第17章 铜锌分族

Chapter 17 The copper subgroup and zinc subgroup

11B	12B
29 Cu $[Ar]4s^1 3d^{10}$ copper 63.55	30 Zn $[Ar]4s^2 3d^{10}$ zinc 65.39
47 Ag $[Kr]5s^1 4d^{10}$ silver 107.9	48 Cd $[Kr]5s^2 4d^{10}$ cadmium 112.4
79 Au $[Xe]6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ gold 197.0	80 Hg $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ mercury 200.5

copper subgroup:

Copper, Silver, Gold

zinc subgroup：

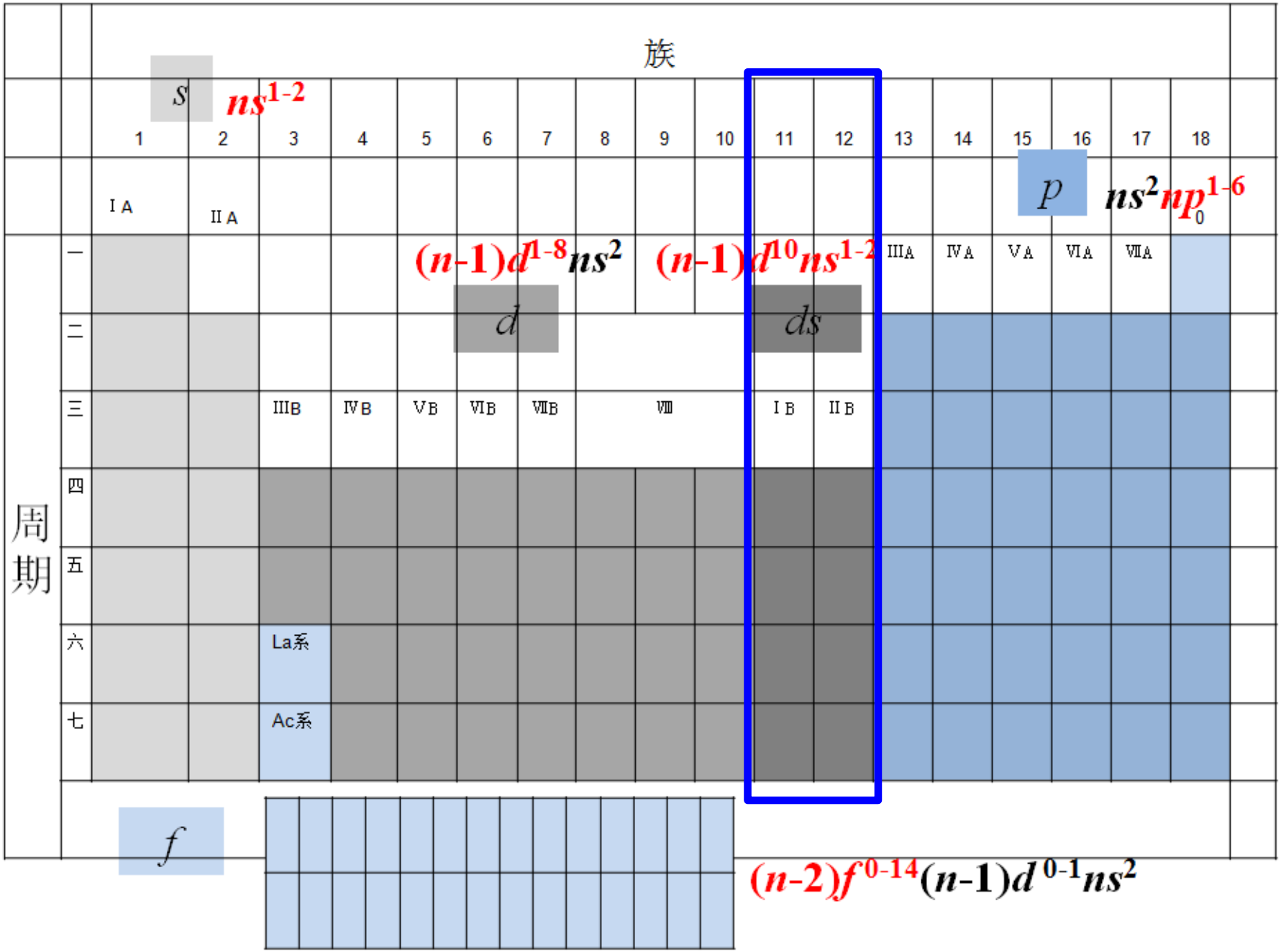
Zinc, Cadmium, Mercury

$(n-1)d^{10}ns^1$

↓

$(n-1)d^{10}ns^2$

元素周期表按价层电子构型分区示意图



the copper subgroup $(n-1)d^{10}ns^{1}$ (n=4-6)

		copper	silver	gold
Valence electron configuration		**$3d^{10}4s^{1}$**	**$4d^{10}5s^{1}$**	**$5d^{10}6s^{1}$**
Atomic number		29	47	79
Atomic radius/pm		117	134	134
ionic radius /pm	M^{+}	96	126	134
	M^{2+}	72	89	-
	M^{3+}	-	-	85
I1/kJ • mol^{-1}		746	731	890
I2/kJ • mol^{-1}		1958	2074	1980
$\Delta_h H_{m,M^{+}(aq)}$/kJ • mol^{-1}		-582	-485	-644
$\Delta_h H_{m,M^{2+}(aq)}$/kJ • mol^{-1}		-2121	-	-
$\Delta_s H_m$/kJ • mol^{-1}		331	284	385
Electronegativity (pauling)		1.90	1.93	2.54
$\varphi_{M^{+}(aq)/M(s)}$ (V)		+0.521	+0.799	+1.68

the zinc subgroup $(n-1)d^{10}ns^2$ (n=4-6)

	zinc	cadmium	mercury
Valence electron configuration	**$3d^{10}4s^2$**	**$4d^{10}5s^2$**	**$5d^{10}6s^2$**
Atomic number	30	48	80
Atomic radius/pm	125	148	149
ionic radius /pm M^{2+}	74	97	110
I1/kJ • mol^{-1}	906	868	1007
I2/kJ • mol^{-1}	1733	1631	1810
I3/kJ • mol^{-1}	3833	3616	3300
$\Delta_h H_{m,M^+(aq)}$/kJ • mol^{-1}	-2062.6	-1824.2	-1849.7
$\Delta_s H_m$/kJ • mol^{-1}	126	116	62
Electronegativity (pauling)	1.65	1.69	2.00
$\varphi_{M^{2+}(aq)/M(s)}$ (V)	-0.763	-0.403	+0.854
$\varphi_{M(OH)2/M(s)}$ (V)	-1.245	-0.809	-
$\varphi_{HgO/Hg}$ (V)	-	-	+0.098

一、General properties

1. Atomic radius：

$r_{IB} < r_{IIB}$

元素	价电子结构	r / pm	I_1 / kJ.mol^{-1}	$\Delta_s H_m$/ kJ.mol^{-1}	元素	价电子结构	r / pm	I_1 / kJ.mol^{-1}	$\Delta_s H_m$/ kJ.mol^{-1}
Cu	$3d^{10}4s^1$	117	746	331	Zn	$3d^{10}4s^2$	125	906	126
Ag	$4d^{10}5s^1$	134	731	284	Cd	$4d^{10}5s^2$	148	868	112
Au	$5d^{10}6s^1$	134	890	385	Hg	$5d^{10}6s^2$	149	1007	62

对比：

$r_{IA} > r_{IIA}$

Li 锂 145	Be 铍 105
Na 钠 180	Mg 镁 150
K 钾 220	Ca 钙 180
Rb 铷 235	Sr 锶 200
Cs 铯 260	Ba 钡 215

影响原子半径的因素：

①电子层数；

②有效核电荷；

③核外电子排斥力。

(1) 同周期，I B ~ I A，II B ~ II A的比较：

性质	I B、II B		I A、II A
价电子构型	$(n-1)d^{10}ns^{1\sim2}$		$ns^{1\sim2}$
次外层电子构型	18e		8e
	$(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$		$(n-1)s^2(n-1)p^6$
Z^*	大	>	小
原子半径r	小	<	大
有效离子势ϕ^*	大	>	小
金属活泼性		<	
化合物键型	明显共价性		主要是离子键
形成配合物倾向		>	

(2) 同周期IB族元素与IA族元素的比较

性 质	IA (K, Rb, Cs)	IB (Cu, Ag, Au)	比较
价电子构型	ns^1	$(n\text{-}1)d^{10}ns^1$	IB $(n\text{-}1)d^{10}$
密度、熔点、沸点及金属键	较IB低，金属键较弱	较IA高，金属键较强	IB > IA
导电导热及延展性	不如IB	很好	IB > IA
第一电离能、升华热、水合能	较IB低	较IA高	IB > IA
第二、三电离能	较IB高	较IA低	IB < IA

(3) 同周期IB族元素与IIB族元素的比较

性 质	I B (Cu, Ag, Au)	II B (Zn, Cd, Hg)
价电子构型	$(n\text{-}1)d^{10}ns^{1}$	$(n\text{-}1)d^{10}ns^{2}$
金属性	金属活泼性差， 原子半径小，结构紧密，金属键完全	金属活泼性好， 原子半径大，晶体易变形，金属键不完全
氧化态	Cu (+1,+2) , Ag、Au (+1,+3)	Zn、Cd (+2) Hg(+2, +1 Hg_2^{2+} 双聚)
配合物	稳定的配合物， 共价键化合物多	稳定的配合物， Zn (+2) 、Cd (+2)键共价性弱于Cu (+1) 、Ag (+1)

➢ 不同氧化态物种的氧化-还原性质比较

Cu^{+}/Cu	+0.522	Zn^{2+}/Zn	-0.76
Ag^{+}/Ag	+0.80	Cd^{2+}/Cd	-0.40
Au^{+}/Au	+1.68	Hg^{2+}/Hg	+0.85
(Cu^{2+}/Cu	+0.34)	(Hg_2^{2+}/Hg	+0.789)

M M^{n+}

还 氧

原 化

性 性

降 升

M 还原性↑，M^{n+}氧化性↓

(4) IB和IIB同族比较：（Z*与r互相竞争）

IVB	……	VIII	IB	IIB	IIIA
					Al
Ti			Cu	Zn	Ga
Zr			Ag	Cd	In
Hf			Au	Hg	Tl

（周期性）

Z^* 显著↗，主导

r ↗，次要

∴金属性减弱

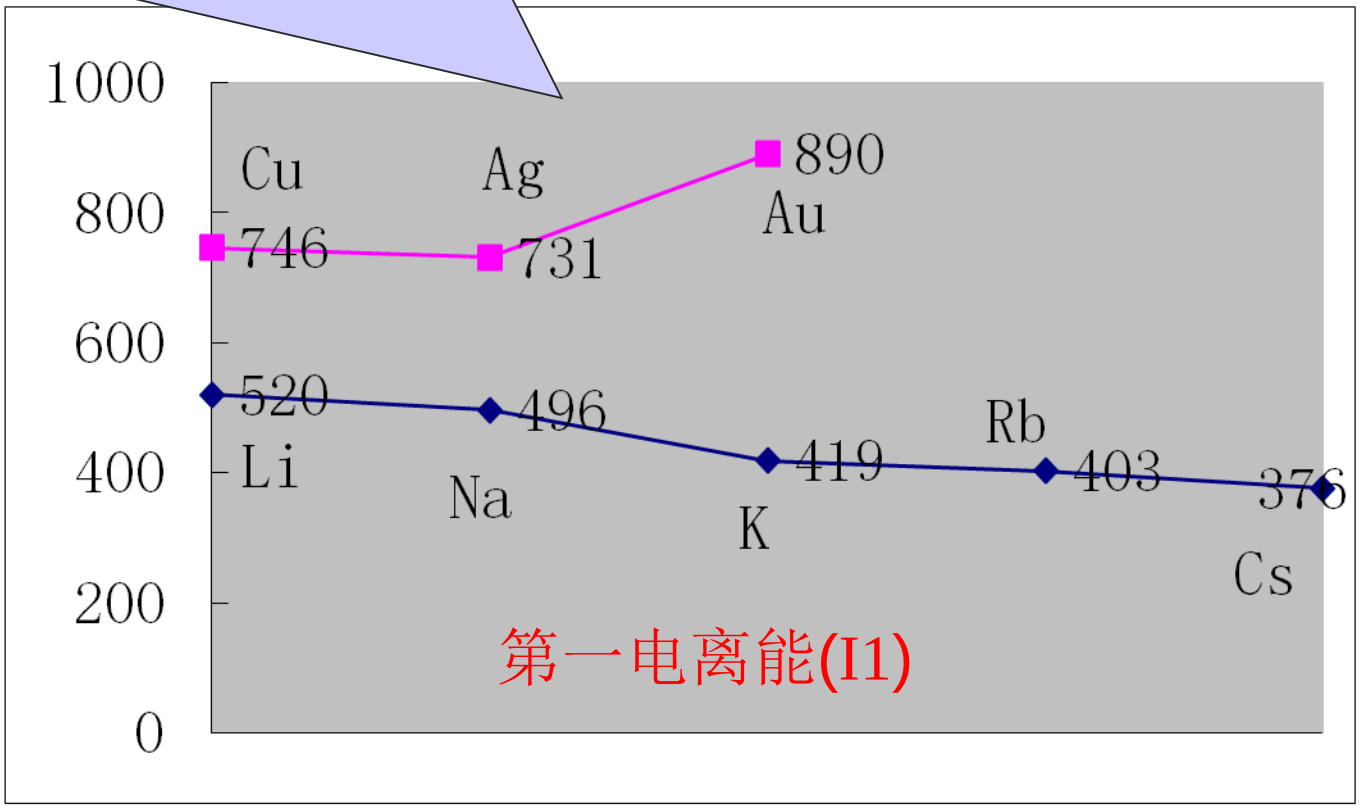
➢ 副族(IVB ~ VIII)和IIIA主族(铝分族)金属性由上到下依次减弱（∵ Z*因素占主导地位）；

➢其它主族和IIIB族(Sc, Y,镧系, 锕系)（ ∵ r因素占主导地位）⇒ 规律相反！

2.The first ionization energy：

◆ IB族元素的第一电离能比IA族元素高得多，其原因为IB族元素次外层为18e，对核的屏蔽效应比IA族的8e电子构型的屏蔽效应小得多，使得IB族元素的有效核电荷数较大，对外层电子的吸引力较强；另外IB族元素ns电子穿透了 $(n-1)d^{10}$ 电子的屏蔽【钻穿效应强！】；

◆从Cu到Ag第一电离能降低是因为Ag有较高的主量子数，价电子离核远，较易失去价电子；而Au的第一电离能却更大，这是由于Au的6s电子不仅穿透 5d 而且还穿透 4f 电子的屏蔽。



§17.1 铜分族

the copper subgroup $(n-1)d^{10}ns^{1}$ (n=4-7)

1. Oxidation state:

Cu	Ag	Au
+1	+1	+1
+2	+2	+2
+3	+3	+3

比较：碱金属(IA)的氧化态?

⇒只有+1一种，why?

➢ 铜族元素最外层的ns电子和次外层的(n-1)d电子的能量相差不大：如铜的第一电离能为750 kJ/mol，第二电离能为1970 kJ/mol，它与其它元素反应时，不仅s电子能参加反应，(n-1)d电子在一定条件下还可以失去一个到二个，所以呈现变价。

➢ 碱金属如钠的第一电离能为499 kJ/mol，第二电离能为4591 kJ/mol，ns与次外层(n-1)d能量差很大，在一般条件下很难失去第二个电子 ⇒ 氧化态只能为+1。

Oxidation state	Electron configuration	Coordination number	Spatial configuration	Typical compounds
+1	d^{10}	2	Linear	$Ag(CN)_2^-$, $Cu(CN)_2^-$
		4	Tetrahedral	$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Ag(SCN)_4]^{3-}$
+2	d^9	4	Square	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
		6	Distorted octahedral	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
+3	d^8	4	Square	$[AuHal_4]^-$, $[CuCl_4]^-$

2.Covalence properties:

Cu、Ag、Au形成共价键的倾向大于碱金属形成共价键的倾向。例如Cu_2、Ag_2、Au_2的离解能分别为174、158和210kJ·mol^{-1}，这是由于它们两个原子之间的空的np轨道与(n-1)d轨道上的电子对形成的附加π键所致。

3. Existence in nature:

- **$CuFeS_2$: copper pyrite (chalcopyrite) 黄铜矿**

  Cu_2O: Cuprite 赤铜矿

  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$: malachite 孔雀石

  Cu_2S: copper glance 辉铜矿

- 我国的铜矿储量居世界第三位，主要集中在**安徽**、江西、云南、甘肃、湖北、西藏。**铜陵**：以产铜著称于世，是中华民族青铜文化的重要发祥地之一。铜开采、冶炼的历史始于三千年前的商周时代，故有“**中国古铜都**”之誉。
- Ag主要存在于 Pb, Zn, Cd 等硫化物矿中，除较少的闪银矿(Ag_2S)外，硫化银常与方铅矿共生，我国银的铅锌矿非常丰富。
- Cu、Ag和Au也共生于砷化物、锑化物以及硫化物-砷化物中。Cu、Ag特别是Au也有天然态存在，在自然界中Au绝大部分以单质存在。

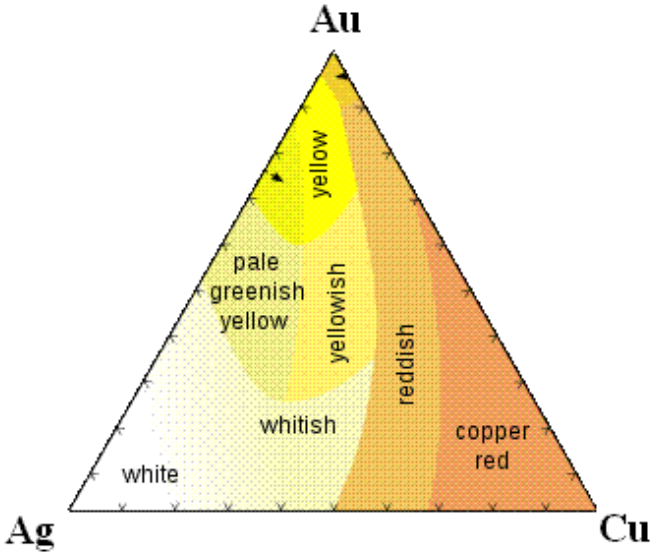
二、the simple substance

1. Physical properties:

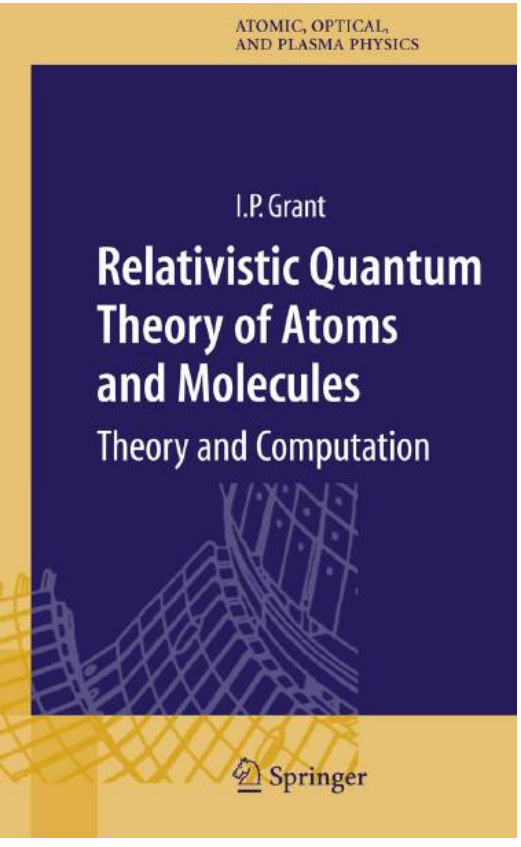
Cu: red, Ag: white, Au: yellow,

- 常温下都是面心立方晶体（**face-centered cubic crystal**），由于**ns**和**(n-1)d**上的一个或几个电子都能参与成键，所以它们的熔沸点较高，导电、导热性能好，有良好的延展性，特别是金**(Au)**， **1**克金能抽成长达**3km**的金丝，或压成厚约**100nm**的金箔。

- 它们都能形成合金（**alloy**）：黄铜(brass) (60% Cu，40% Zn)，青铜(bronze) (90% Cu，10% Sn)，铜币(“copper” coin) (95% Cu，5% Al)，银币(“silver” coin) (80% Cu，20% Ni)



电子结构 ⇒ 颜色？？？



The different colours of silver and gold provide perhaps the most notorious phenomenon in which relativistic effects have been implicated [88, p. 583]. The observed reflectivity of gold is high for photon energies less than about 2.4 eV, in the middle of the visible light spectrum but drops abruptly at higher energies. This is attributed [93] to the onset of absorption by electrons in the $5d$ band due to excitation to the Fermi level (essentially $6s$ in character). This is consistent with a calculated relativistic interband gap of 2.38 eV, whereas the nonrelativistic estimate would have been much higher, pushing the absorption edge to higher photon energy in the ultraviolet. Silver, in the previous row of the Periodic Table, has a smaller relativistic rise in the $4d$ energy and a smaller reduction of the $5s$ energy, shown qualitatively by the DHF and HF eigenvalues of Fig. 1.12 and resulting in a relativistic absorption edge at around 3.7 eV in the ultraviolet. Thus "nonrelativistic gold" should appear white like silver, a conclusion supported by band structure calculations [88, References 359 b-k]. It seems reasonable to assign much of the difference in properties of the two coinage metals to relativistic mechanisms. Pyykkö [88] discusses similar examples in other groups of the Periodic Table.

2. Chemical properties:

IVB	……	VIII	IB	IIB	IIIA
					Al
Ti			Cu	Zn	Ga
Zr			Ag	Cd	In
Hf			Au	Hg	Tl

（周期性）

Z^* 显著↗，主导

r ↗，次要

∴金属性减弱

(1) 与O_2反应：

$$2Cu + O_2 \xlongequal{\text{hot - red}} CuO$$

$$4Cu + O_2 \xlongequal{\text{更高温度}} 2Cu_2O$$

在潮湿空气中：

$$2Cu + O_2 + H_2O + CO_2 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \text{（灰绿色）}$$

(2) 与酸反应:

- 铜族元素的标准电极电势均为正值（在氢以后），所以不能置换稀酸中的氢。但当有空气存在时，Cu可缓慢溶解于这些稀酸中：

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$
$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

- 浓盐酸在加热时也能与Cu反应，这是因为Cl^-和Cu^+形成配离子:

$$2Cu + 8HCl(浓) = 2H_3[CuCl_4] + H_2$$

- Cu与浓H_2SO_4，HNO_3反应

$$Cu + 4HNO_{3(浓)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

- Ag与热、浓H_2SO_4和浓HNO_3反应

$$Ag + 2HNO_{3(浓)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

- Au可溶于饱和Cl_2的盐酸中或王水（aqua regia）中

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2HAuCl_4$$

$$Au + 4HCl + HNO_3 = HAuCl_4 + NO + 2H_2O$$

$K_{稳}(AuCl_4^-) = 1\times10^{26}$ 四氯合金（III）酸 (强酸)

(3) 与 H_2S, S反应：

- **Au不与S、H_2S反应;**
- 空气中含H_2S时，Ag变黑，生成Ag_2S。

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_2S可溶解，发黑银器变亮：

$$4Ag + O_2 + 2H_2S = 2Ag_2S + 2H_2O$$

$$3Ag_2S + 2Al + 8OH^- = 6Ag + 3S^{2-} + 2Al(OH)_4^-$$

(4) 与卤素反应：

铜族元素都能和卤素反应，但反应程度按Cu—Ag—Au的顺序逐渐下降：

Cu在常温下就能与卤素作用，Ag作用很慢，Au则须在加热时才同干燥的卤素起作用。

(5) Cu能溶于浓的碱金属氰化物溶液中，而Ag, Au 只能溶于含氧的碱性氰化物中：

$$2Cu + 8NaCN + 2H_2O \longrightarrow 2Na_3[Cu(CN)_4] + 2NaOH + H_2$$

$$4Ag + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \longrightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$

$$4Au + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

(6) Cu可溶于含氧的氨水中:

$$4Cu + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_2]^+ + 4OH^-$$

$$\xrightarrow{O_2} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

(7) 铜族元素能溶于有氧化剂存在的一些溶液中:

$$Cu + 2Fe^{3+} = Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

$$Ag + HgCl_2\ (excess) = HgAgCl_2$$

$$2Ag + HgCl_2\ (aq) = 2AgCl\ (s) + Hg\ (l)$$

$$Au + Fe^{3+} + SC(NH_2)_2 = Au[SC(NH_2)_2]^+ + Fe^{2+}$$

3. Preparation:

(1) 铜的冶炼：

$CuFeS_2$（黄铜矿）的冰铜熔炼法

a. 贫矿 $\xrightarrow{\text{富积}}$ 精矿

b. 氧化焙烧：$2CuFeS_2 + O_2 = Cu_2S + 2FeS + SO_2\uparrow$

其中：$2FeS + 3O_2 = 2FeO + 2SO_2$

$FeO + SiO = FeSiO_{3(渣)}$

c. Cu_2S 转化为粗铜：

$2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow$

$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2\uparrow$

$Cu_{(粗)} \xrightarrow{\text{电解}} Cu_{(精)}$

(2) 银、金的冶炼：

无论是游离态的M或化合态的MX, M_2S都可以用氰化法浸取：

$$4M + O_2 + 8NaCN + 2H_2O = 4Na[M(CN)_2] + 4NaOH$$

$$M_2S\ (MX) + 4NaCN = 4Na[M(CN)_2] + Na_2S\ (NaX)$$

再用 Al 或 Zn 还原 $2M(CN)_2^- + Zn = Zn(CN)_4^{2-} + 2M$

4. 其他性质和用途

- **银的导电性和导热性在金属中占第一位**，与其能带的宽窄有关。IB族金属d能带内能级多，电子多，电子较易发生跃迁。但由于银比较贵，所以它的用途受到限制，银主要用来制造器皿、饰物、货币等。
- 金是贵金属，常用于电镀、镶牙和饰物。
- **铜的导电性能仅次于银，居第二位**。铜在电气工业中有着广泛的应用，但是极微量的杂质，特别是As和Sb的存在会大大降低铜的导电性。因此制造电线，必须用高纯度的电解铜。
- **铜是人类历史上最早使用的金属**。我国是最早使用铜器的国家之一，并且是青铜、黄铜和白铜等合金的首创者。据考证，在三千多年前(殷代)已能从孔雀石中炼出铜来，而且铸铜的技术也达到相当高的水平，当时许多铜器都是古铜的。在公元前二世纪(汉代)发明了黄铜和白铜，直到十八世纪才传入欧洲。

- Cu和Fe、Mn、Mo、B、Zn、Co等元素都可用作微量元素肥料。
- **铜在生命系统中有重要作用**，人体中有30多种蛋白质和酶含有铜。现已知铜最重要生理功能是人血清中的铜蓝蛋白，有协同铁的功能。铜在常温下不与干燥空气中的氧化合，加热时能产生黑色的氧化铜。银、金在加热时也不与空气中的氧化合。在潮湿的空气中放久后，铜表面会慢慢生成一层铜绿。

三、The compounds of copper subgroup

1. [+1] O.S.

铜族元素的+1氧化态绝大多数是固态或配合物，其离子的电子构型为$(n-1)d^{10}$ ⇒ 都是反磁性和无色的。但Cu_2O(d^{10})是例外，它是黄色或红色（∵ defects in the solid structure）.

◆ Cu_2O溶于稀硫酸，立即发生歧化反应：

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + H_2O$$

$$Cu_2SO_4 = CuSO_4 + Cu$$

◆ Cu_2O对热十分稳定，在1508K时熔化而不分解。Cu_2O不溶于水，具有半导体性质，常用它和铜装成亚铜整流器。在制造玻璃和陶瓷时，用做红色颜料。

◆ Cu_2O溶于氨水和氢卤酸，分别形成稳定的无色配合物$[Cu(NH_3)_2]^+$和$[CuX_2]^-$，$[Cu(NH_3)_2]^+$很快被空气中的氧气氧化成蓝色的$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，利用这个反应可以除去气体中的氧：

$$Cu_2O + 2NH_3 \cdot H_2O = 2[Cu(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + 3H_2O$$

$$2[Cu(NH_3)_2]^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O + 1/2O_2 = 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + H_2O$$

- 除了Ag(I)在固态和水溶液中都稳定存在外，Cu(I)和Au(I)在水中都发生歧化反应：

$$2Cu^{+}(aq) = Cu + Cu^{2+}(aq)$$

$$3Au^{+}(aq) = 2Au + Au^{3+}(aq)$$

Cu(I) → Cu(II)转化：

$$Cu^{2+} \xrightarrow{0.152} Cu^{+} \xrightarrow{0.521} Cu$$

$$\varphi^{\vartheta}_{Cu^{+}/Cu} = 0.521V \qquad \varphi^{\vartheta}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0.152V$$

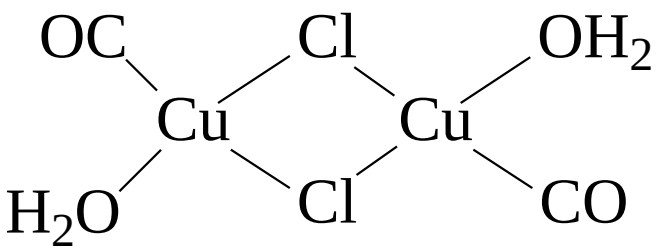
$$\varepsilon^{\vartheta} = \varphi^{\vartheta}_{Cu^{+}/Cu} - \varphi^{\vartheta}_{Cu^{2+}/Cu^{+}} = 0.521 - 0.152 = 0.369V$$

$$\lg K = \frac{n\varepsilon^{\vartheta}}{0.059} = \frac{1\times 0.369}{0.059} = 6.239 \qquad K = 1.73\times 10^{6} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]^{2}}$$

※ 一定温度，平衡时，$[Cu^{2+}]/[Cu^{+}]^{2}$之比为常数！

卤化物

- CuCl 的盐酸溶液能吸收CO形成 $[Cu(CO)Cl{\bullet}H_2O]_2$（可测定气体混合物中CO的含量）



- 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_2，Sn^{2+}或Cu）在有卤素存在的条件下，还原Cu（II）制得：

a. $2Cu^{2+} + 2X^- + SO_2 + 2H_2O = 2CuX\downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-}$

b. $Cu^{2+} + 2Cl^- + Cu \xrightarrow[\triangle]{浓HCl} H[CuCl_2] \xrightarrow{H_2O} CuCl\downarrow$

c. $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$，$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$

在分析化学中，用于碘量法测铜含量

$4CuI + Hg = Cu_2HgI_4 + 2Cu$

硫化物

- **Cu_2S：** 难溶的黑色物质，它可由过量的铜和硫加热制得：

$$2Cu + S = Cu_2S$$

在硫酸铜溶液中，加入硫代硫酸钠溶液，加热，也能生成Cu_2S沉淀，分析化学中常用此反应除去铜：

$$2Cu^{2+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O = Cu_2S + S + 2SO_4^{2-} + 4H^+$$

- **Cu_2S、Ag_2S能溶于热浓硝酸或CN^-溶液中：**

$$3Cu_2S + 16HNO_{3(浓)} \xlongequal[\triangle]{} 6Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

$$3Ag_2S + 8HNO_{3(浓)} \xlongequal[\triangle]{} 6AgNO_3 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$M_2S + 4CN^- = 2M(CN)_2^- + S^{2-} \quad (M = Cu、Ag)$$

➢ 氧化还原反应：

$Ag_2O\,(s) + H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2Ag\,(s) + O_2\,(g) + H_2O\,(l)$

$2Ag(NH_3)_2^+ + HCHO + 2OH^- = 2Ag\downarrow + HCOONH_4 + 3NH_3 + H_2O$

NH_2OH、N_2H_4、H_3PO_3 与 AgBr、$AgNO_3$ 反应生成 Ag

$Cu(NH_3)_2^+ \xrightarrow{O_2\ 、NH_3} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$Cu(NH_3)_2^+$ 可以吸收 CO，加热后又放出 CO

$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO = [Cu(NH_3)_2(CO)]^+$ (反应可逆，加热CO放出)

$[CuCl_2]^- + CO = [CuCl_2(CO)]^-$

$[CuCl_2]^- + C_2H_4 = [CuCl_2(C_2H_4)]^-$

2. [+2] O.S (以Cu(II)为主)

(1) CuO和$Cu(OH)_2$

$$Cu^{2+} \xrightarrow{OH^-} Cu(OH)_2\downarrow \xrightarrow{180\,^\circ C} H_2O + CuO \xrightarrow{>1000^\circ C} Cu_2O + \frac{1}{2}O_2\uparrow$$

- $Cu(OH)_2$的热稳定性比碱金属氢氧化物差得多。受热易分解，溶液中加热至353K，$Cu(OH)_2$脱水变为黑褐色的CuO；
- CuO是碱性氧化物。加热时易被H_2、C、CO、NH_3等还原为铜：

$$3CuO + 2NH_3 = 3Cu + 3H_2O + N_2$$

- CuO对热是稳定的，只有超过1273K时，才会发生明显的分解反应：

$$2CuO = Cu_2O + 1/2O_2$$

- $Cu(OH)_2$显两性（微弱碱性），所以既溶于酸，又溶于过量的浓碱溶液中：

$$Cu(OH)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

- 向硫酸铜溶液中加入少量氨水，得到的不是氢氧化铜，而是浅蓝色的碱式硫酸铜沉淀：

$$2CuSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O = (NH_3)_2SO_4 + Cu_2(OH)_2SO_4$$

若继续加入氨水，碱式硫酸铜沉淀就溶解，得到深蓝色的四氨合铜配离子：

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

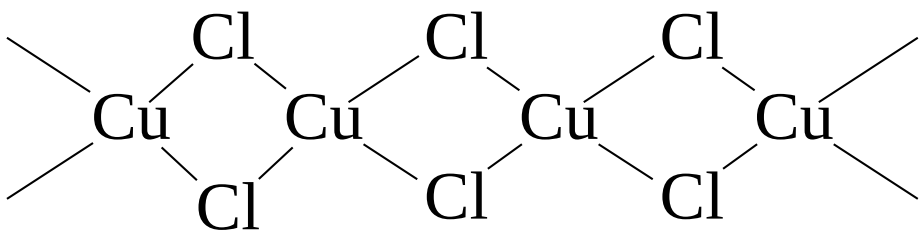
※ 铜氨溶液具有溶解纤维的性能，在所得的纤维溶液中再加酸时，纤维可沉淀析出。工业上利用这种性质来制造人造丝。先将棉纤维溶于铜氨液中，然后从很细的喷丝嘴中将溶解了棉纤维的铜氨溶液喷注于稀酸中，纤维素以细长而具有蚕丝光泽的细丝从稀酸中沉淀出来。

(2) 卤化铜

- 除Cu(II)I_2不存在（？）外，其它卤化铜都可通过CuO和氢卤酸反应来制备，例：

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

- **$CuCl_2$溶于水，也易溶于乙醇和丙酮**



- 卤化铜随阴离子变形性增大，颜色加深。$CuCl_2$在很浓的溶液中显黄绿色，在稀溶液中显蓝色。黄色是由于 $[CuCl_4]^{2-}$配离子的存在，而蓝色是由于$[Cu(H_2O)_6]^{2-}$配离子的存在，两者并存时显绿色。$CuCl_2$在空气中潮解。

$CuCl_4^{2-}$	$Cu(H_2O)_4^{2+}$	两者共存
黄色	蓝色	绿色

$$2CuCl_2 \cdot H_2O \xlongequal{\triangle} Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2 + 2HCl\uparrow$$

- 在HCl气氛中加热$CuCl_2 \cdot H_2O$（140～150℃），生成$CuCl_2$。但到了500℃

$$2CuCl_2 \xlongequal{500^\circ C} 2CuCl + Cl_2 \uparrow$$

- $CuCl_2$与碱金属氯化物反应，生成$M[CuCl_3]$或$M_2[CuCl_4]$型配盐，与盐酸反应生成$H_2[CuCl_4]$配酸，由于Cu^{2+}卤配离子不够稳定，只能在过量卤离子时形成。

- 浓$CuCl_2$ 吸收NO，颜色变成棕黑色，但稀释时放出NO 。

(3) CuS

在硫酸铜溶液中，通入H_2S，即有黑色硫化铜沉淀析出：

CuS不溶于水，也不溶于稀酸，但溶于热的稀HNO_3中

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

$$Cu(NO_3)_2 + H_2S = CuS\downarrow + 2HNO_3$$

$$2CuS + 10CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-} + 2S^{2-} + (CN)_2\uparrow$$

该反应中，**CN^-**离子既作配位剂，又作还原剂。

(4) $CuSO_4$

五水硫酸铜俗名胆矾或蓝矾，是蓝色斜方晶体。它是用热浓硫酸溶解铜屑，或在氧气存在时用稀热硫酸与铜屑反应而制得：

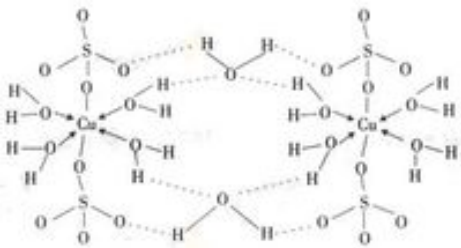
$$Cu + 2H_2SO_4(浓) = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2$$

$$2Cu + 2H_2SO_4(稀) + O_2 = 2CuSO_4 + 2H_2O$$

➢ 氧化铜与稀硫酸反应，经蒸发浓缩也可得到五水硫酸铜。硫酸铜在不同温度下，可以发生下列变化：

$$CuSO_4{\bullet}5H_2O \xrightarrow{375K} CuSO_4{\bullet}3H_2O \xrightarrow{386K}$$

$$CuSO_4{\bullet}H_2O \xrightarrow{531K} CuSO_4 \xrightarrow{923K} CuO$$



- 在蓝色的五水硫酸铜中，四个水分子以平面四边形配位在Cu^{2+}的周围，第五个水分子以氢键与硫酸根结合，SO_4^{2-}离子在平面四边形的上和下，形成一个不规则的八面体。
- 无水硫酸铜为白色粉末，不溶于乙醇和乙醚，其吸水性很强，吸水后显出特征的蓝色。可利用这一性质来**检验乙醇、乙醚等有机溶剂中的微量水分**。也可以用无水硫酸铜从这些有机物中除去少量水分(作**干燥剂**)。

(5) $Cu(NO_3)_2$

- 硝酸铜的水合物有$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$、$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$和$Cu(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$。将$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$加热到443K时，得到碱式盐$Cu(NO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$，进一步加热到473K则分解为CuO。
- 制备$Cu(NO_3)_2$是将铜溶于乙酸乙酯的N_2O_4溶液中，从溶液中结晶出$Cu(NO_3)_2N_2O_4$。将它加热到363K，得到蓝色的$Cu(NO_3)_2$。
- $Cu(NO_3)_2$在真空中加热到473K，它升华但不分解。

(6) 配合物

Cu^{2+}离子的外层电子构型为$3s^2 3p^6 3d^9$。Cu^{2+}离子带有两个正电荷，因此比Cu^+更容易形成配合物。Cu^{2+}形成配位数为2、4、6的配离子，配位数为2的很稀少。

◆ 当Cu^{2+}盐溶解在过量的水中时，形成蓝色的水合离子$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$。在$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$中加入氨水，容易生成深蓝色的$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$离子，但第五、六个水分子的取代比较困难。$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$离子，仅能在液氨中制得。在固体水合盐中一般配位数为4。

◆ 一般Cu(II)配离子有变形八面体或平面正方形结构，在不规则的八面体中，有四个等长的短键和二个长键，二个长键在八面体相对的两端点【拉长八面体】。对于$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$离子，经常用$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$来表示四个$NH_3$分子是以短键与$Cu^{2+}$结合，所以这个配离子也可以用平面正方形结构描述。

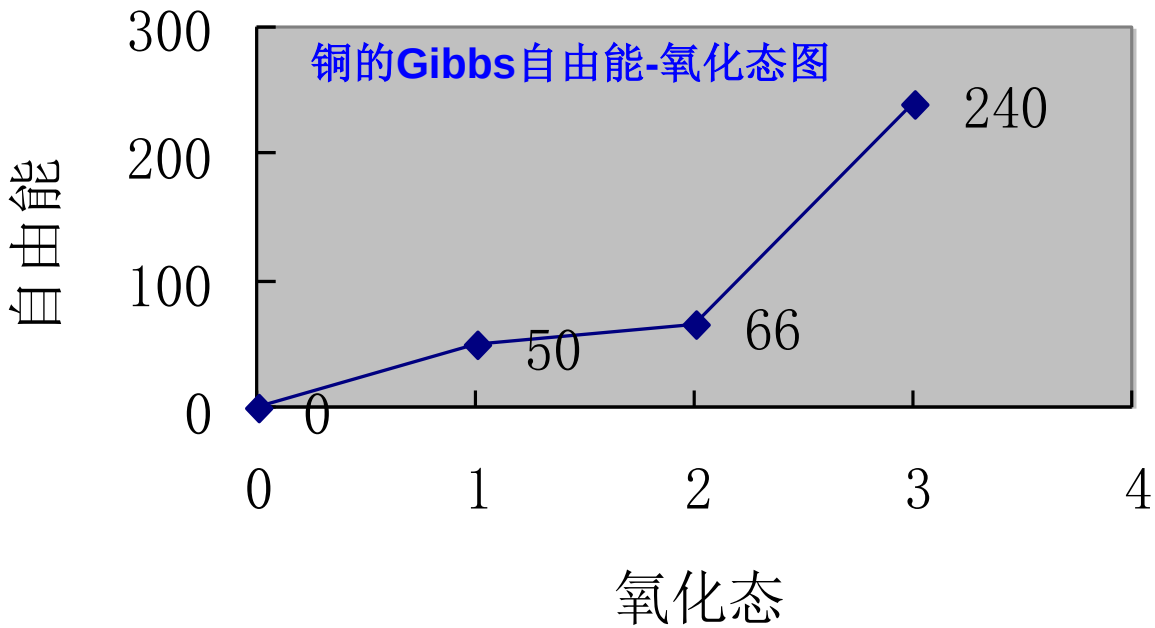
- Cu^{2+}离子还能与卤素、羟基、焦磷酸根离子形成稳定程度不同的配离子。Cu^{2+}与卤素离子都能形成$[MX_4]^{2-}$型的配合物，但它们在水溶液中稳定性较差。
- Cu^{+}也能形成许多配合物，其配位数可以为2、3、4。配位数为2的配离子，用sp杂化轨道成键，几何构型为直线型，如$CuCl_2^-$。配位数为4的配离子，用sp^3杂化轨道成键，几何构型为四面体，如$[Cu(CN)_4]^{3-}$。
- Cu^{2+}与CN^-形成的配合物在常温下是不稳定的。室温时，在铜盐溶液中加入CN^-离子，得到氰化铜的棕黄色沉淀。此物分解生成白色CuCN并放出氰气。

$$2Cu^{2+} + 4CN^- = CuCN + (CN)_2$$

继续加入过量的CN-，CuCN溶解。

$$CuCN + 3CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-}$$

铜氰配离子用作镀铜的电镀液，因氰化物有毒，工艺在迅速发展，如以焦磷酸铜配离子$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$取代氰化法镀铜。



Cu(II) vs. Cu(I)

- 从离子结构来说，Cu^{+} ($3d^{10}$)应比Cu^{2+}($3d^{9}$)稳定。
- Cu的第二电离能(1958 kJ/mol)较高，故在气态时Cu^{+}的化合物是稳定的。
- 在水溶液中，Cu^{2+}(电荷高、半径小)的水合热(2121 kJ/mol)比Cu^{+}的(582 kJ/mol)大得多，据此可以说明Cu^{+}在水溶液中是不稳定的（歧化）：

$$2Cu^{+} = Cu + Cu^{2+}$$

例如将Cu_2O溶于稀硫酸中得到的不是Cu_2SO_4而是Cu和$CuSO_4$。

Cu(II) → Cu(I)转化：

(1) **Cu(II)** + **还原剂** → **Cu(I)**

或/和 **沉淀剂** **Cu(I)** **难溶化合物**

或/和 **络合剂** **Cu(I)** **稳定配合物**

➢ Cu^+只有当形成沉淀或配合物时，使溶液中Cu^+浓度减低到非常小，反歧化的电动势升高E＞0，反应才能向反方向进行，例如：

$$Cu + CuCl_2 = 2CuCl$$

$$CuCl + HCl = HCuCl_2$$

由于生成了配离子$[CuCl_2]^-$，使Cu^+浓度降低到非常小，反应可继续向右进行到完全程度。

➢ Cu^{2+}离子与I^-反应由于生成CuI沉淀，也是反应向生成CuI的方向进行：

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI\downarrow + I_2$$

⇒ 在水溶液中，Cu^+的化合物除不溶解的或以配离子的形式存在外，都是不稳定的。

(2) 固态高温 Cu(II) → Cu(I)

- 常温时，固态Cu(I)和Cu(II)的化合物都很稳定。

$$Cu_2O(s) = CuO(s) + Cu(s) \qquad \triangle_r G^{\theta}{}_m = 113.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

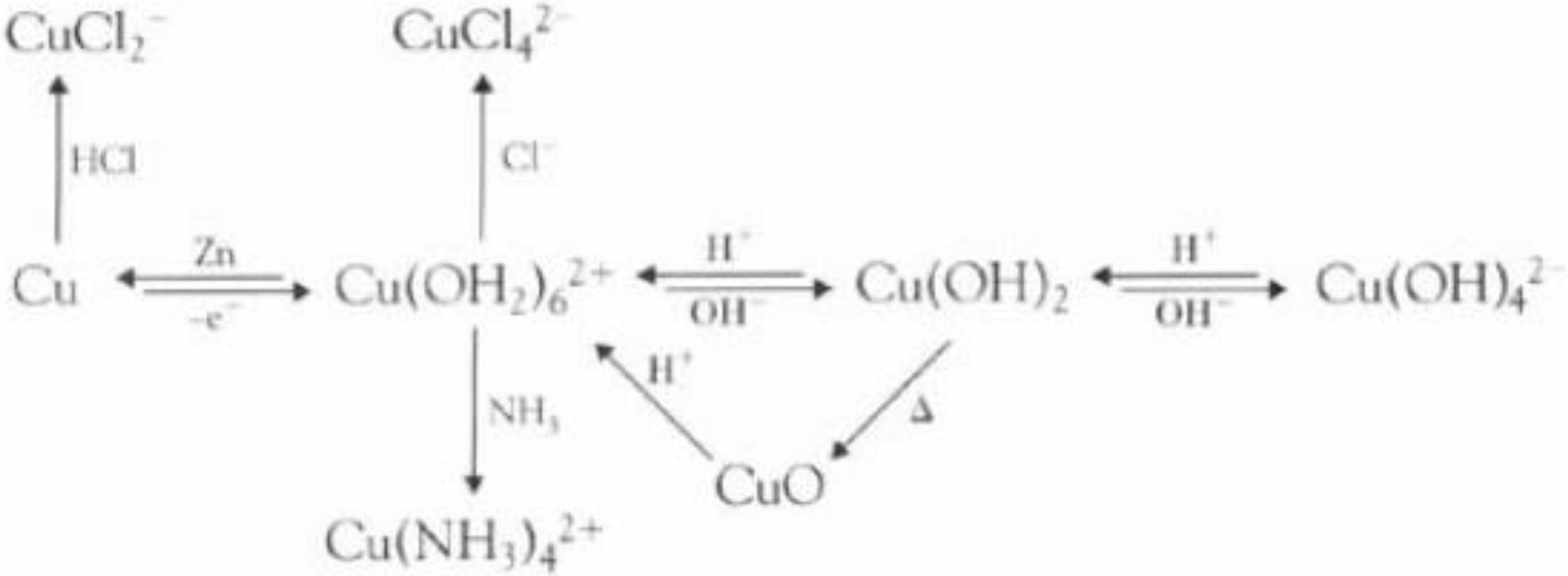
- 高温时，固态Cu(II)化合物能分解为固态Cu(I)化合物，说明固态Cu(I)化合物比固态Cu(II)化合物稳定。

$$2CuCl_2(s) \xlongequal{773\ K} 2CuCl(s) + Cl_2\uparrow$$

$$4CuO(s) \xlongequal{1273\ K} 2Cu_2O(s) + O_2\uparrow$$

$$2CuS(s) \xlongequal{728\ K} Cu_2S(s) + S$$

※ 两种氧化数的铜的化合物各以一定条件而存在，当条件变化时，又相互转化。


CuCl2-
CuCl4 2-
HCl
Cl-
Cu
Zn
-e-
Cu(OH2)6 2+
H+
OH-
Cu(OH)2
H+
OH-
Cu(OH)4 2-
NH3
H+
Δ
CuO
Cu(NH3)4 2+

4、银的化合物

- 银的化合物主要是氧化数为+1的化合物，氧化数为+2的化合物很少，如AgO、AgF_2，一般不稳定，是极强的氧化剂。氧化数为+3的化合物极少，如Ag_2O_3。
- 银盐的一个特点是多数难溶于水，能溶的只有硝酸银、硫酸银、氟化银、高氯酸银等少数几种。
- Ag^+和Cu^{2+}离子相似，形成配合物的倾向很大，把难溶盐转化成配合物是溶解难溶银盐的最重要方法。

(1) Ag_2O

◆ 在$AgNO_3$溶液中加NaOH，反应首先析出白色AgOH。常温下AgOH极不稳定，立即脱水生成暗棕色Ag_2O沉淀。

◆ Ag_2O微溶于水，293 K时，1 升水能溶13 mg，所以溶液呈微碱性。

◆ Ag_2O生成热很小(31 kJ/mol)，因此不稳定，加热到573K时，就完全分解。它容易被CO或H_2O_2还原：

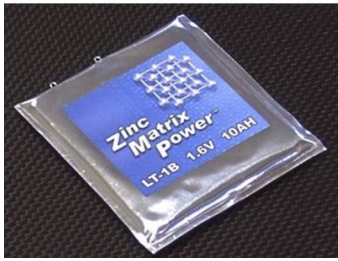
$$Ag_2O+CO=2Ag+CO_2$$

$$Ag_2O+H_2O_2=2Ag+H_2O+O_2$$

※ Ag_2O和MnO_2、Co_2O_3、CuO的混合物能在室温下将CO迅速氧化成CO_2，可用在防毒面具中。以上反应显示出氧化银是一个强氧化剂。

◆ Ag_2O是构成银锌蓄电池的重要材料，充电、放电反应为：

银锌电池以Ag_2O为正极，Zn为负极，用KOH做电解质，电极反应：



负极： $Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e$

正极： $Ag_2O + 4e + 2H_2O = 2Ag + 4OH^-$

总反应：

$$Ag_2O + 2Zn + 2H_2O \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2Ag + 2Zn(OH)_2$$

(-) Zn(s) |$Zn(OH)_2$(s) | $OH^-(c_1)$ || $OH^-(c_2)$ | Ag_2O(s) | Ag (s) (+)

银锌电池的蓄电量是1.57 $A\cdot min\cdot kg^{-1}$，比铅蓄电池（蓄电量为0.29$A\cdot min\cdot kg^{-1}$）高得多，所以银锌电池常被称为高能电池。

(2) AgO

AgO是diamagnetism, 这说明AgO为Ag(I)和 Ag(III)的混合价氧化物? $Ag_2O \cdot Ag_2O_3$

820 JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY September 1961

The Structure of Silver Oxide Determined by Means of Neutron Diffraction*

Vladimiro Scatturin and Pier Luigi Bellon

Brookhaven National Laboratory, Department of Chemistry, Upton, New York, ı
Istituto di Chimica generale e inorganica, Universita di Bari, Bari, Italy

and Alvin J. Salkind

F. Norberg Research Center, The Electric Storage Battery Company, Yardley, Pe

ABSTRACT

The crystal structure of AgO has been determined by means of neutron diffraction. The nuclear scattering of Ag and O atoms has made it possible to determine the positions of the oxygen atoms and to modify the space group which was reported for this compound from x-ray data. No magnetic diffractions were observed even at liquid helium temperature; the absence of magnetic scattering confirms the diamagnetism of the compound. The lattice was found to be monoclinic, space group P $2_1/c$, with four formula weights of AgO in the unit cell. The silver atoms are not equivalent, and in the structure there are two Ag-O distances of 2.18Å and 2.03Å; the first one corresponds to colinear Ag(I)-O bonds, the second distance corresponds to square planar Ag(III)-O bonds.

PHYSICAL REVIEW B **81**, 161103(R) (2010)

Electronic structure of mixed-valence silver oxide AgO from hybrid density-functional theory

Jeremy P. Allen, David O. Scanlon,* and Graeme W. Watson†
School of Chemistry, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

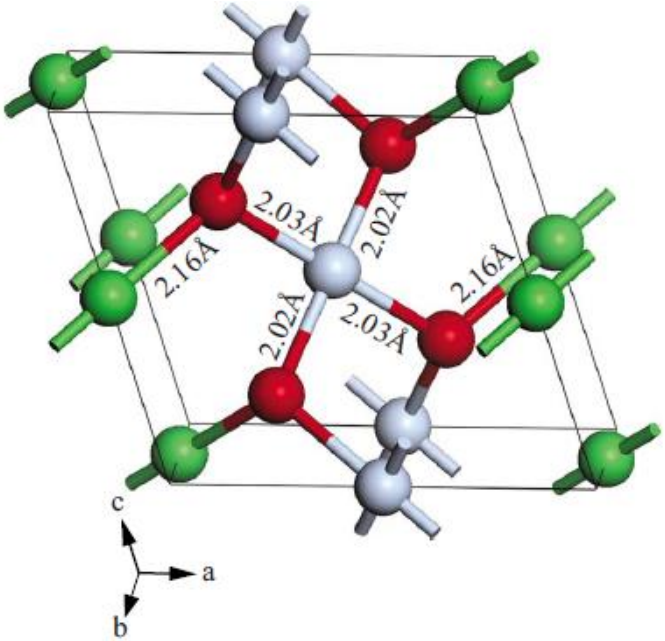


FIG. 1. (Color online) (a) Experimental crystal structure of AgO (Ref. 7). Green (medium gray) spheres denote linearly coordinated Ag^{lin}, light blue (light gray) spheres denote square planar coordinated Ag^{sq}, and red (dark gray) spheres represent oxygen.

(3) 配合物

- Ag^+离子的重要特征是容易形成配离子，如与NH_3、$S_2O_3^{2-}$、CN^-等形成稳定程度不同的配离子。
- 将$[AgCl_2]^-$配离子的配位平衡式与AgCl的沉淀平稳关系式相乘，可以得到下列反应的平衡常数$K=K_{sp}\cdot K_{稳}$

$$AgCl+Cl^-=[AgCl_2]^-$$

从平衡常数的大小可以看出，AgCl能较好地溶于浓氨水，而AgBr和AgI却难溶于氨水中。同理可说明AgBr易溶于硫代硫酸钠溶液中，而AgI易溶于KCN溶液中。

- 在制造热水瓶的过程中，瓶胆上镀银就是利用银氨配离子与甲醛或葡萄糖的反应：

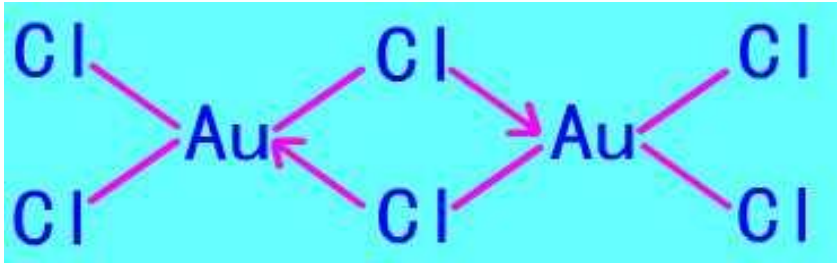
$$2[Ag(NH_3)_2]^++RCHO+2OH^-=RCOONH_4+2Ag+3NH_3+H_2O$$

这个反应叫**银镜反应**，此反应在化学镀银及鉴定醛(R-CHO)时应用。要注意镀银后的银氨溶液不能贮存，因放置时(天热时不到一天)会析出强爆炸性的氮化银Ag_3N沉淀。为了破坏溶液中的银氨离子，可加盐酸，使它转化为AgCl回收。

3. [+3] O.S (以Au(III)为主)

AuF_3，$AuCl_3$，$AuCl_4^-$，$AuBr_3$，$Au_2O_3 \cdot H_2O$等

$AuCl_3$无论在气态或固态，它都是以二聚体Au_2Cl_6的形式存在，基本上是平面正方形结构。



$$AuCl_3 \xrightleftharpoons{\triangle} AuCl + Cl_2$$

- **Preparation**：

$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$

$2Cu(OH)_2+NaClO+2NaOH=2NaCuO_2+NaCl+3H_2O$

- **Properties**：

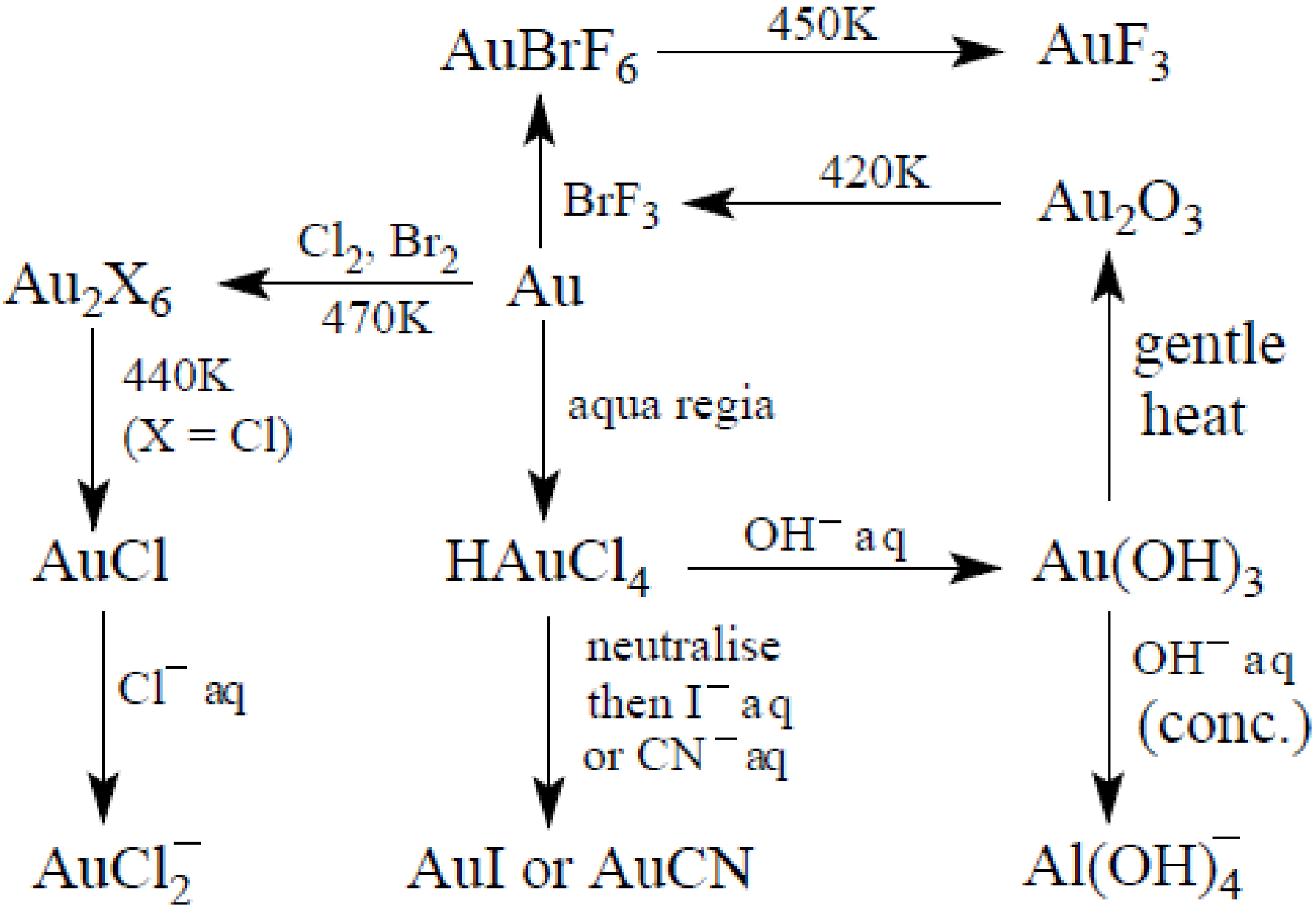
  - **Au(III)的卤化物、氧化物和氢氧化物都呈两性(amphoteric)**

$$NaOH + Au(OH)_3 = Na[Au(OH)_4]$$

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

  - 氯金酸盐不仅能溶于水，也能溶于乙醚、乙酸乙酯等有机溶剂中，可用来萃取金。

    ※ **但$CsAuCl_4$的溶解度非常小，可用来鉴别金元素。**


AuBrF6
450K
AuF3
BrF3
420K
Au2O3
Cl2, Br2
470K
Au2X6
Au
440K
(X = Cl)
aqua regia
gentle
heat
AuCl
HAuCl4
OH⁻ aq
Au(OH)3
Cl⁻ aq
neutralise
then I⁻ aq
or CN⁻ aq
OH⁻ aq
(conc.)
AuCl2⁻
AuI or AuCN
Al(OH)4⁻

§ 17.2 锌分族
The zinc subgroup

一、General properties

- **First ionization energy:**

  与IB相似，解释也相同.

- **Oxidation number：**

Zn	Cd	Hg
+1	+1	+1
+2	+2	+2

- **Zn,Cd的化学性质相似，而与汞的性质差别很大：**
  - 标准电极电势：

$$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76V、\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40V \qquad \varphi^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg} = +0.85V$$

  - **$ZnCl_2$， $CdCl_2$ 的离子性比 $HgCl_2$ 强。**

- **存在：ZnS 闪锌矿(zinc blende)，与纤锌矿(wurtzite)不同，HgS辰砂(cinnabar)，Zn_2CO_3菱锌矿(smithsonite)，CdS硫镉矿(greenockite)**

二、The simple substance

1. Physical properties

- **熔沸点低，不仅低于IA族，也低于IB族；汞是唯一的液态金属（在室温下）：**

  由于最外层s电子成对后的稳定性增加，而且这种稳定性随原子序数的增加而增高。在汞原子里，这一对电子最稳定，所以金属键最弱，故在室温下为液体。锌、镉的s电子对也有一定的稳定性，所以金属间的结合力较弱，熔点和熔化热、沸点和气化热当然就较低。

- **锌、镉、汞ns轨道已填满，能脱离的自由电子数量不多，因此它们具有较高的比电阻，即电导性较差。与铜族比较，仅仅最外层相差一个电子，但导电性和某些理化性质却表现出很大的差别。**

- **汞能形成汞齐（amalgams）：fluid or paste-like。**汞齐在化学、化工和冶金中有重要用途，钠汞齐与水反应缓慢放出氢，有机化学中常用作还原剂。Tl—Hg齐(8.5%Tl)在213K才凝固，可做低温温度计；利用汞能溶解金、银的性质，在冶金中用汞来提炼这些贵金属。（**但Mn、Fe、Ni难与汞形成汞齐**）

2.Chemical properties:

Zn, Cd, Hg的化学活泼性随原子序数的增大而递减，与碱土金属恰相反。这种变化规律和它们标准电极电势数值的大小是一致的，也和它们从金属原子变成水合M^{2+}离子所需总能量的大小是一致的。

- **Zn** 两性（**amphoteric**），在潮湿空气中形成 $3Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ ($4Zn + 2O_2 + 3H_2O + CO_2 = 3Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$)

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$Zn + 4NH_3 + 2H_2O = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + H_2 + 2OH^-$$

$$\begin{matrix} Al(OH)_3 \\ Zn(OH)_2 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} Al(OH)_3 \downarrow \\ Zn(NH_3)_4^{2+} \end{matrix}$$

- **Cd**除了是碱性金属外，其它性质都与**Zn**相似

- **Hg**只与氧化性酸反应：

$$3Hg(l) + 8HNO_{3(稀)} = 3Hg(NO_3)_2(aq) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$

用过量的汞与冷的稀硝酸反应，得到的则是硝酸亚汞：

$$6Hg\ (excess) + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

3. Preparation:

- **Zn:**

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

$$2C + O_2 = 2CO$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

- **Cd:** 由于**Cd**是分散元素，地壳中无单独的镉矿存在，常与锌矿共生，因此**Cd**主要作为锌精矿等冶炼和精制过程中的副产品而回收得到。

- **Hg:**

$$HgS + O_2 \xlongequal[\triangle]{} Hg + SO_2\uparrow \quad 或 \quad HgS + Fe = Hg + FeS$$

$$4HgS + 4CaO \xlongequal[\triangle]{} 4Hg + 3CaS + CaSO_4$$（生石灰固硫）

减压蒸馏可得纯度较高的Hg

4. 性质和用途

- 锌族金属的特点主要表现为低熔点和低沸点，并依Zn—Cd—Hg的顺序下降。**汞是常温下唯一的液体金属**，有流动性。在273-473K之间体积膨胀系数很均匀又不湿润玻璃，可用来制造温度计。汞的密度很大，蒸气压又低，可用于压力计的制造。
- Hg的蒸气在电孤中能导电，并辐射高强度的可见光和紫外光线，可作太阳灯，用于医疗方面。Hg和它的化合物有毒，使用时必须非常小心（如果不小心把汞撒在地上或桌上、必须尽可能收集起来。对遗留在缝隙处的汞，可盖以硫黄粉使其生成难溶的HgS，也可倒入饱和的铁盐溶液使其氧化除去）。储藏汞必须密封，若不密封，可在汞的上层盖一层水以保证汞不挥发出来。
- Zn、Cd、Hg之间以及与其它金属容易形成合金。Zn的最重要的合金是黄铜，制造黄铜是锌的主要用途之一。大量的Zn用于制造白铁皮，将干净的铁片浸在熔化的锌里即可制得，这可以防止铁的腐蚀。
- Zn也是制造干电池的重要材料，近年来银锌电池有了相当大的发展。

三、The compounds of Zinc subgroup

1. [+2] O.S：

Color and solubility：

sulfides： ZnS(白色，难溶) CdS(黄色，难溶) HgS(黑或红，极难溶)

iodides： ZnI_2(无色，易溶) CdI_2(黄绿，可溶) HgI_2 (红，微溶)

oxides： ZnO(白色，难溶) CdO(棕色，难溶) HgO(红或黄，极难溶)

(1) Oxides and hydroxides:

- ZnO 两性; CdO 碱性，极弱的酸性; HgO 碱性
- HgO的制备：

$$2Hg(NO_3)_2 \xlongequal{\triangle} 2HgO+4NO_2+O_2$$ 大晶粒, 红色

$$Hg(NO_3)_2+2NaOH \xlongequal{\triangle} 2NaNO_3+HgO+H_2O$$ 小晶粒，黄色

$$(Zn^{2+}、Cd^{2+})+2OH^- \longrightarrow M(OH)_2 \xrightarrow{4NH_3} M(NH_3)_4^{2+}$$

$$Cd(OH)_2+2OH^- \longrightarrow Cd(OH)_4^{2-}$$ （在浓强碱溶液中煮沸）

$$Hg(OH)_2+2OH^- \not\longrightarrow Hg(OH)_4^{2-}$$ （无酸性）

$$Hg(OH)_2 \xlongequal[\triangle]{} HgO+H_2O$$

(2) Sulfides：

- ZnS可溶于0.3M的盐酸；ZnS•$BaSO_4$锌钡白
- CdS溶于浓盐酸

  ⇒ 控制溶液酸度，可以分离Zn^{2+}、Cd^{2+}离子

- HgS：

$$Hg + S \xlongequal{\text{研磨}} HgS$$

∵ 汞液态，接触面积大，两者亲合力较强

HgS只能溶于王水或硫化物溶液中：

$$3HgS + 2NO_3^- + 12Cl^- + 8H^+ = 3HgCl_4^{2-} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2]$$

(3) Halides

- **$ZnCl_2$是固体盐中溶解度最大的（333g/100gH_2O），溶于水发生水解:**

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons H[Zn(OH)Cl_2]$$

$H[Zn(OH)Cl_2]$具有显著的酸性，能溶解金属氧化物:

$$FeO + 2H[Zn(OH)Cl_2] = Fe[Zn(OH)Cl_2]_2 + H_2O$$

所以在焊接时用其浓溶液可以溶解金属表面氧化物。

Hg的卤化物

(a) $HgCl_2$ （升汞）：

有剧毒，稍溶于水，熔点低（276℃），易升华

- 制备：

$$HgSO_4+2NaCl=HgCl_2\downarrow+Na_2SO_4$$

- 性质：
  - 在过量Cl^-存在下，$HgCl_2$溶解度增大

$$HgCl_2 + 2Cl^- = [HgCl_4]^{2-}$$

  - hydrolysis：$HgCl_2 + 2H_2O = Hg(OH)Cl\downarrow + H_3O^+ + Cl^-$
  - ammonolysis：$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg(NH_2)Cl\downarrow$(白色)$+ NH_4^+ + Cl^-$

$$6Hg(NH_2)Cl \xlongequal{\triangle} 3Hg_2Cl_2 + N_2 + 4NH_3$$

  - 而在NH_3–NH_4Cl缓冲溶液中

$$HgCl_2 \xrightarrow{NH_3-NH_4^+} Hg(NH_3)_2Cl_2\downarrow(\text{白色}) \xrightarrow{NH_4^+} Hg(NH_3)_4^{2+}$$

  - oxidation：$HgCl_2$氧化$SnCl_2$：

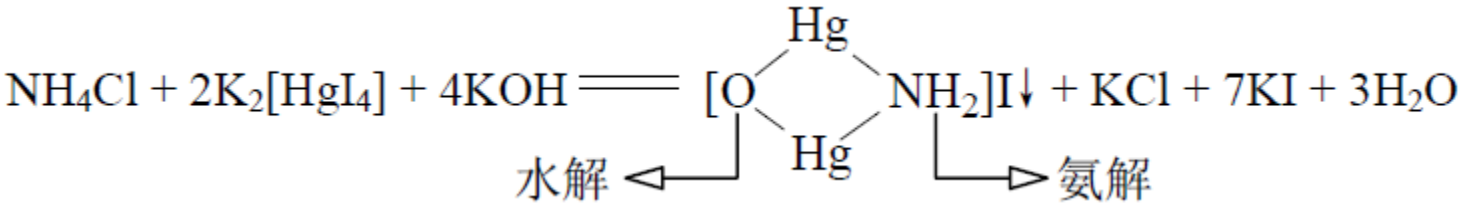
$$2HgCl_{2(过量)} + SnCl_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2\downarrow + H_2SnCl_6$$

当 $SnCl_2$过量时 $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 + 2HCl = Hg + H_2SnCl_6$

(b) HgI_2 ：

$$Hg \xrightarrow{I^-} HgI_2(红色) \xrightarrow{I^-} [HgI_4]^{2-}(无色)$$

$K_2[HgI_4]$和KOH的混合试剂，称为奈斯勒试剂，可用来鉴别NH_4^+



红色沉淀

(4) $Hg(NO_3)_2$

水解：$Hg(NO_3)_2 + H_2O = Hg(OH)NO_3 \downarrow + HNO_3$

氨解：$2Hg(NO_3)_2 + NH_3 + H_2O = [Hg_2O(NH_2)]NO_3 \downarrow + 3HNO_3$

2. [+1] O.S：

Zn_2^{2+}、Cd_2^{2+}非常不稳定，在水中立即歧化，Hg_2^{2+}能稳定存在

- 除了$Hg_2(NO_3)_2$、$Hg_2(ClO_4)_2$、$Hg_2(ClO_3)_2$溶于水外，其它Hg_2^{2+}化合物均难溶于水；

- Hg_2O、$Hg_2(OH)_2$、$Hg_2(CN)_2$、Hg_2S、Hg_2I_2等都不易得到，这是由于Hg_2^{2+}遇到OH^-、CN^-、I^-、H_2S等物种，会发生歧化反应所致

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg + HgO + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + H_2S = HgS + Hg + 2H^+$$

$$Hg_2^{2+} + 4I^- = [HgI_4]^{2-} + Hg$$

- **Preparation:**

$$Hg^{2+} + Hg = Hg_2^{2+}$$

$$6Hg_{(过量)} + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$2HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

(a) Hg_2Cl_2 (甘汞，calomel)：微溶于水，无毒无味

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl_{(浓)} = Hg_2Cl_2 + 2HNO_3$$

$$Hg_2Cl_2 \xlongequal{h\nu} HgCl_2 + Hg + NH_4Cl$$

$$Hg_2Cl_2 \xlongequal{NH_3} Hg_2NH_2Cl\downarrow(黑色) \xrightarrow{逐渐歧化} HgNH_2Cl + Hg$$

(b) $Hg_2(NO_3)_2$

- 制备： $Hg + Hg(NO_3) = Hg_2(NO_3)_2$
- 水解： $Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_2(OH)NO_3 + HNO_3$

  因此配制$Hg_2(NO)_2$溶液时，必须加适量HNO_3(aq)
- 氨解并歧化：

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = [O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2]NO_3\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$$

- 热分解：

$$Hg_2(NO_3)_2 \xlongequal[\triangle]{} 2HgO + 2NO_2，\quad Hg_2CO_3 \xlongequal{h\nu} CO_2 + Hg_2O(棕黑色)$$

$Hg^{(II)} \leftrightarrow Hg^{(I)}$的互相转化

Hg_2Cl_2　Hg^+：$6s^1$ 应具有顺磁性，实际上为逆磁性。

∴$Hg^{(I)}$为双聚体Hg_2^{2+}　$[Hg\text{-}Hg]^{2+}$　$6s^1\text{-}6s^1$

（对比Cu^+ 为单体）

(1) Hg (II) → Hg (I)

➢ 酸性溶液中，逆歧化：

$$Hg^{2+} + Hg(l) = Hg_2^{2+}$$

$$\varepsilon^{\vartheta} = \varphi^{\vartheta}_{(Hg^{2+}/Hg_2^{2+})} - \varphi^{\vartheta}_{(Hg_2^{2+}/Hg)} = 0.920 - 0.797 = 0.12\,V$$

$$\lg K = \frac{n\varepsilon^{\vartheta}}{0.059} = \frac{1\times 0.12}{0.059} = 2.034$$

$$K = 166 = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$$

对比：$Cu^+_{(aq)}$ 歧化

$$2Cu^+(aq) = Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$K = 1.73\times 10^6$$

逆歧化: $Hg(l) + Hg^{2+}(aq) = 2\,Hg_2^{2+}(aq)$ $K^{\theta} = 1.66 \times 10^{2}$

歧化: $2\,Hg_2^{2+}(aq) = Hg(l) + Hg^{2+}(aq)$ $K^{\theta} = 6.02 \times 10^{-3}$

Hg_2^{2+}在水溶液中可以稳定存在，歧化趋势很小，因此，常利用Hg^{2+}与Hg逆歧化反应制备亚汞盐，如：

$$Hg(NO_3)_2(aq) + Hg(l) \xlongequal{\text{振荡}} Hg_2(NO_3)_2(aq) \quad K^{\theta} = 166$$

$$HgCl_2(s) + Hg(l) \xlongequal{\text{研磨}} Hg_2Cl_2(s)$$

(2) $Hg^{(I)} \rightarrow Hg^{(II)}$

Hg_2^{2+} (aq)歧化趋势很小:

$$2\ Hg_2^{2+}(aq) = Hg(l) + Hg^{2+}(aq) \qquad K^{\theta} = 6.02\times10^{-3}$$

沉淀剂　　难溶化合物

$Hg^{(I)}$ + $\rightarrow$ $Hg^{(II)}$ + Hg(l)

配位体　　稳定配合物

例1. $Hg_2Cl_2 + NH_3{\cdot}H_2O = H_2N\text{-}Hg\text{-}Cl + Hg(l) + NH_4Cl + 2H_2O$

(氯化氨基汞) 白色 + 黑色 → 灰黑色

※ 鉴定Hg_2^{2+}

例2. $2Hg_2^{2+}(aq) + H_2S(aq) = HgS(s) + 3Hg(l) + 2H^+$

例3. $Hg_2Cl_2(s) + 2I^-(aq) = [HgI_4]^{2-}(aq) + Hg(l)$

$$K_{稳} = 6.8\times10^{29}$$

例4. $Hg_2^{2+} + 4\ CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + Hg(l)$

本章作业
（张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版）

Chapter 17. 铜锌分族
(P75)

1、6、8、18、28