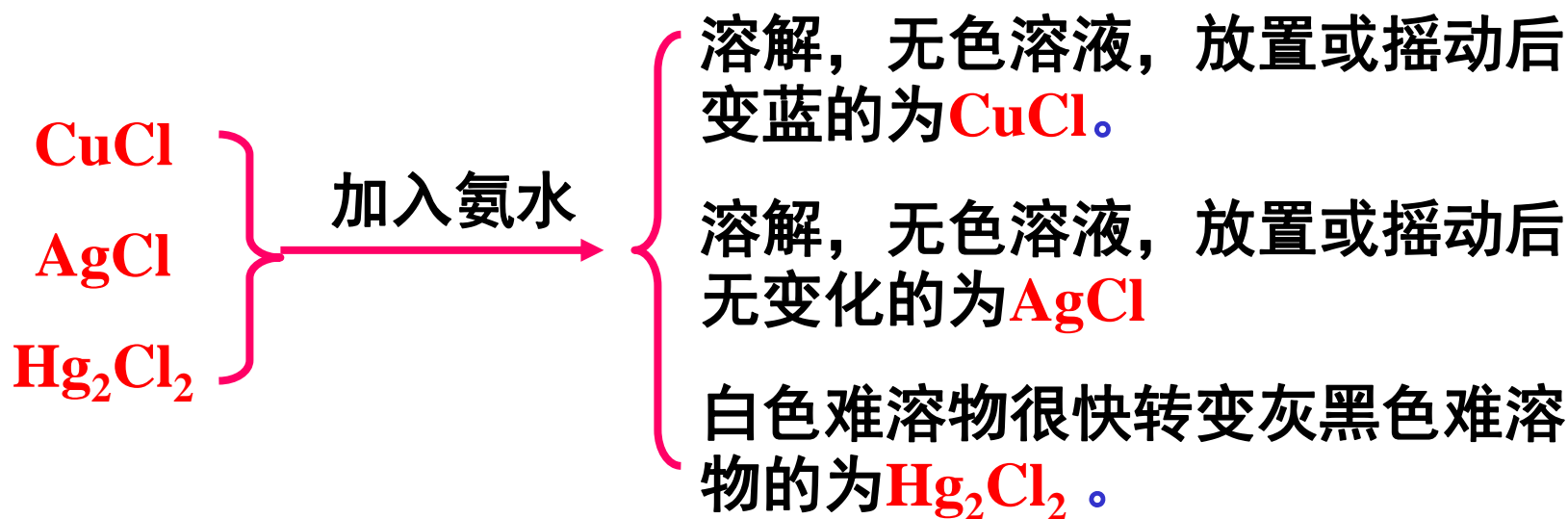


碘化氨基 氧合二汞(II)

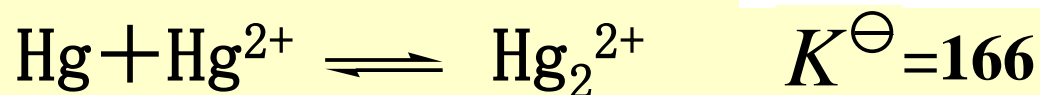
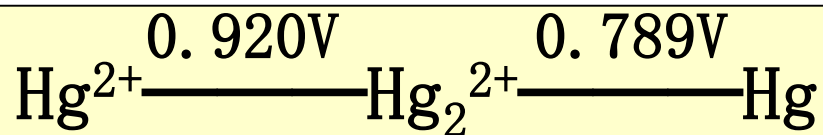
常用于检验  $\text{NH}_4^+$  离子的存在:



$\text{CuCl}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  都是难溶于水的白色粉末，如何区别这三种物质？

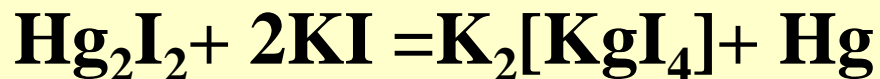
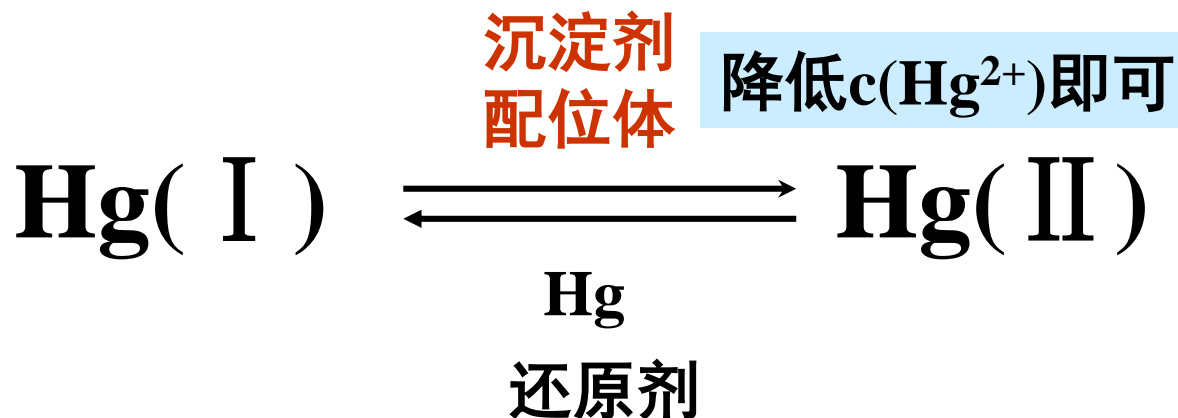


# Hg<sup>2+</sup> 与 Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> 的相互转化



Hg存在时, 溶液中以亚汞盐形式出现

平衡常数不是很大, 容易相互转化  
加入Hg<sup>2+</sup>沉淀剂或配位剂, 平衡向左进行



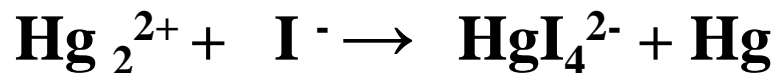
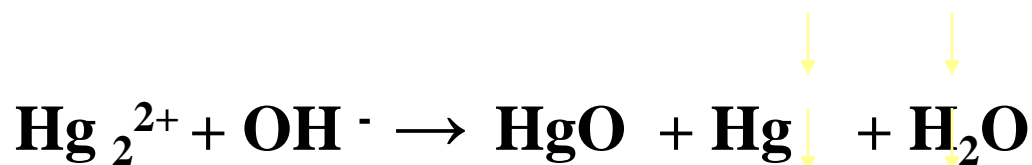




如何能促进反应  $\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) = \text{Hg}(\text{l}) + \text{Hg}^{2+}(\text{aq})$  向右进行？

---

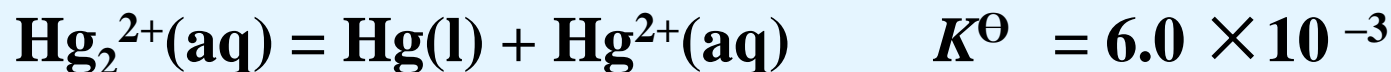
由于该反应的平衡常数很小，意味着平衡易于向两个方向移动，故只有在  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子的溶液中加入  $\text{Hg}^{2+}$  离子的沉淀剂如  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  等或配合剂如  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  等时，上述反应才向右进行，如：





铜和汞都有+1氧化态，但是它们在水溶液中的稳定性却相反。如何得到+2价氧化态？

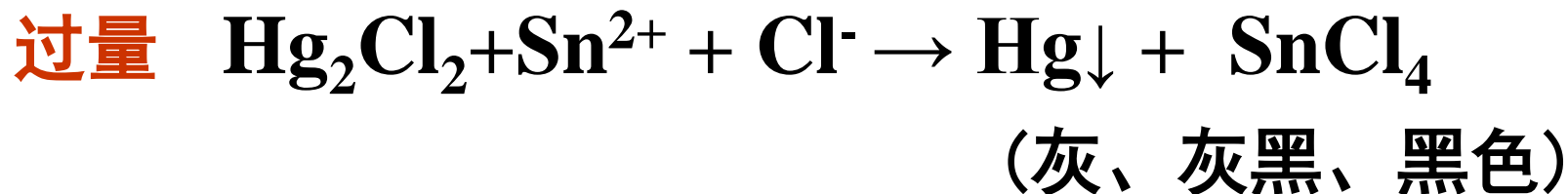
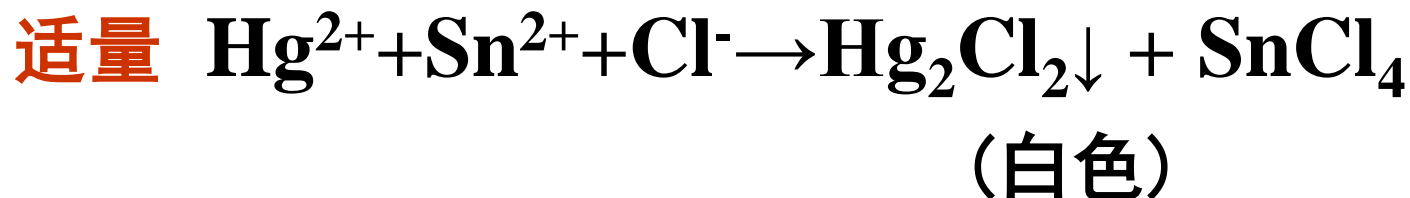
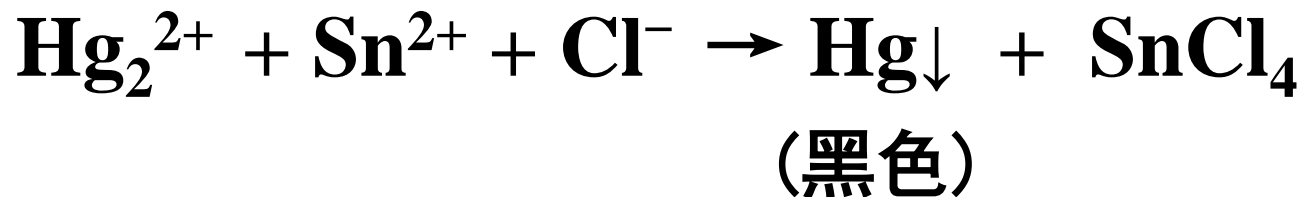
显然，从下面的平衡中可以得到提示：



在水溶液中Cu(I)可自发生成Cu<sup>2+</sup>和Cu，要用到沉淀剂或配合剂稳定Cu(I)；

而在第二个反应中，逆向自发，要用到沉淀剂或配合剂去稳定 Hg<sup>2+</sup>。

## $\text{Hg}_2^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 的鉴定— $\text{SnCl}_2$



含镉、汞废水的处理（自学）

# 锌族元素与碱土金属的对比

II A: Ca、Sr、Ba

II B: Zn、Cd、Hg

1. 金属活泼性较弱

2. 熔沸点较低

3. 氧化物和氢氧化物碱性弱、稳定性差

离子型晶体, 热稳定性强, 离子水解度小

4. 盐类

多为共价型, 热稳定性差, 离子水解度大

形成配合物的能力弱、稳定性差、种类少。

5. 配合物

形成配合物的能力强、稳定性强、种类较多。



解释下列现象并写出有关的化学反应方程式。

❖ 氯化亚汞是利尿剂，但有时服用氯化亚汞反而会中毒；

氯化亚汞见光分解为有毒的 $\text{HgCl}_2$ 和 $\text{Hg}$

❖ 硫化汞难溶于盐酸、硝酸、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，但可溶解于王水或硫化碱溶液中

$\text{HgS}$ 与王水反应生成 $\text{HgCl}_4^{2-}$ 和 $\text{S}$ ——可溶于王水

$\text{HgS}$ 与 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液反应生成可溶性 $\text{HgS}_2^{2-}$ ——可溶于 $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液：

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水解为 $\text{HS}^-$ ，则 $\text{S}^{2-}$ 浓度很低，故 $\text{HgS}$ 不能溶解

$\text{HgS}$ 不溶于 $\text{HCl}$ 溶液是因为 $\text{HgS}$ 的溶度积常数太小

$\text{HgS}$ 遇 $\text{HNO}_3$ 反应生成难溶的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $\text{HgS}$ ——不溶于 $\text{HNO}_3$



氯化亚铜和氯化亚汞都是反磁性物质。问两者的化学式应如何表示？

---

氯化亚铜和氯化亚汞均为抗磁性物质。

$\text{Cu}^+$ 电子构型为 $3d^{10}$ ，无单电子，则 $\text{CuCl}$ 与其抗磁性一致。

$\text{Hg(I)}$ 电子构型为 $5d^{10}6s^1$ ，有一个成单电子，故其化合物中 $\text{Hg(I)}$ 都以双聚离子 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的形式存在，这样才与其化合物抗磁性相一致。因而氯化亚汞的组成应写为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$