

Chapter 18 过渡元素 (I)

The transition elements (I)

3B	4B	5B	6B	7B	8B			11B	12B
21 Sc [Ar]4s ² 3d ¹ scandium 44.96	22 Ti [Ar]4s ² 3d ² titanium 47.88	23 V [Ar]4s ² 3d ³ vanadium 50.94	24 Cr [Ar]4s ¹ 3d ⁵ chromium 52.00	25 Mn [Ar]4s ² 3d ⁵ manganese 54.94	26 Fe [Ar]4s ² 3d ⁶ iron 55.85	27 Co [Ar]4s ² 3d ⁷ cobalt 58.93	28 Ni [Ar]4s ² 3d ⁸ nickel 58.69	29 Cu [Ar]4s ¹ 3d ¹⁰ copper 63.55	30 Zn [Ar]4s ² 3d ¹⁰ zinc 65.39
39 Y [Kr]5s ² 4d ¹ yttrium 88.91	40 Zr [Kr]5s ² 4d ² zirconium 91.22	41 Nb [Kr]5s ¹ 4d ⁴ niobium 92.91	42 Mo [Kr]5s ¹ 4d ⁵ molybdenum 95.94	43 Tc [Kr]5s ² 4d ⁵ technetium (98)	44 Ru [Kr]5s ¹ 4d ⁷ ruthenium 101.1	45 Rh [Kr]5s ¹ 4d ⁸ rhodium 102.9	46 Pd [Kr]4d ¹⁰ palladium 106.4	47 Ag [Kr]5s ¹ 4d ¹⁰ silver 107.9	48 Cd [Kr]5s ² 4d ¹⁰ cadmium 112.4
57 La* [Xe]6s ² 5d ¹ lanthanum 138.9	72 Hf [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² hafnium 178.5	73 Ta [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³ tantalum 180.9	74 W [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴ tungsten 183.9	75 Re [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵ rhenium 186.2	76 Os [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶ osmium 190.2	77 Ir [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷ iridium 190.2	78 Pt [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹ platinum 195.1	79 Au [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ gold 197.0	80 Hg [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ mercury 200.5
89 Ac~ [Rn]7s ² 6d ¹ actinium (227)	104 Rf [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ² rutherfordium (257)	105 Db [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³ dubnium (260)	106 Sg [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴ seaborgium (263)	107 Bh [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵ bohrium (262)	108 Hs [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶ hassium (265)	109 Mt [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷ meitnerium (266)	110 Ds [Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ⁹ darmstadtium (271)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)

引言 (Introduction)

1. **定义**: 具有部分填充d或f壳层电子的元素, 它包括第四、五、六周期从IIIB到VIII族的元素, 共有8个直列, 这些元素都是**金属元素**, 也称为**过渡金属** (d区元素除第七周期外, 共23种)。

Note: 人们也常将铜分族(IB)、锌分族(IIA)看作过渡元素, 这是由于+2和+3氧化态的(n-1)d轨道也未填满 (如Cu²⁺: 3d⁹; Au³⁺: 5d⁸), 且化学性质也与过渡元素十分相似。

周期\族	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		
四	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
五	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
六	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
七	Ac							

IIIB~VIII族:
d区 (n-1)d^{1~9}ns^{1~2}
 (例外 Pd 4d¹⁰5s⁰)

$\Delta Z = 1$, 增加的电子填入(n-2)f 亚层 $^{57}\text{La } 4f^0 5d^1 6s^2$

镧系 $^{57}\text{La} \sim ^{71}\text{Lu}$ (15种元素)

锕系 $^{89}\text{Ac} \sim ^{103}\text{Lr}$ (15种元素)

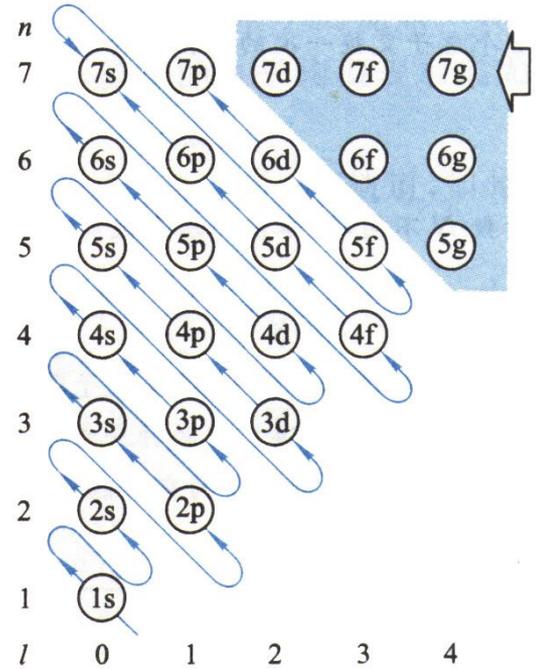
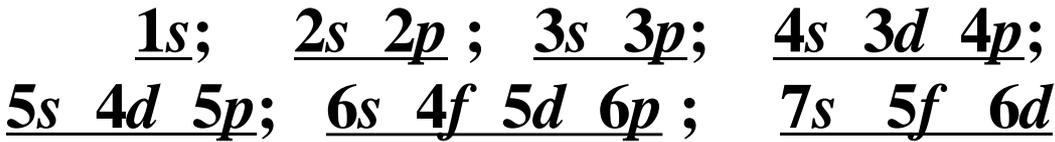
$4f^{0-14} 5d^{0-1} 6s^2$
 $5f^{0-14} 6d^{0-1} 7s^2$ } **内过渡元素**

一、价电子构型

通式: $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$

➤ 决定原子轨道能量的因素
由 Z, n, l 决定。 (屏蔽常数 σ 由 n 和 l 决定, n 和 l 竞争)

L. Pauling 原子轨道近似能级图:



➤ 价轨道: $(n-1)d, ns, np$ 共九个轨道

例外:

^{41}Nb 铌	$4d^4 5s^1$	不是 $4d^3 5s^2$
^{44}Ru 钌	$4d^7 5s^1$	不是 $4d^6 5s^2$
^{45}Rh 铑	$4d^8 5s^1$	不是 $4d^7 5s^2$
^{46}Pd 钯	$4d^{10} 5s^0$	不是 $4d^8 5s^2$
^{74}W 钨	$5d^4 6s^2$	不是 $4d^5 5s^1$

目前无法合理解释

二、氧化态的规律

1. 同一元素，多种氧化态（可变！）；
2. **+2**几乎为所有过渡元素的特征氧化态；
3. 绝大部分过渡元素的最高氧化态等于其族数；
4. 随着原子序数的增加，其高价氧化态越来越稳定：
如未发现**FeO₄**，而发现**OsO₄**

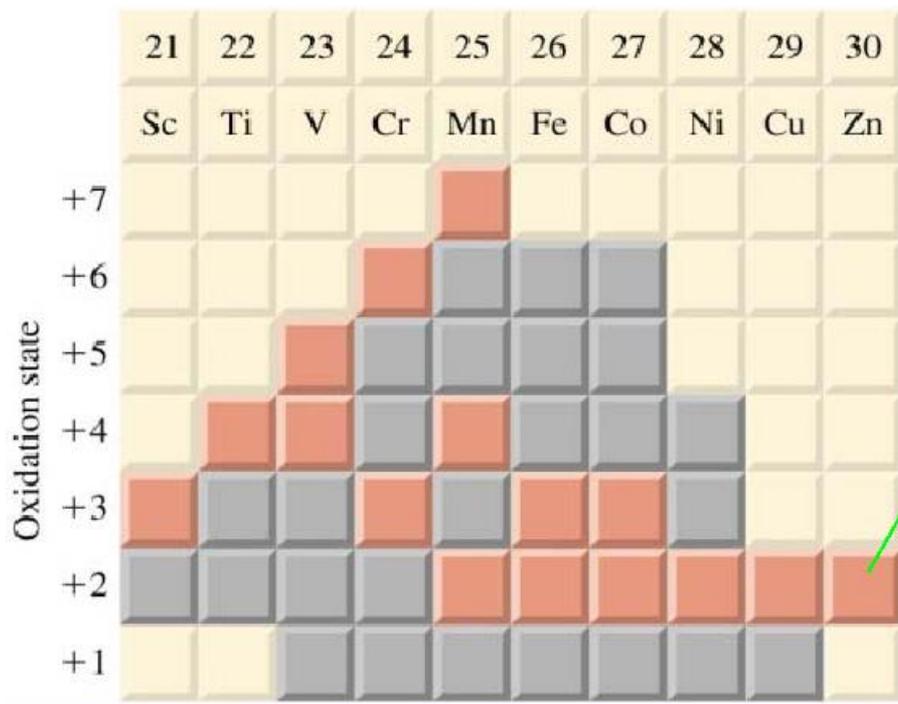
原因：

$(n-1)d$ 与 ns 轨道能量相近，
部分 $(n-1)d$ 电子参与成键！

例：

Mn: -3 ~ +7均出现，主要
+2, +3, +4, +6, +7.

Fe: -2 ~ +6均出现，主要
+2, +3, +6.



常见氧化态

➤ 最高氧化态

◆ **IIIB ~ VIIB族**: 最高氧化态 = 族数

例: Sc	+3	III	$3d^14s^2$
Cr	+6	VI	$3d^54s^1$
Mn	+7	VII	$3d^54s^2$

◆ **但VIII族**: 多数最高氧化态 < 族数

仅见 **Ru(VIII)** 和 **Os(VIII)**

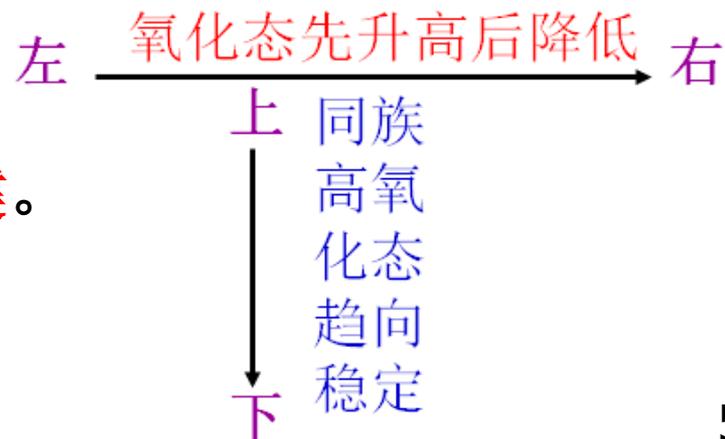
例如: **RuO_4** **OsO_4**

Fe(VI) 和 **Ni(VI)** 具有强氧化性

FeO_4^{2-} 高铁酸根

NiO_4^{2-} 高镍酸根

$Z^* \uparrow$, 不是所有 $(n-1)d$ 电子都参与成键。



三、原子半径

影响原子半径的因素

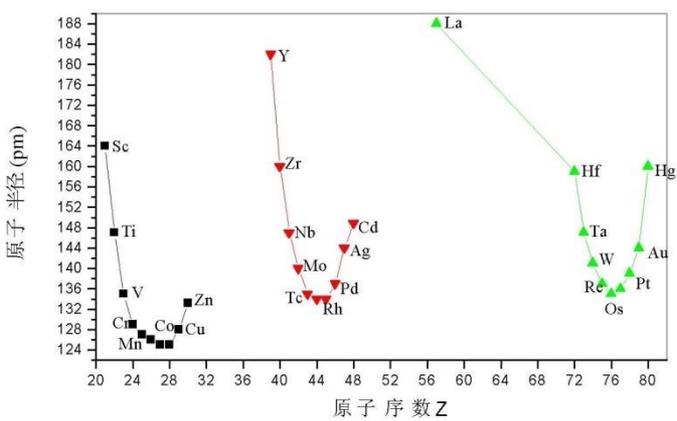
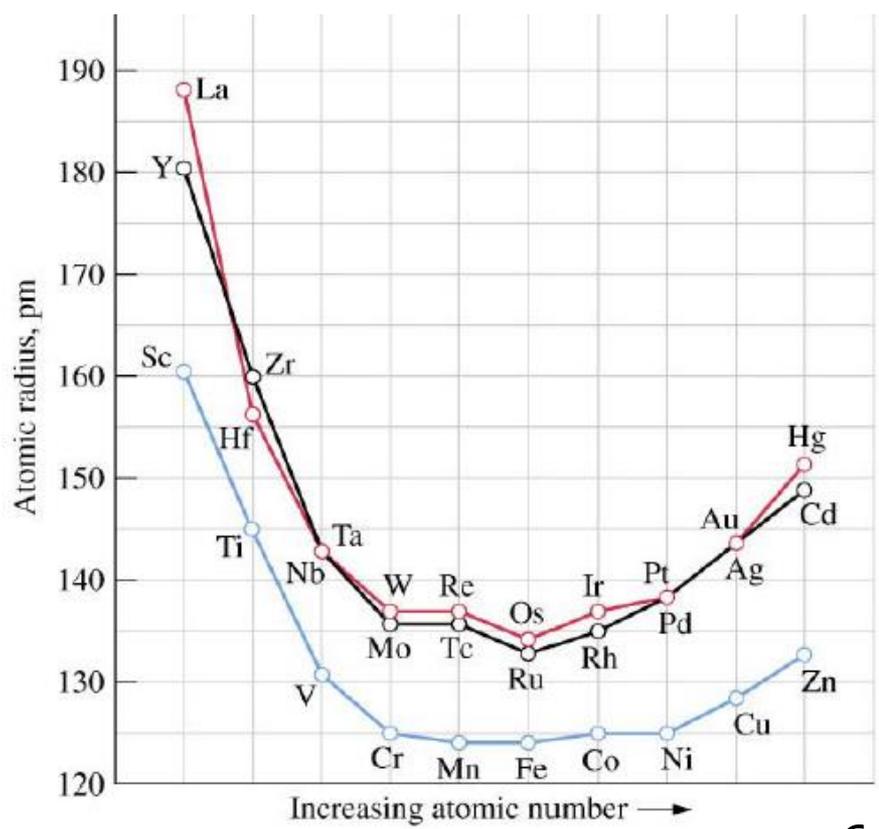
$Z^* \nearrow, r \searrow$
 同亚层: 电子数 $\uparrow, r\uparrow$
 主量子数 $n =$ 电子层数 $\uparrow, r\uparrow$

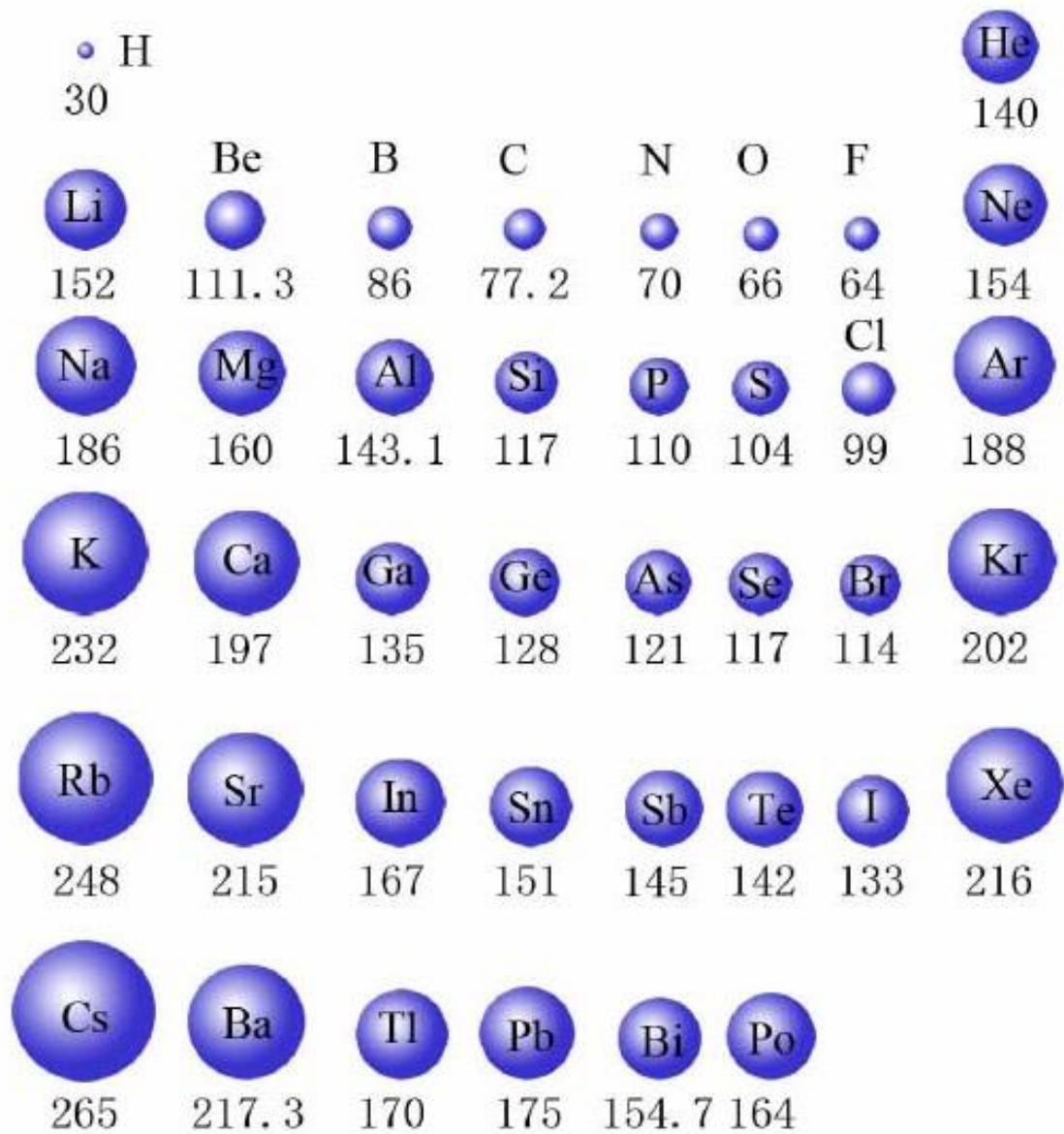
➤ 同一周期

原子序数增加, 有效核电荷增加, 原子半径减小。

例外: VIII	IB	IIB
$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Ni 125 pm	Cu 128 pm	Zn 133 pm

原因 d^{10} 电子云球形,
 Z^* 增加少, 而 ns 电子数目 \uparrow ,
 使电子互相排斥作用 $\uparrow, r\uparrow$





对比：主族元素原子半径变化规律 (pm)

复习：屏蔽效应& Slater规则

$$Z^* = Z - \sigma \quad (\sigma: \text{屏蔽常数}) \quad E = -\frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \times 13.6 \text{eV}$$

➤ 将原子中的电子分成如下几组：

(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)...

◆ 位于被屏蔽电子右边的各组， $\sigma = 0$

◆ **1s**轨道上的**2**个电子间 $\sigma = 0.30$ ； $n > 1$ 时(同组)， $\sigma = 0.35$

◆ 被屏蔽电子为**ns**或**np**时，**(n-1)**层对它 $\sigma = 0.85$ ，
小于**(n-1)**层的 $\sigma = 1.00$

◆ 被屏蔽电子为**nd**或**nf**时，左边各组对它 $\sigma = 1.00$

周期	ΔZ		σ^*	ΔZ^*	$\Delta r/\text{pm}$
二、三	1	<i>ns</i> 或 <i>np</i>	0.35	0.65	10
四、五、六(d)	1	<i>(n-1)d</i>	0.85	0.15	5
镧系	1	<i>(n-2)f</i>	→1	很小	镧系收缩

镧系收缩的影响:

(1) 第五周期, **IIIB**族元素钇(**Y**)成为“稀土”一员;

(2) 紧随镧系之后的第六周期几种元素**Hf** (铪), **Ta** (钽) 和**W** (钨) 与同族第五周期元素原子半径相近, 性质相似, 难以分离:

	III	IV	V	VI
五	Y	Zr	Nb	Mo
六	La-Lu	Hf	Ta	W

(3) 同一副族 (**VB ~ VIII**) 第一电离能 I_1 : 第五周期 < 第六周期
第五周期 r 相近, 第六周期元素 $Z^* \uparrow \uparrow$
第六周期

➤ 同一副族原子半径:

第四周期元素 < 五 ~ 六

四、物理性质的变化规律

过渡金属：熔点高、密度大、硬度大、升华热大。

原因：较小的原子半径，较大的原子量，金属键较强。

密度最大：Os ($22.57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

硬度最大：Cr (仅次于金刚石);

熔点最高：W ($3410 \text{ }^\circ\text{C}$).

五、过渡金属及其化合物的磁性

按物质在外加磁场作用下的性质，划分为：

顺磁性(paramagnetic)物质：对外磁场磁力线吸引、聚集

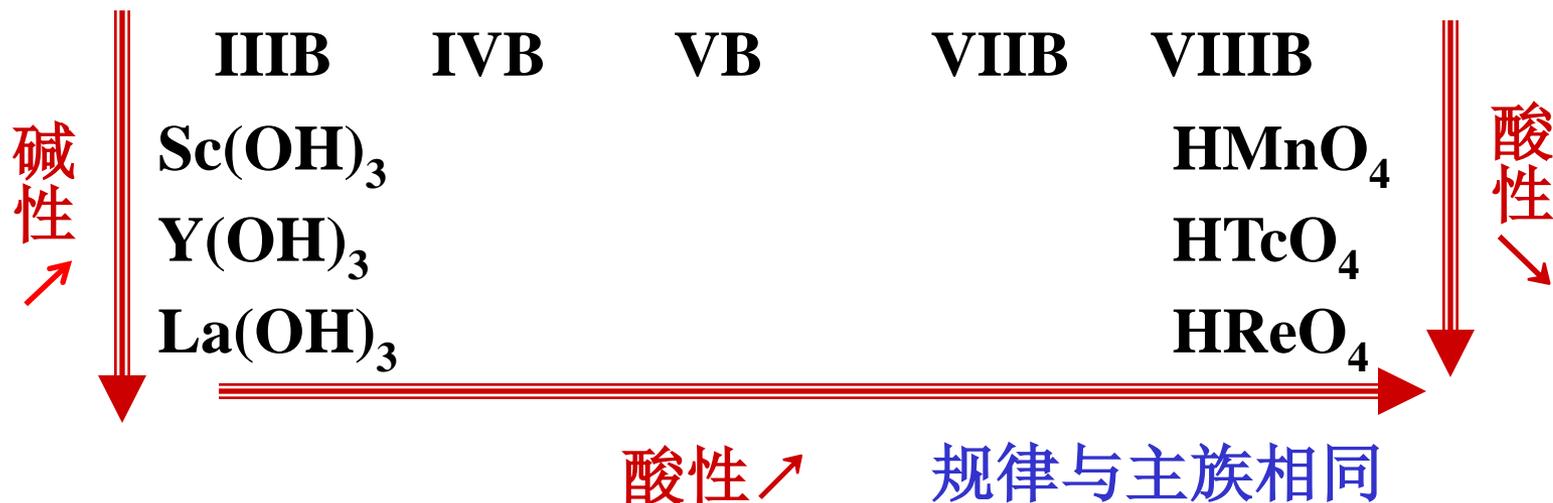
逆磁性(diamagnetic)物质：对外磁场磁力线排斥

铁磁性(ferromagnetic)物质：强顺磁性，外磁场撤消后仍永久保留磁性

如：Fe、Co、Ni及其合金；Nd-Fe-B（第三代永磁材料）

六、过渡元素氧化物水合物的酸碱性

➤ 最高氧化态氧化物的水合物



➤ 低氧化态氧化物水合物

M(OH)₂、M(OH)₃一般呈碱性，且碱性主要取决于 K_{sp} ：
 $K_{sp} \nearrow$ ，碱性 \nearrow 。规律性不明显。

➤ 同一元素，不同氧化态

按R-O-H模型， $\phi^* = Z^* / r \nearrow$ ，则R-O-H 酸式电离倾向↑



弱B



更弱B



AB



A



B



BA



A



B



BA

同一元素低价态化合物碱性比高价态碱性强。

七、配合物：

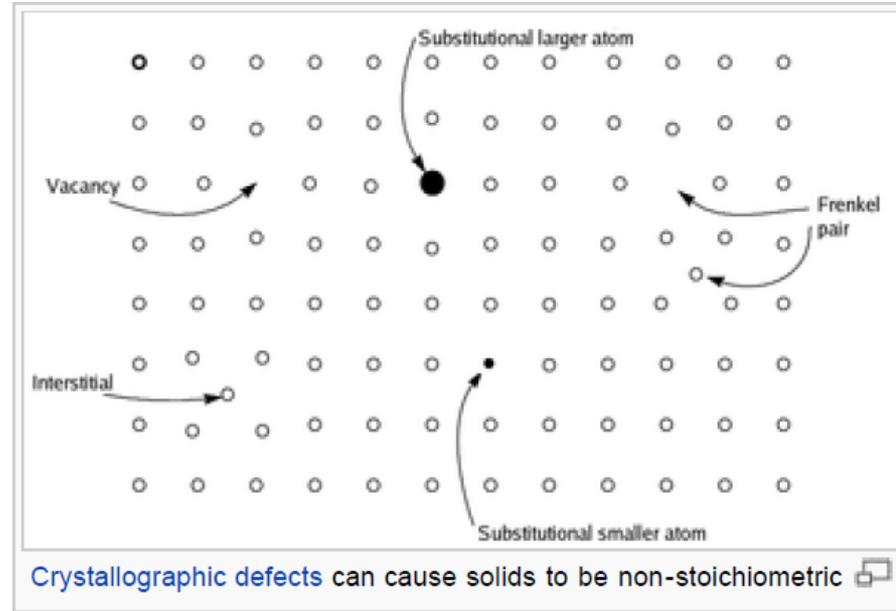
过渡元素有很强的配位能力，因为有空的价格轨道，可以与配位原子形成 σ 配键；又有富余的d电子，可与配体的 π^* 反键轨道或nd空轨道形成反馈 π 键 \Rightarrow 形成配合物倾向 比主族 M^{n+} 大得多：

- ① $(n-1)d$ 与 ns 能量相近， $(n-1)d$ 电子参与成键；
- ② d 区 M^{n+} ：(9 ~ 17)e构型，(强极化力 + 大变形性)。
与配体互相极化，使M-L键共价性 \uparrow

1. 羰基配合物：通常金属氧化态较低(0, -1, +1)；
2. 羰基簇合物（分子中含有M—M键的化合物）：
 - 1) 羰基簇合物中金属原子多为低氧化态并具有合适的d轨道。
 - 2) 金属—金属键(M—M) 是原子簇合物最基本的共同特点。
3. 双氮配合物： N_2 与CO是等电子体，形成双氮配合物时，存在双重键；
4. 乙烯配合物

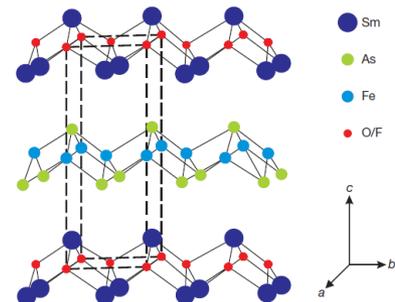
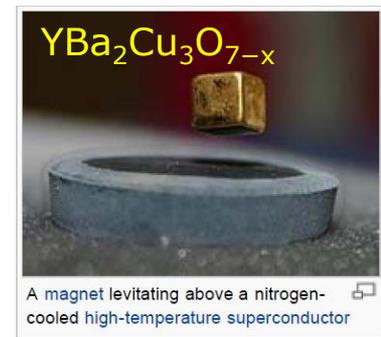
八、非整比化合物 (Non-stoichiometric compound):

Non-stoichiometric compounds are **chemical compounds with an elemental composition that cannot be represented by a ratio of well-defined natural numbers**, and therefore violate the law of definite proportions. Often, they are solids that contain crystallographic point defects, such as interstitial atoms and vacancies, which result in excess or deficiency of an element, respectively. Since solids are overall electrically neutral, the defect in an ionic compound is compensated by a change in the charge of other atoms in the solid, either by changing their oxidation state, or by replacing them with atoms of different elements with a different charge.



➤ Nonstoichiometry is pervasive for **transition metal oxides**, especially **when the metal is not in its highest oxidation state**. For example, although wüstite (ferrous oxide) has an ideal (stoichiometric) formula FeO, the actual stoichiometry is closer to Fe_{0.95}O. The non-stoichiometry occurs because of the ease of oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ effectively replacing a small portion of Fe²⁺ with two thirds their number of Fe³⁺. Thus, the formula for wüstite is written as Fe_{1-x}O, where x is a small number (0.05 in the previous example) representing the deviation from the "ideal" formula.

©2008 Nature Publishing Group



Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x

X. H. Chen¹, T. Wu¹, G. Wu¹, R. H. Liu¹, H. Chen¹ & D. F. Fang¹

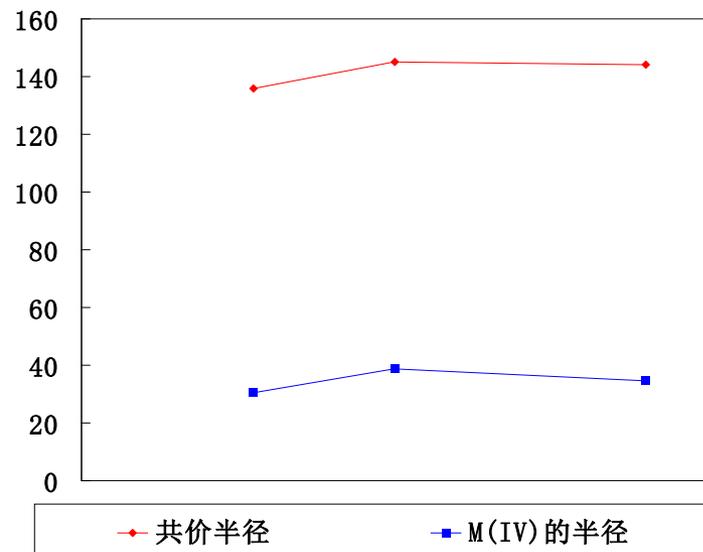
3B	4B	5B	6B	7B	8B			11B	12B
21 Sc [Ar]4s ² 3d ¹ scandium 44.96	22 Ti [Ar]4s ² 3d ² titanium 47.88	23 V [Ar]4s ² 3d ³ vanadium 50.94	24 Cr [Ar]4s ¹ 3d ⁵ chromium 52.00	25 Mn [Ar]4s ² 3d ⁵ manganese 54.94	26 Fe [Ar]4s ² 3d ⁶ iron 55.85	27 Co [Ar]4s ² 3d ⁷ cobalt 58.93	28 Ni [Ar]4s ² 3d ⁸ nickel 58.69	29 Cu [Ar]4s ¹ 3d ¹⁰ copper 63.55	30 Zn [Ar]4s ² 3d ¹⁰ zinc 65.39
39 Y [Kr]5s ² 4d ¹ yttrium 88.91	40 Zr [Kr]5s ² 4d ² zirconium 91.22	41 Nb [Kr]5s ¹ 4d ⁴ niobium 92.91	42 Mo [Kr]5s ¹ 4d ⁵ molybdenum 95.94	43 Tc [Kr]5s ² 4d ⁵ technetium (98)	44 Ru [Kr]5s ¹ 4d ⁷ ruthenium 101.1	45 Rh [Kr]5s ¹ 4d ⁸ rhodium 102.9	46 Pd [Kr]4d ¹⁰ palladium 106.4	47 Ag [Kr]5s ¹ 4d ¹⁰ silver 107.9	48 Cd [Kr]5s ² 4d ¹⁰ cadmium 112.4
57 La* [Xe]6s ² 5d ¹ lanthanum 138.9	72 Hf [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² hafnium 178.5	73 Ta [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³ tantalum 180.9	74 W [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴ tungsten 183.9	75 Re [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵ rhenium 186.2	76 Os [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶ osmium 190.2	77 Ir [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷ iridium 190.2	78 Pt [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹ platinum 195.1	79 Au [Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ gold 197.0	80 Hg [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ mercury 200.5
89 Ac~ [Rn]7s ² 6d ¹ actinium (227)	104 Rf [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ² rutherfordium (257)	105 Db [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³ dubnium (260)	106 Sg [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴ seaborgium (263)	107 Bh [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵ bohrium (262)	108 Hs [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶ hassium (265)	109 Mt [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷ meitnerium (266)	110 Ds [Rn]7s ¹ 5f ¹⁴ 6d ⁹ darmstadtium (271)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)

§ 18.1 钛分族(The titanium subgroup)

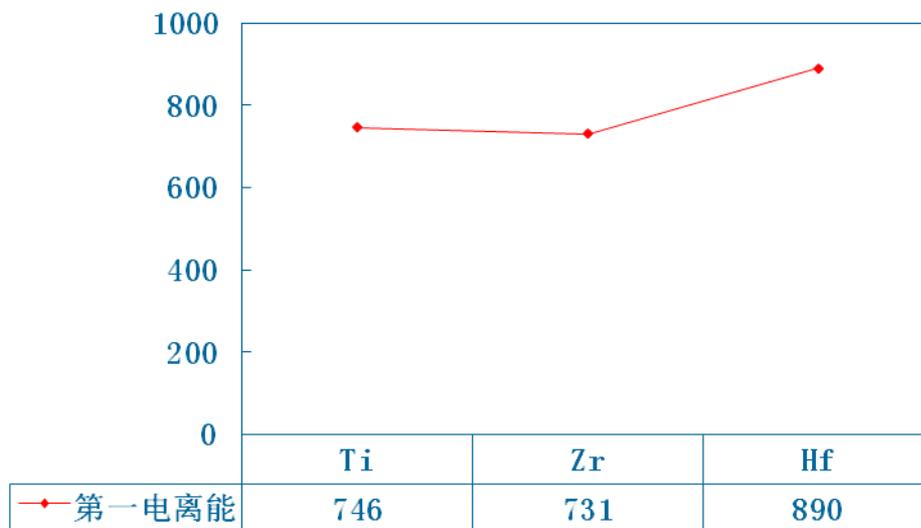
包括: **T**itanium **Z**irconium **H**afnium **R**utherfordium

一、General properties

1. Radius



2. First ionization energy



4B
22 Ti [Ar]4s ² 3d ² titanium 47.88
40 Zr [Kr]5s ² 4d ² zirconium 91.22
72 Hf [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² hafnium 178.5
104 Rf [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ² rutherfordium (257)

由于镧系收缩的影响, **Zr**和**Hf**的原子半径非常接近, 它们的化学性质也很相似, 因而二者的分离工作也较困难.

$(n-1)d^2 ns^2$

3. Oxidation number:

Ti	Zr	Hf
+2,+3,+4	<u>+4</u>	<u>+4</u>
TiO, Ti ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
TiO₂		

从单质形成化合物必须要断开单质的键能，同时伴随原子之间的相互作用形成化合物所释放的能量。金属的原子化能比非金属的键能大得多，在形成**EF₂**、**EF₃**、**EF₄**的过程中，同一种金属所需要的原子化能相同，而反应放出的能量从**EF₂**到**EF₄**是增大的。对于原子序数大的过渡元素，原子化能是增大的，所以**Zr**、**Hf**应形成最高氧化态的化合物。

4. Coordination number:

Ti: 4, 6 **Zr, Hf: 7, 8**

5. Occurrence in nature:

- **Ti, Zr, Hf**在地壳中的质量百分含量分别为 **6.3×10^{-3}** ， **2.0×10^{-5}** ， **4.5×10^{-6}** ;
- **rutile** (金红石) **TiO₂**; 钛铁矿 **FeTiO₃**; 钙钛矿 (**Perovskite**)
- 四川攀枝花钒钛铁矿 (**FeTiO₃**) 探明储量约**15**亿吨。

二、The simple substances

1. Physical properties:

银白色金属，Ti为轻金属，Zr、Hf为重金属，高熔点

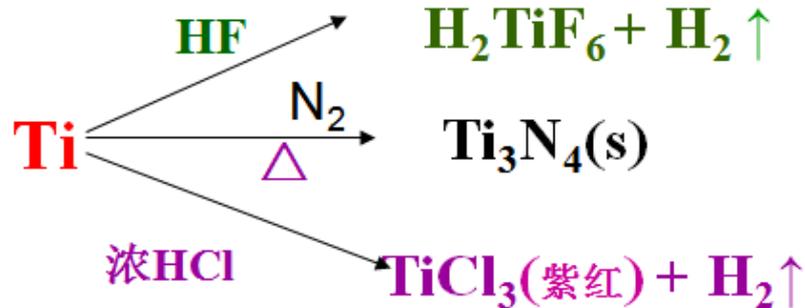
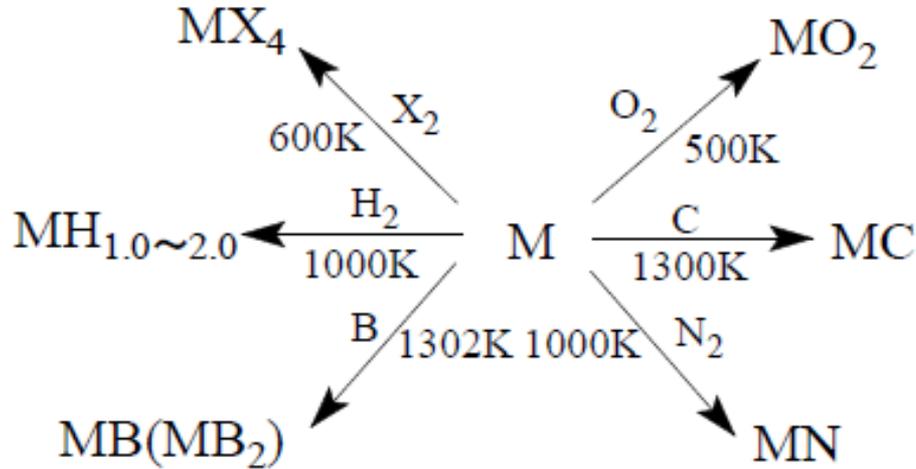
钛：银白色，m. p. 1680 °C，b.p. 3260 °C，密度 $d = 4.43 \text{ g cm}^{-3}$ 。
(强度/质量)比是所有金属材料中最大的，在室温(R.T.)下，Ti表面有一层致密的保护层，耐腐蚀（在HCl、H₂SO₄、HNO₃中均“钝化”，R.T.与卤素，O₂、H₂O均不反应）

- 未来的“钢铁”：质轻，抗腐蚀，硬度大，是宇航、航海、化工设备等的理想材料。
- 广泛用于制造飞机、宇宙飞船、游艇、石油化工设备。高温下可作炼钢脱氧剂。
- 能与骨骼肌肉生长在一起，人造骨骼（人体不排斥）称为“生物金属”。
- 钛合金还有“记忆功能”（Ti-Ni合金）、超导功能（Nb-Ti合金）和储氢功能（Ti-Mn、Ti-Fe）等。



2. Chemical properties

- **R.T.** 不活泼，“钝化”（表面致密氧化物膜保护）
- 在高温下，活性显著增强（显**强还原性**）：

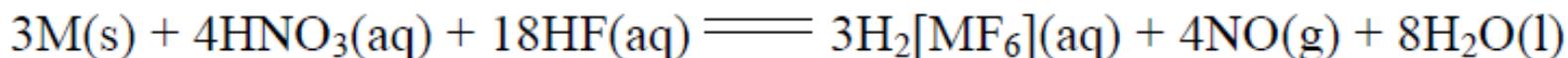
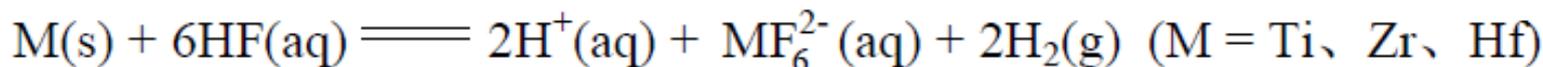


➤ 与酸反应:

◆ 与热的盐酸反应:



◆ 与 **HF** 或含 **F⁻** 离子的酸反应:



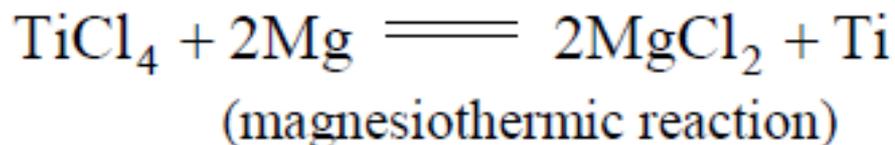
$$\varphi_{\text{TiF}_6^{2-}/\text{Ti}}^{\ominus} = -1.19\text{V}, \quad \varphi_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}}^{\ominus} = -1.23\text{V}, \quad \text{而} \quad \varphi_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\ominus} = +0.1\text{V}, \quad \text{即}$$

$$\varphi_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\ominus} > \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} > \varphi_{\text{TiF}_6^{2-}/\text{Ti}}^{\ominus}$$

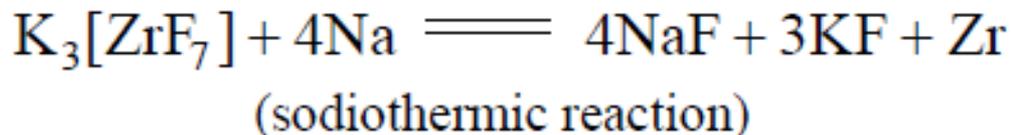
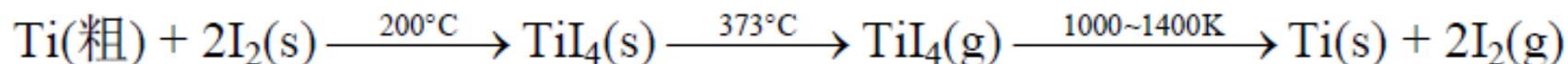
∴ Ti 与 HCl 反应, 生成 Ti^{3+} , 而与 HF 或含 F^- 离子的酸反应, 生成 TiF_6^{2-}

3. Preparation:

由于Ti、Zr和Hf在高温时化学性质很活泼，所以制备纯金属很困难。



提纯:

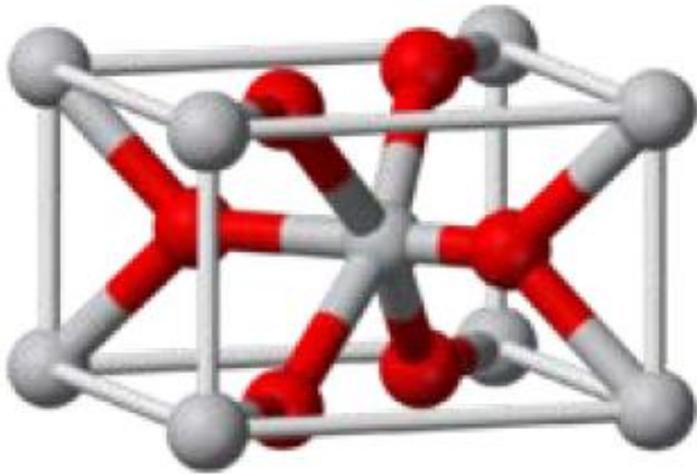


三、Their compounds

1. [+4]O.S.

TiO₂: 高级颜料和皮革、塑料的添加剂

- 自然界存在，晶体有三种晶型，**金红石**、锐钛矿型和板钛矿型，其中**金红石**型最重要（四方晶系）。

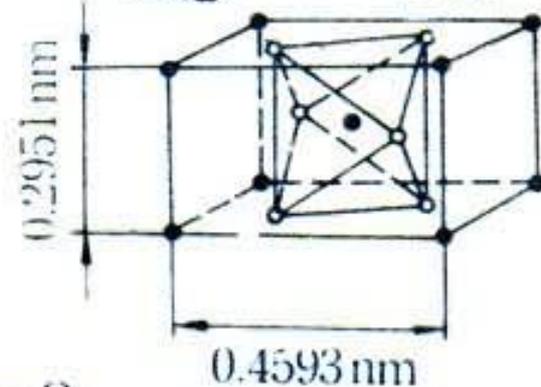
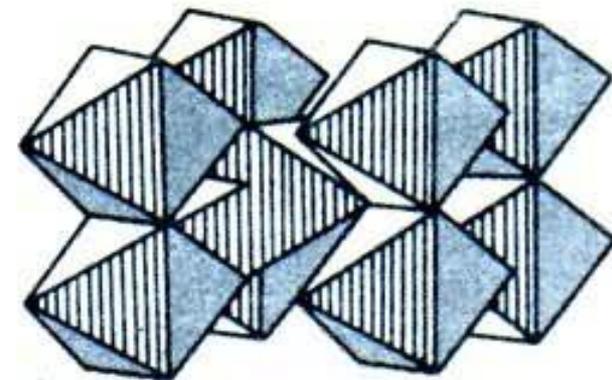
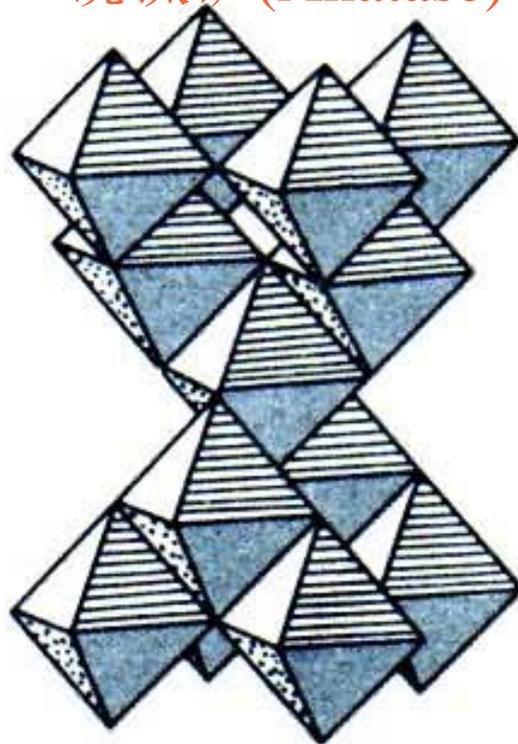
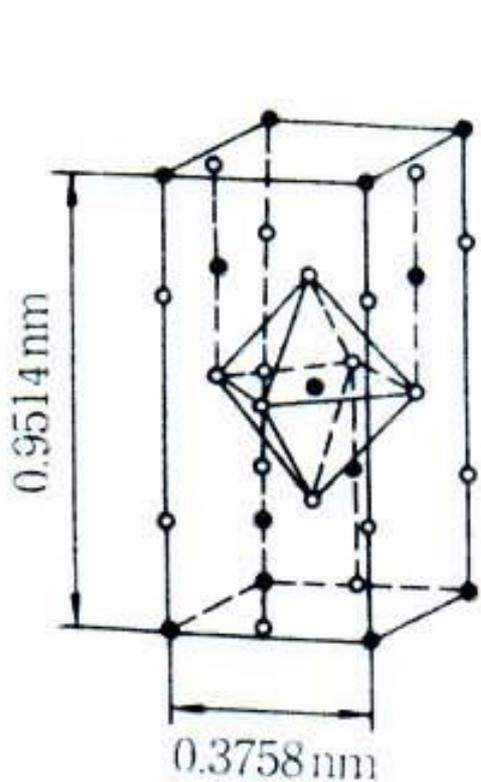


它属于简单四方晶系 ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。氧原子呈畸变的六方紧密堆积，钛原子占据一半的八面体空隙，而氧原子周围有3个近于正三角形配位的钛原子，所以钛和氧的配位数分别为6和3。

- 人工制备的纯TiO₂俗称“钛白粉”，由于它在耐化学腐蚀性，热稳定性、抗紫外线粉化及折射率高等方面所表现的良好性能，是优良的白色涂料，着色力强，遮盖力强，化学稳定性好，优于“锌白”（ZnO）和“铅白”（2PbCO₃·Pb(OH)₂）等白色涂料，因而得到广泛应用。

锐钛矿(Anatase)

金红石(Rutile)



● — Ti ○ — O

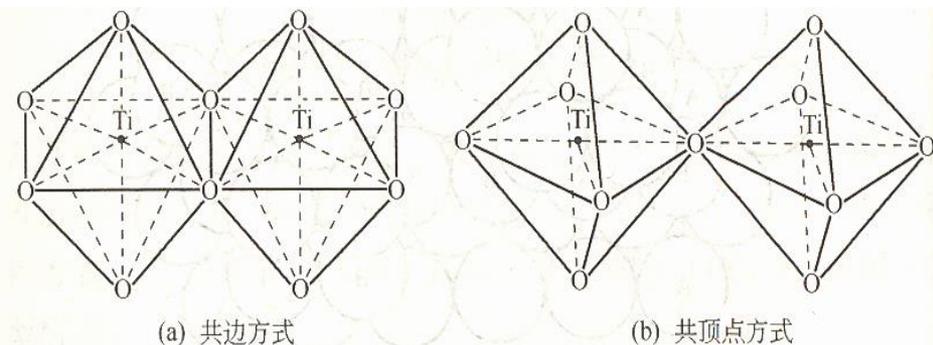


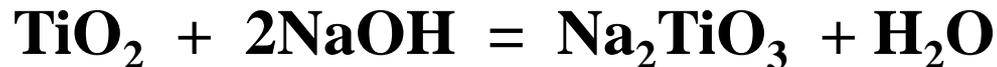
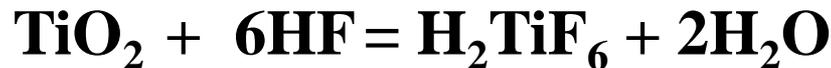
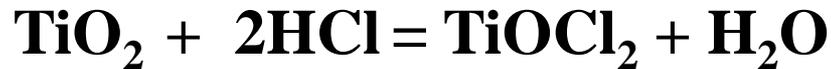
图 2-4 TiO₆ 结构单元的连接

理论计算表明:

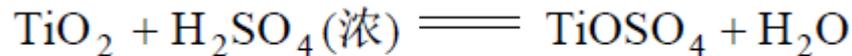
- 粒径小于11nm, 锐钛矿相最稳定
- 粒径介于11-35nm, 板钛矿相最稳定
- 粒径大于35nm, 金红石相最稳定

➤ Properties:

◆ 两性



◆ 难溶于水和稀酸，但可溶于浓 H_2SO_4



β 型钛酸（不溶于酸、碱）

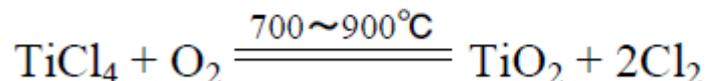
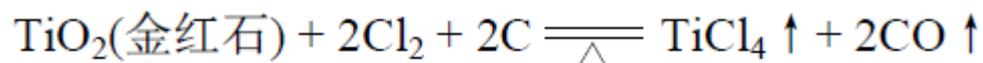
α 型钛酸（可溶于酸、碱）

※ α 型钛酸的反应活性大于 β 型钛酸



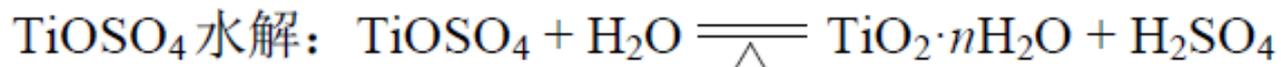
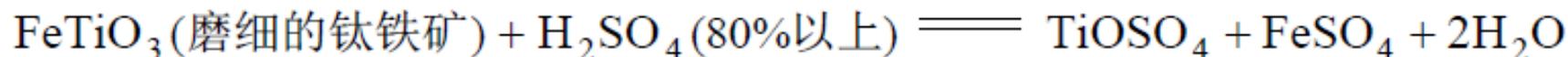
➤ Preparation:

◆ 干法:



※ 在此制备过程中， Cl_2 可循环使用。

◆ 湿法(硫酸法)



※ 促进水解：稀释水解、加碱水解、加热水解等。

TiO₂: application in energy research

➤ 太阳能光催化分解水制氢

Letters to Nature

Nature 238, 37-38 (7 July 1972) | doi:10.1038/238037a0; Received 13

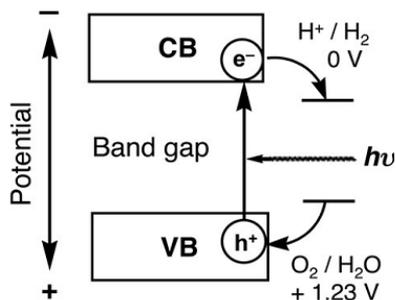
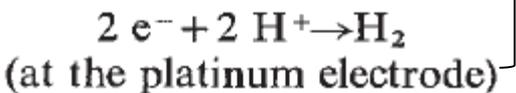
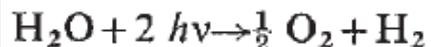
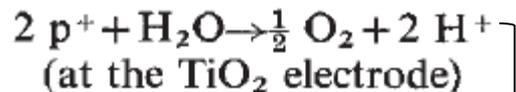
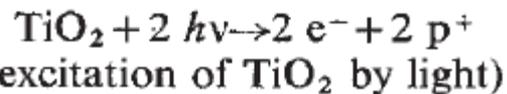
Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode

AKIRA FUJISHIMA* & KENICHI HONDA†

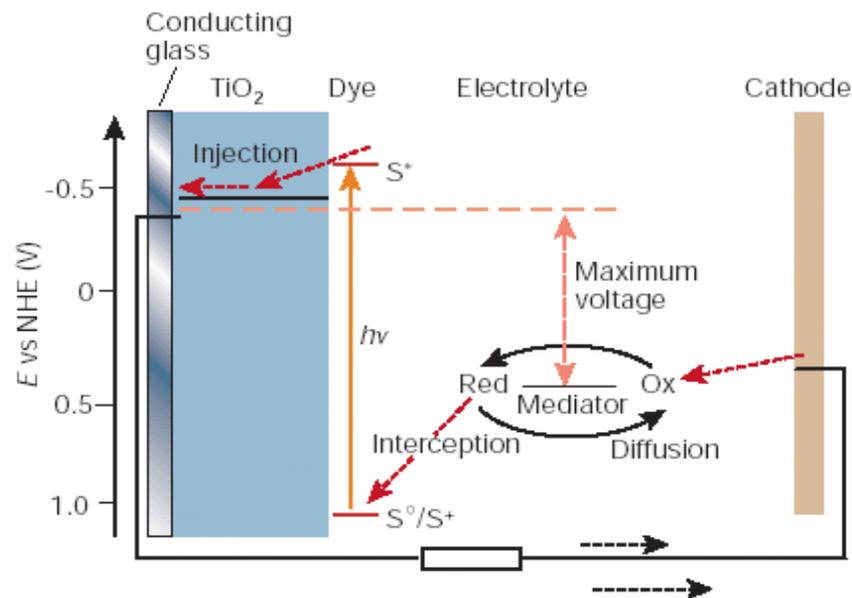
- *Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, Yokohama
- †Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Roppongi, Tokyo

ALTHOUGH the possibility of water photolysis has been investigated by many workers, a useful method has only now been developed. Because water is transparent to visible light it cannot be decomposed directly, but only by radiation with wavelengths shorter than 190 nm (ref. 1).

▲ Top



➤ 染料敏化太阳能电池



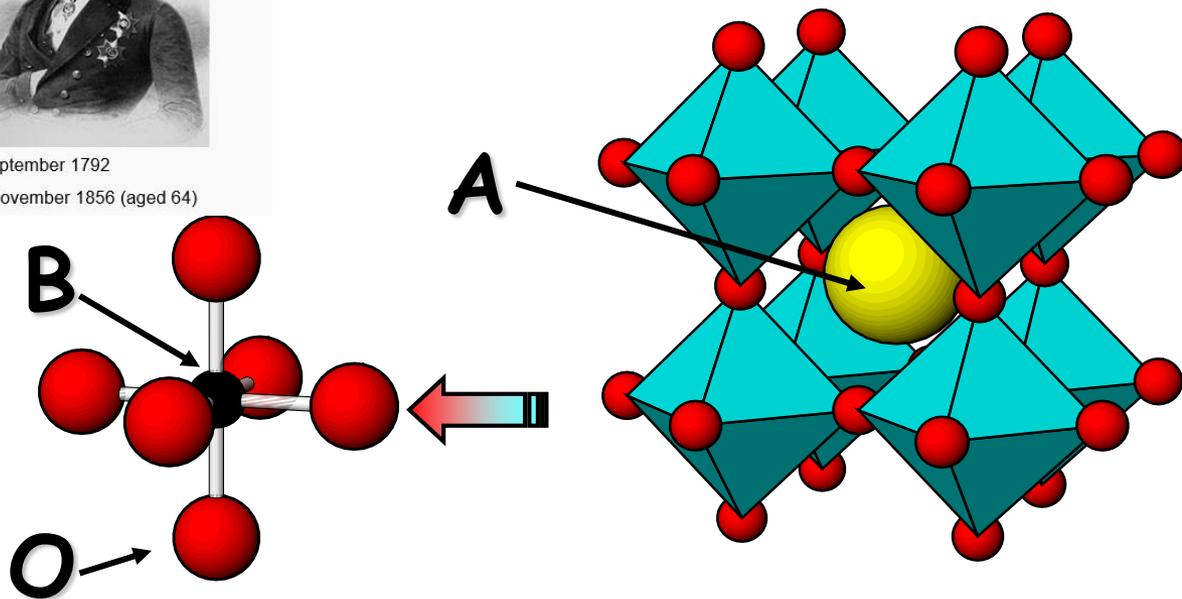
Lev Perovski



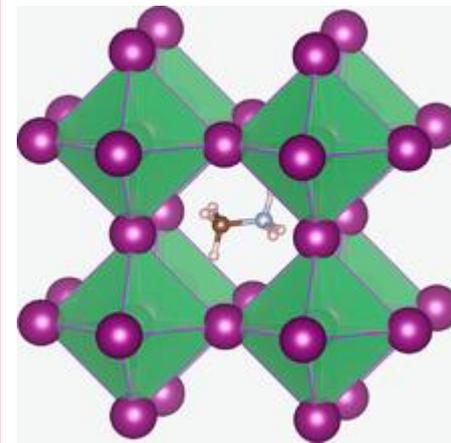
Born 9 September 1792

Died 21 November 1856 (aged 64)

钙钛矿 (Perovskite, CaTiO_3)

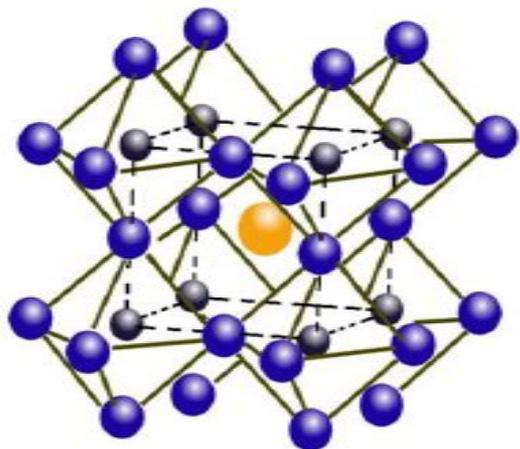


钙钛矿太阳能电池

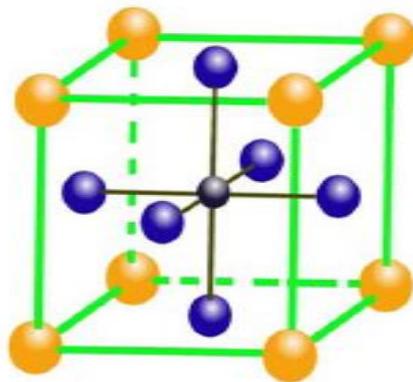


$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$

ABO_3



(a) oxygen octahedron

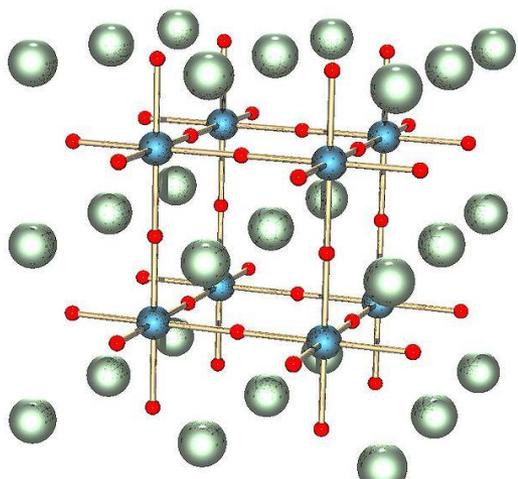


(b) unit-cell

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \cdot t$$

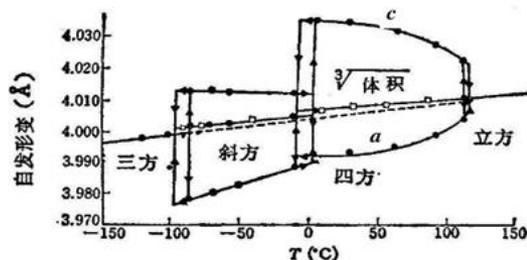
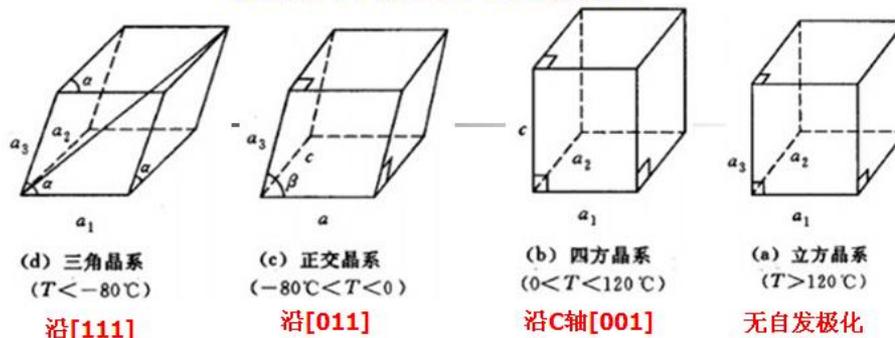
R_A 、 R_B 、 R_O 分别代表A、B、O的离子半径， t 称为容忍因子 (Tolerance Factor)。 $t=1$ 时为理想的结构，此时A、B、O离子相互接触。理想结构只有在 t 接近1或高温情况下出现

BaTiO₃: ferroelectric ceramic material

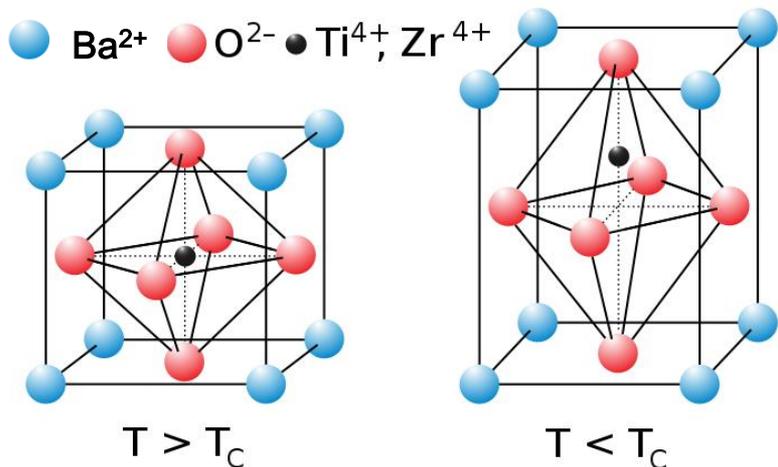


Structure of cubic BaTiO₃. The red spheres are oxide centres, blue are Ti⁴⁺ cations, and the green spheres are Ba²⁺.

钛酸钡不同温度下的晶胞结构

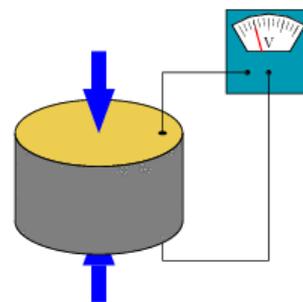


Piezoelectricity



应用:

超声发生器、置于铁轨下，可测量火车通过时压力、脉搏记录器、煤气炉打火等。



TiCl₄

共价化合物，固态为分子晶体，m.p. -24 °C， b.p. 136.5 °C，
R.T.无色、有刺激性气味液体，可溶于有机溶剂。

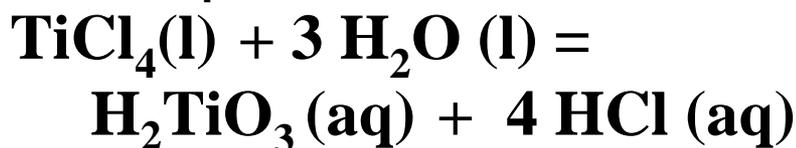
➤ Preparation:



➤ Properties:

◆ 极易水解 → 制烟雾弹。

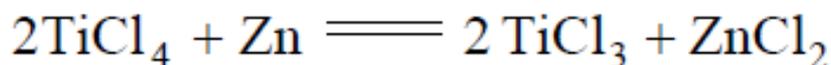
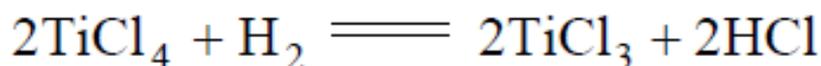
与SiCl₄(l)水解相似。



◆ 溶于浓盐酸:



◆ 与还原剂反应:



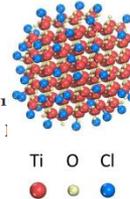
REPORT

Science **355**, 722–726 (2017)

SOLAR CELLS

Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation

Hairen Tan,¹ Ankit Jain,¹ Oleksandr Voznyy,¹ Xinzheng Lan,¹ F. Pelayo García de Arquer,¹ James Z. Fan,¹ Rafael Quintero-Bermudez,¹ Mingjian Yuan,¹ Bo Zhang,¹ Yicheng Zhao,¹ Fengjia Fan,¹ Peicheng Li,² Yongbiao Zhao,² Zheng-Hong Lu,² Zhenyu Yang,¹ Sjoerd Hoogland,¹ Edward H. Sargent^{1*}

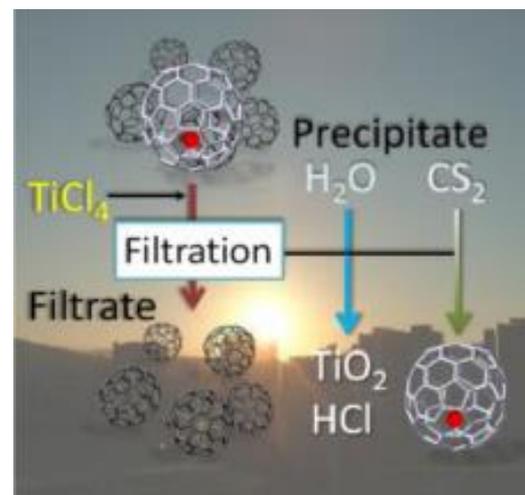


[dx.doi.org/10.1021/ja3030627](https://doi.org/10.1021/ja3030627) | *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9762–9767

J|A|C|S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Article
pubs.acs.org/JACS

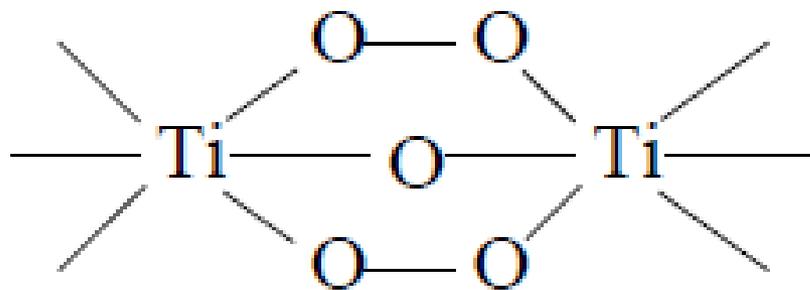
Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with TiCl₄ Lewis Acid



Ti(IV)配位化合物

- Ti(IV)在水中的形式为 $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ，简写为 TiO^{2+} ；
- 在 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体中不存在简单的 TiO^{2+} ，是以 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ 长链存在，可以用 $(\text{TiO})_n^{2n+}$ 表示；
- 在Ti(IV)中加入 H_2O_2 ， $\text{pH} < 1$ 时，为 $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 单核配离子，呈红色； $\text{pH} = 1 \sim 3$ 时，为 $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$ ，为双核配离子，呈橙黄色
($[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)

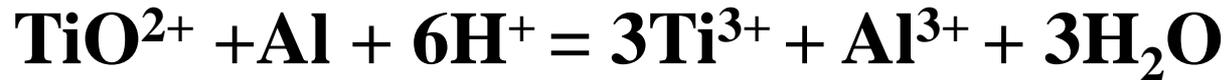
这些配离子之所以有颜色是由于过氧根离子变形性较强，发生过氧根离子向钛离子上的电荷跃迁（charge transfer）



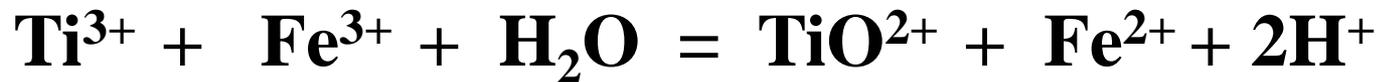
※ 钛(IV)含量的定量测定

(1) H_2SO_4 - HCl 溶解试样

(2) 放入Al片

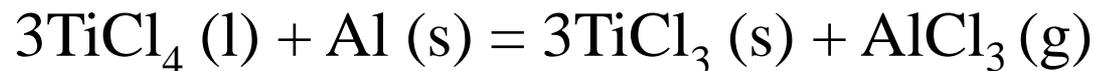
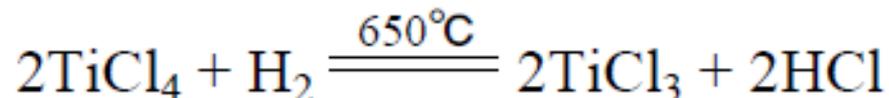
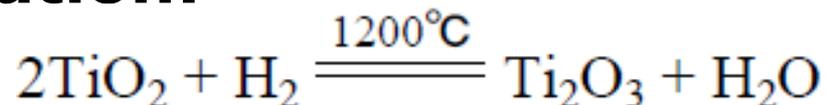


(3) 用标准的 FeCl_3 溶液滴定 (NH_4SCN 做指示剂)



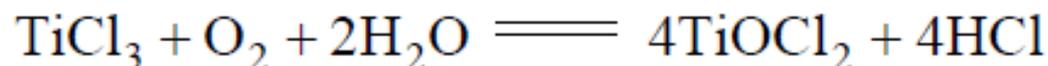
2. [+3]O.S

➤ Preparation:

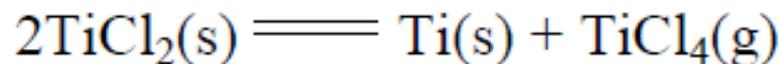
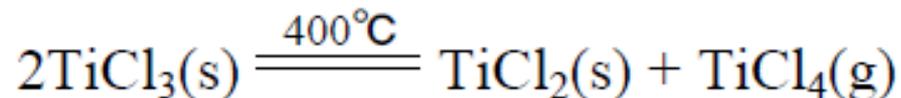


➤ Properties:

◆ 易被氧化:



◆ 歧化:



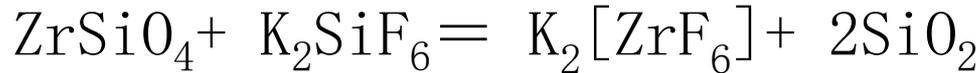
- ◆ 配位: 水溶液中Ti(III)以 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色) 形式存在, 加入乙醚并通HCl至饱和, 在乙醚层中得到 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (绿色)

3. Zr, Hf的化合物

- La系收缩，导致Zr、Hf二者性质相近
- 过渡金属从上到下趋于高价稳定，与主族相反；它们只有+4价态。
- MO_2 , MX_4 ：水解性，配位性



ZrF_4 ：具有高折射率的无色单斜晶体



锆英砂烧结、1%盐酸浸泡出，结晶

※ $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ 可溶性，热水中溶解度较大。

$(\text{NH}_4)_2[\text{ZrF}_6]$ 类似，但稍加热可得 ZrF_4 ：



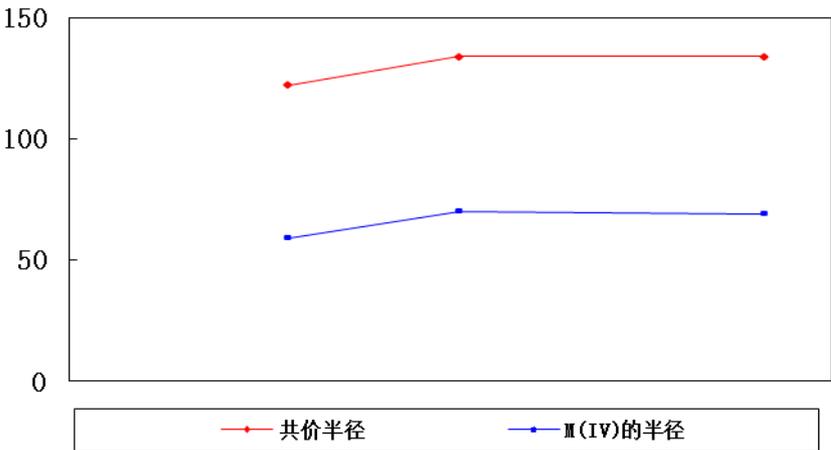
※ 可用盐酸-MIBK（甲基异丁基酮）系统和 HNO_3 -TBP(磷酸三丁酯)系统的溶剂萃取分离方法。利用高压下(高于20大气压) HfCl_4 和 ZrCl_4 熔体蒸气压的差异而进行多级分馏

§ 18.2 钒分族 (The vanadium subgroup)

包括: **V**anadium **Ni**obium **Ta**ntalum **Du**bnium

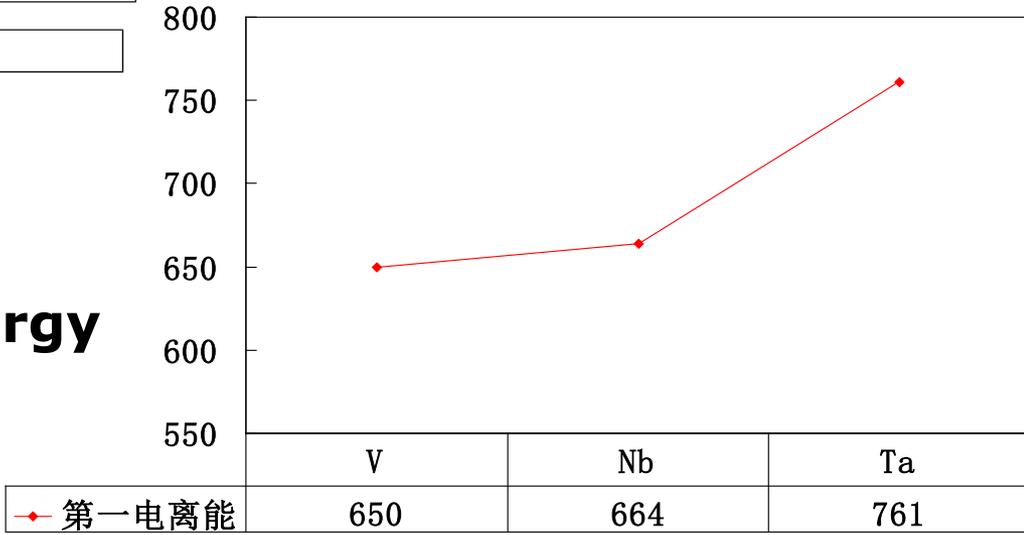
一、General properties

1. Radius



※ 由于镧系收缩, **Nb**和**Ta**半径相近

2. First ionization energy



5B

23

V

[Ar]4s²3d³

vanadium

50.94

41

Nb

[Kr]5s¹4d⁴

niobium

92.91

73

Ta

[Xe]6s²4f¹⁴5d³

tantalum

180.9

105

Db

[Rn]7s²5f¹⁴6d³

dubnium

(260)

$(n-1)d^3 ns^2$

3. Oxidation number and coordination number

	V	Nb	Ta
O.S.	+2; +3; +4; +5	<u>+5</u>	<u>+5</u>
C.N.	4, 6	7, 8	7, 8

4. Occurrence in nature:

V	Nb	Ta
0.015%	$2.4 \times 10^{-3}\%$	$2.0 \times 10^{-4}\%$

- 在自然界中较稀疏，总是与其他金属混合在一起。
- 钒铅矿(vanadinite): $Pb_5(VO_4)_3Cl$; Nb、Ta半径相近，有如孪生姐妹，共生矿：铌(钽)铁矿 $Fe[(Nb,Ta)O_2]_2$ 等。若矿物中Ta占优势，称为钽铁矿(tantalite): $Fe(TaO_3)_2$ ，若矿物中Nb占优势，称为铌铁矿(columbite): $Fe(NbO_3)_2$;
- V主要用于合金。它渗入钢成**钒钢**。钒钢与普通钢相比有结构紧密，韧性、弹性与机械强度高的特点。钒钢穿甲弹，能射穿40cm厚的钢板。大量应用于制造汽车、飞机的发动机轴、弹簧及汽缸等。
- Nb、Ta同样在合金中有改善金属的重要性能，有**钢的“维生素”**之称。加入少量，就可以增加延展性、抗磨性、耐冲击性等。同时也能改变化学性能。如：Al在OH⁻可溶，只需加0.05%Nb，就不再和碱反应。许多合金在低温下，会变得象玻璃一样脆，但加入0.7%的Nb，在-80°C下，仍保持原来强度。
- Nb、Ta在电子行业有特殊的功能：电解电容中的重要材料（有它容量可增大5倍）。电子管栅极材料（用它亦可吸收气体，形成真空）。
- **Ta是所有金属中最耐酸蚀的**。能抵抗除HF酸外的所有无机酸，包括王水，即使加热也相当稳定。HF腐蚀也较缓慢。

二、The simple substance

➤ Physical properties:

熔沸点高，有较大的熔化热和气化热，这说明钒族元素有较强的金属键；纯金属的延展性好，但含O、H和C等杂质，金属弹性减弱，硬度增大，可塑性变差。



+5 +4 +3 +2

vanadium 美丽的颜色（希腊语）

离子色彩丰富： V^{2+} 紫、 V^{3+} 绿、 VO^{2+} 兰、
 VO_2^+ 、 VO_3^- 黄

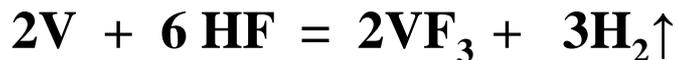
酸根极易聚合： $V_2O_7^{4-}$ 、 $V_3O_9^{3-}$ 、 $V_{10}O_{28}^{6-}$

pH下降，聚合度增加，颜色从
无色→黄色→深红，酸度足够大时为

VO_2^+ (二氧基钒阳离子)

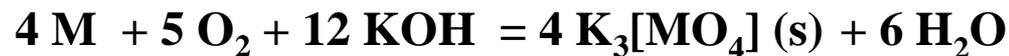
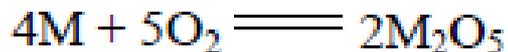
➤ Chemical properties:

- ◆ R.T.“钝化”：V，特别是Nb、Ta化学活性低，与强碱、HCl、稀H₂SO₄、空气、海水均不反应。但V溶于HF(aq)、HNO₃、浓H₂SO₄和“王水”。



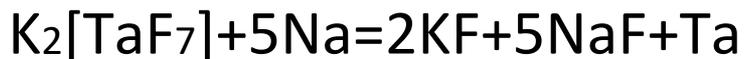
※ 与其电极电位相矛盾：

- ◆ 加热时，V显强还原性（似Ti）：

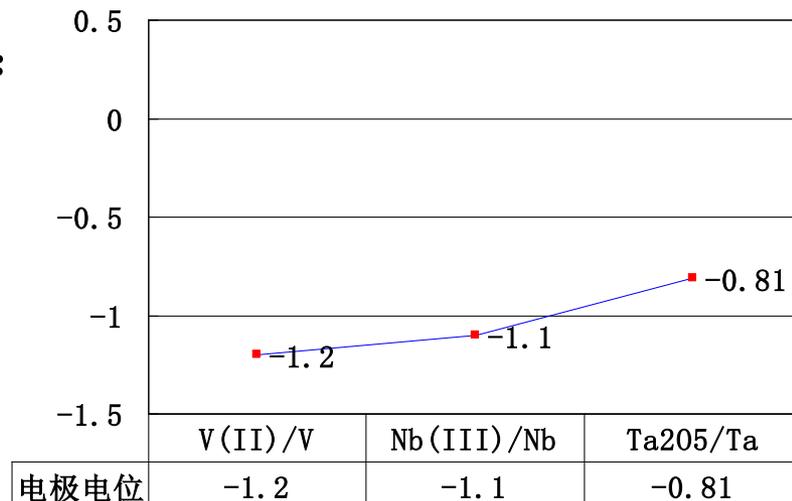


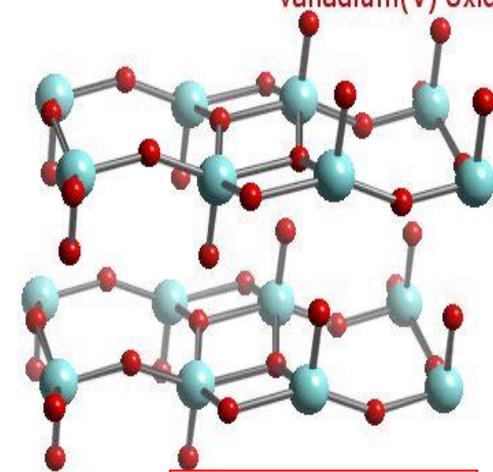
➤ Preparation:

天然矿物转变成E₂O₅或卤化物的配合物，然后用金属热还原：



电解法制金属Ta: Ta₂O₅ ~ K₂[TaF₇] 熔体





三、Their compounds

1. [+5] O.S.

(1) V_2O_5 : 橙黄色或砖红色固体，
无臭，无味，有毒

a. 制备:

(1) 工业制法: 用氯化焙烧法处理钒铅矿。



※ 用水浸出偏钒酸钠，将溶液酸化，得到红棕色水合五氧化二钒沉淀析出。煅烧，得到工业级五氧化二钒。

(2) 金属在空气中加热 $4V + 5O_2 = 2V_2O_5$

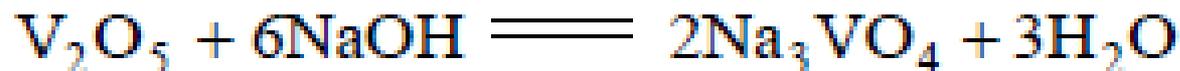
(3) 偏钒酸铵热分解法 $2NH_4VO_3 \xrightarrow{\Delta} V_2O_5 + 2NH_3 \uparrow + H_2O$

(4) 三氯化钒的水解 $2VOCl_3 + 3H_2O = V_2O_5 + 6HCl$

b. 性质（两性）：

1. V_2O_5 微溶于水，形成淡黄色酸性溶液；

2. 与碱反应：



3. 在 $pH < 1$ 的酸性溶液：



4. 有强氧化性：

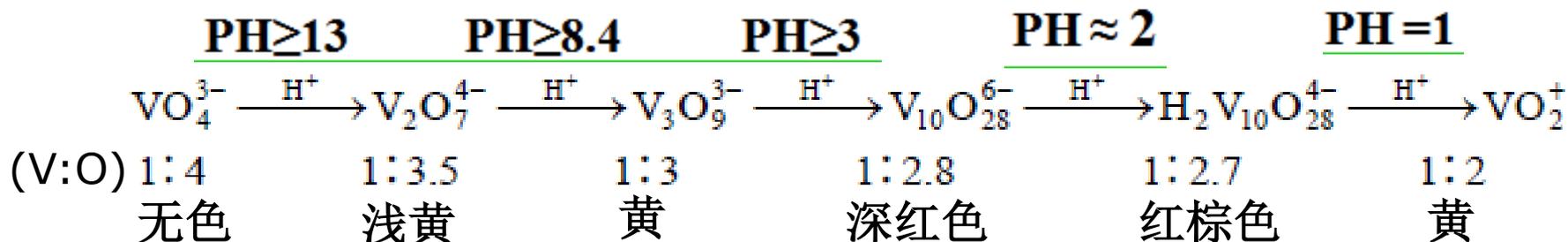


(2). 钒酸盐和多钒酸盐 【重要知识点】

a. V(V)的存在方式:

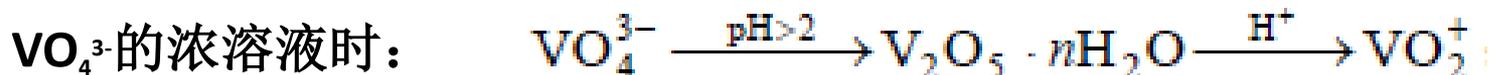


b. 加酸时正钒酸盐的聚合:



(1) pH降低, 颜色: 浅黄色 → 深红色 (聚合度增大) → 黄色 VO_2^+

(2) 聚合度还取决于初始浓度:



钒的总浓度 $< 10^{-4}\text{M}$ 时, 由于浓度太低, 不能形成多钒酸盐, 只存在单体:

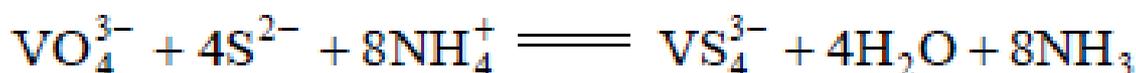


c. VO_4^{3-} 离子中的 O^{2-} 可以被其它阴离子（如 O_2^{2-} 、 S^{2-} ）等所取代

(i) 被 O_2^{2-} 所取代 若溶液为弱碱性、中性或弱酸性时，生成 $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ （黄色）；若溶液为强酸性时，生成 $\text{V}(\text{O}_2)^{3+}$ （红棕色）

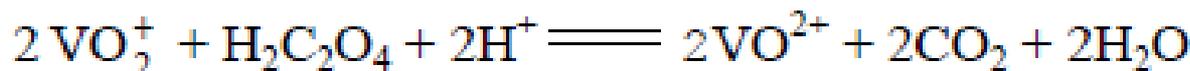
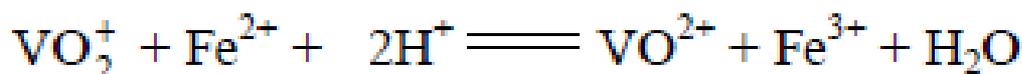


(ii) 被 S^{2-} 取代



➤ 氧化还原法测定V

在酸性条件下， $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}} = +1.0\text{V}$ ，所以 VO_2^+ 是中强氧化剂，可氧化 Fe^{2+} 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等。



钒钢——坚硬，韧性好，抗腐蚀性好

钒含量的测定

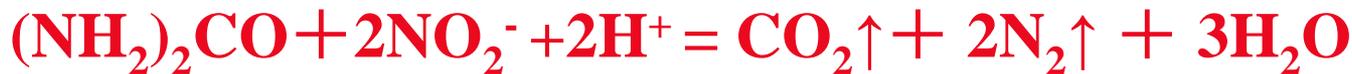
(1) 试样用硫、磷混合酸分解，钒以四价形式存在：



(2) KMnO_4 将其氧化为五价：



(3) 过量的 KMnO_4 用 NaNO_2 除去，过量的 NaNO_2 用尿素除去：

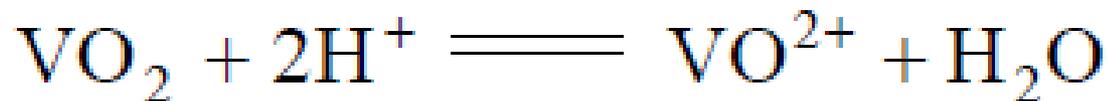


2. [+4]O.S (VO₂, VCl₄)

- VO₂不溶于水，
但溶于碱：

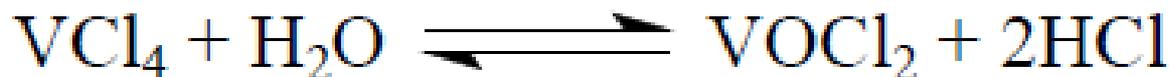


溶于酸：



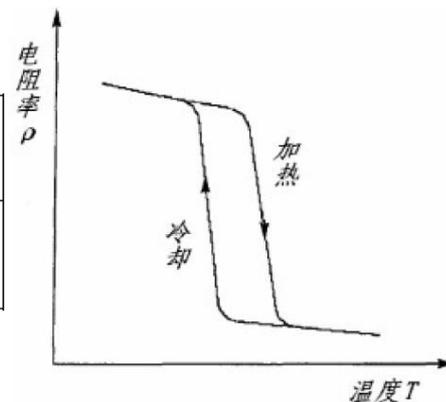
※ 因为**V—O**接近于双键，所以**VO²⁺**非常稳定。

- VCl₄易水解：



VO₂: Phase-change material; Thermoelectric Effect

钒氧化物	VO	V ₂ O ₃	VO ₂	V ₃ O ₅	V ₂ O ₅
相变温度 (K)	110	155	340	420	531



J|A|C|S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

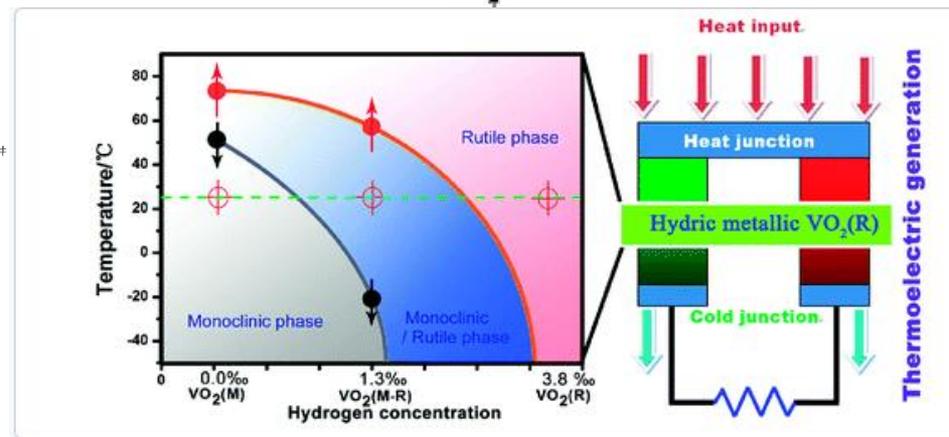
COMMUNICATION

pubs.acs.org/JACS

Hydrogen-Incorporation Stabilization of Metallic VO₂(R) Phase to Room Temperature, Displaying Promising Low-Temperature Thermoelectric Effect

Changzheng Wu,[†] Feng Feng,[†] Jun Feng,[†] Jun Dai,[†] Lele Peng,[†] Jiyin Zhao,[†] Jinlong Yang,[†] Cheng Si,[†] Ziyu Wu,[‡] and Yi Xie^{*,†}

[†]Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale and [‡]National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science & Technology of China, Hefei, Anhui 230026, P.R. China

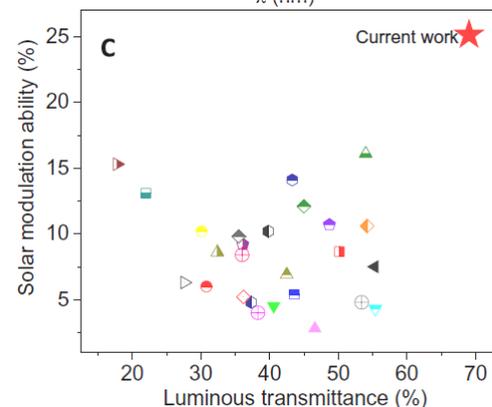


SCIENCE ADVANCES | RESEARCH ARTICLE

APPLIED PHYSICS

Gate-controlled VO₂ phase transition for high-performance smart windows

Shi Chen^{1*}, Zhaowu Wang^{2,3*}, Hui Ren¹, Yuliang Chen¹, Wensheng Yan¹, Chengming Wang², Bowen Li¹, Jun Jiang^{2†}, Chongwen Zou^{1†}



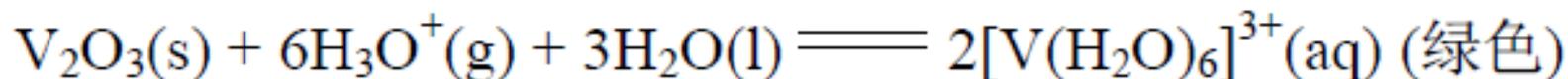
3. [+2], [+3]O.S.

(1) VO:



VO溶于酸得 **$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$** (紫色)

(2) V₂O₃:



(3) VCl₃:

歧化: **$2\text{VCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{VCl}_2(\text{s}) + \text{VCl}_4(\text{g})$**

与碱性盐反应: **$3\text{KCl} + 2\text{VCl}_3 = \text{K}_3[\text{V}_2\text{Cl}_9]$**

Nb, Ta

➤ 性质相似的一对：

+5价稳定， Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 ：相对稳定得多，而且难于还原。

可以认为它们是两性的，但更显著的特点是其惰性。

➤ 水合物即为相应酸，多以多酸盐存在，

如： $\text{M}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

➤ NbCl_5 、 TaCl_5

易形成 $\text{M}_2[\text{NbF}_7]$ 、 $\text{M}_2[\text{TaF}_7]$ ：

※ 利用 K_2NbF_7 和 K_2TaF_7 在 HF 溶液中的溶解度不同分离
Nb和Ta。

本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 18. 过渡元素(I)
(P79)

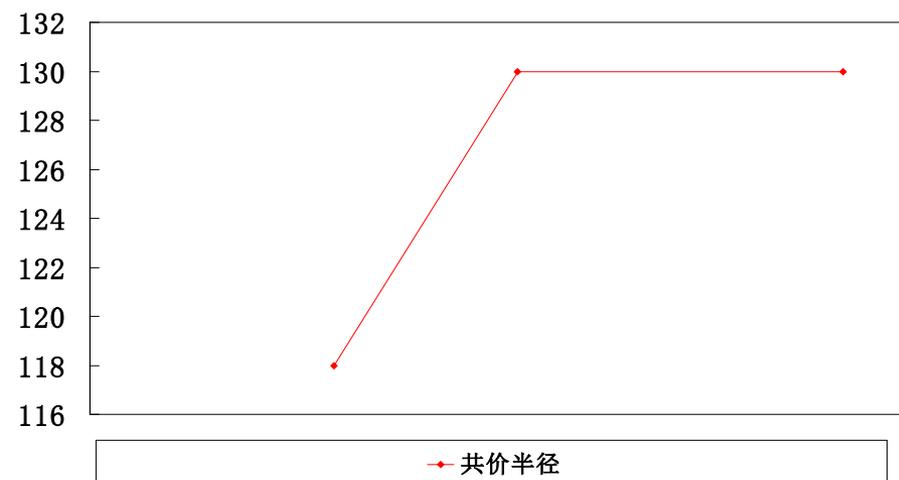
10、11、12、14、16

§ 18.3 铬分族 (The chromium subgroup)

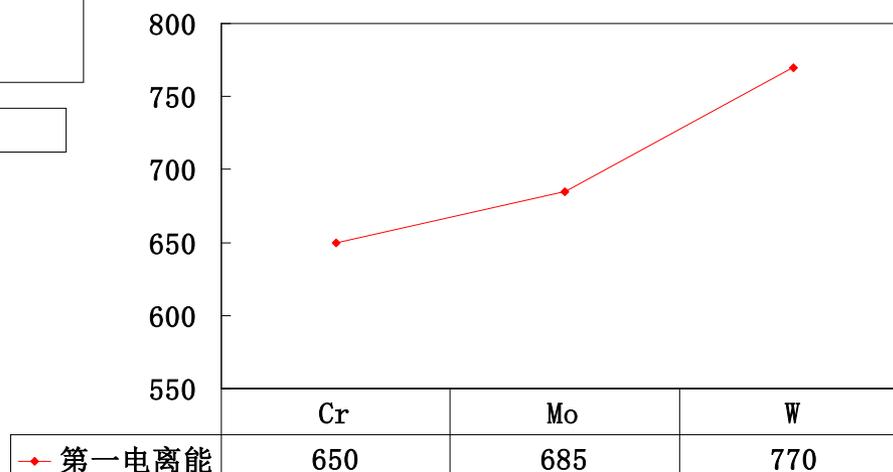
包括: **Chromium** **Molybdenum** **Tungsten** **Seaborgium**

一、General properties

1. Radius



2. First ionization energy



6B
24 Cr [Ar]4s ¹ 3d ⁵ chromium 52.00
42 Mo [Kr]5s ¹ 4d ⁵ molybdenum 95.94
74 W [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴ tungsten 183.9
106 Sg [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴ seaborgium (263)

3. Oxidation number

Cr	Mo	W
0+1+2+3	+4+5	+4+5
+4+5+6	+6	+6

Cr 还有负氧化态:
Cr(NO)₄ (-4)
Cr(NO)₂(CO)₃ (-2)

4. Occurrence in nature:

Cr	Mo	W
1.0 × 10⁻²%	1.5 × 10⁻⁴%	1.55 × 10⁻⁴%

在地壳中丰度较低的钼和钨，在我国的蕴藏量却极为丰富。

➤ **用途:** 主要在于制高强度、耐高温的合金。特别在火箭，导弹宇宙航行等方面离不开钨合金。在国防工业上，枪炮筒、装甲板、坦克和其他武器装备需大量的Mo、W合金。就拿Mo来说，二十世纪初，Mo年产量只有几吨。在第一次世界大战期间增加了50倍；后来急剧下降，到1925年又回升。二战期间的1943年，产量又创新高，约3万吨。有人把它称为“战争金属”。

➤ **性质之最:** Cr是金属中硬度最大的；W是金属中熔点最高的。
 这些性质与其电子结构有很大关系，即：原子间结合力大⇒金属键强（能够提供最多的未成对电子，参与成键）。

➤ 铬铁矿 **Fe(CrO₂)₂**; 辉钼矿 **MoS₂**; 黑钨矿 **(Fe,Mn)WO₄**
 白钨矿 **CaWO₄**

辉钼矿 MoS₂



(Fe, Mn)WO₄
黑钨矿



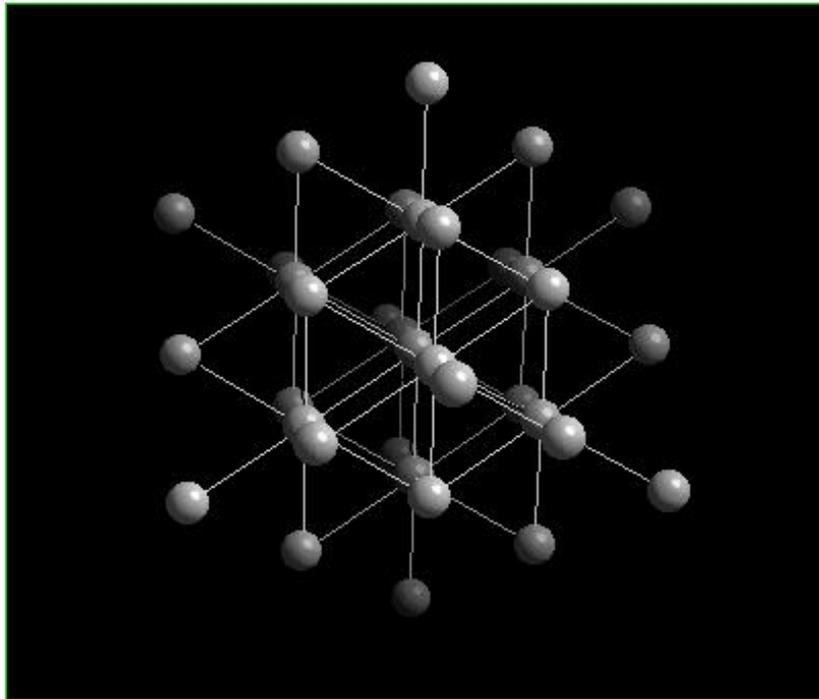
CaWO₄
白钨矿



二、The simple substance

1. Physical properties:

bcc结构（body-centered cubic），熔点和原子化能从Cr-----W升高，金属中含杂质会影响其物理性质，如纯铬有可塑性，**商用铬是最硬的金属之一。**



2. Chemical properties:

Cr

从电极电位来看: $\varphi_{\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}}^{\ominus} = -0.91\text{V}$, $\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^{\ominus} = -0.74\text{V}$,

Cr 的还原性强: $\text{Cr} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$ $\text{Cr}^{2+} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Cr}^{3+}$

而: $\varphi_{\text{Mo}^{+3}/\text{Mo}}^{\ominus} = -0.2\text{V}$, $\varphi_{\text{W}^{3+}/\text{W}}^{\ominus} = -0.11\text{V}$ Mo、W 还原性弱。

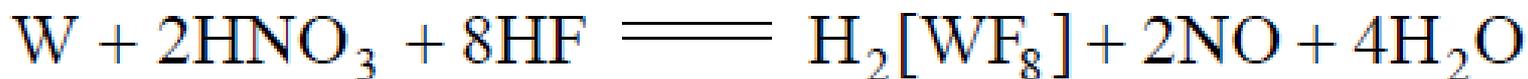
R.T. Cr、Al、Fe与酸、碱的作用情况

金属	HCl	浓H ₂ SO ₄ (稀H ₂ SO ₄)	稀HNO ₃	浓HNO ₃	王水	苛性碱
Cr	Cr ²⁺ ↳ Cr ³⁺	反应	钝化	钝化	钝化	$\xrightarrow{\text{熔融, O}_2}$ Na ₂ CrO ₄
Al	Al ³⁺	钝化	钝化	钝化	反应	$\rightarrow \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}_2 \uparrow$
Fe	Fe ²⁺	钝化	反应	钝化	反应	$\xrightarrow[\text{KOH}]{\Delta}$ Fe(OH) ₄ ⁻ + H ₂ ↑

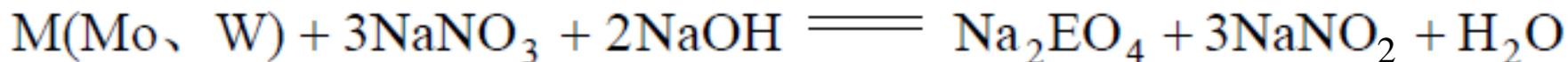
铬可形成保护膜, 但其硬度高。用于电镀, 含铬**12%**的钢称为“不锈钢”(原理就是钝化)。

Mo, W

- W溶于浓 H_3PO_4 ，形成磷钨酸， $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})]$ ；也溶于热的 HNO_3 — HF 的混合液：

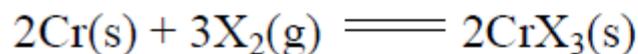
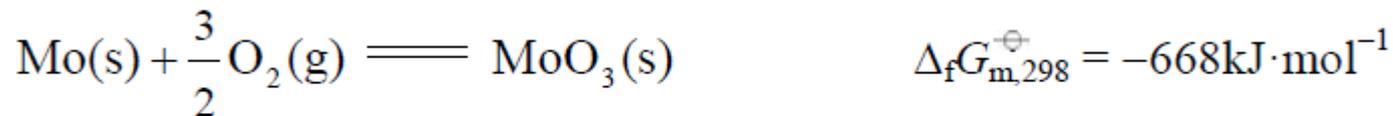


- Mo、W溶于含有氧化剂的碱中：

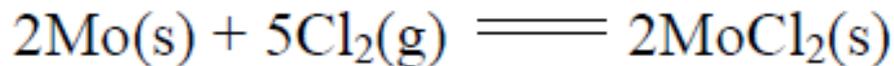


➤ Reactions with non-metals

在加热时，特别是粉末状态的Cr、Mo和W很容易与许多非金属反应：

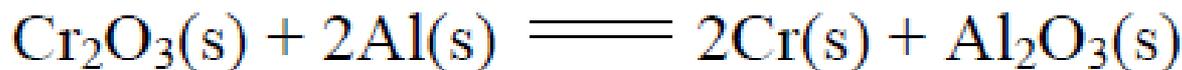


Mo粉在过量Cl₂中：

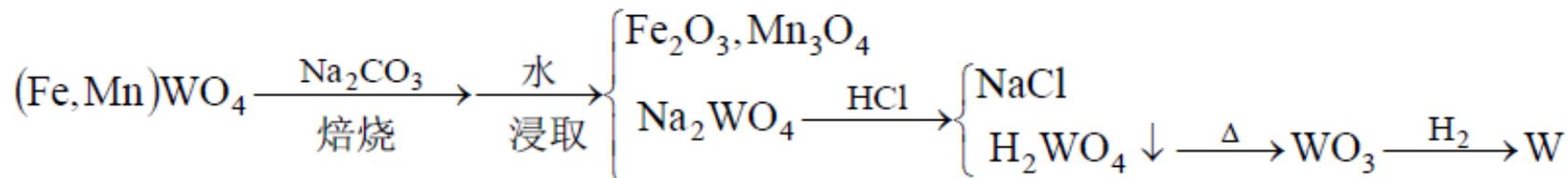


3. Preparation:

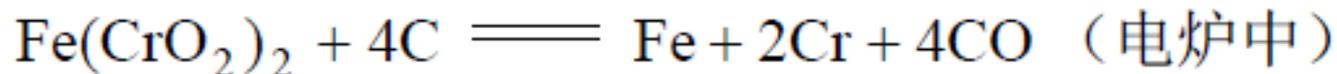
(1) Cr: aluminothermy (铝热剂) :



(2) Mo、W:



(3) 合金、铬钢:

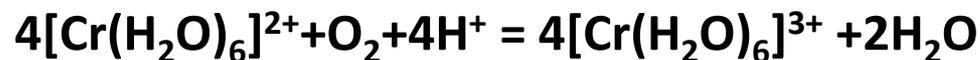


三、Their compounds

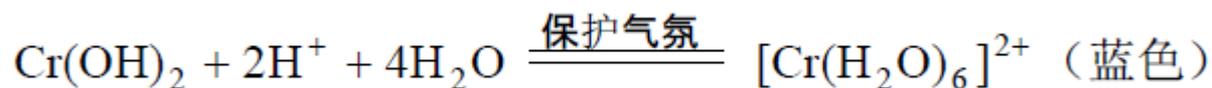
1. [+2]O.S

➤ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 是**高自旋**的，强还原剂

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^{\ominus} = -0.41\text{V}$$



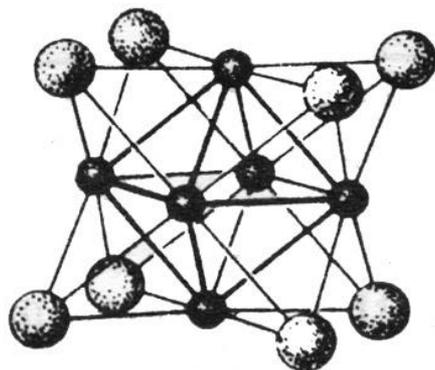
➤ $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 碱性，



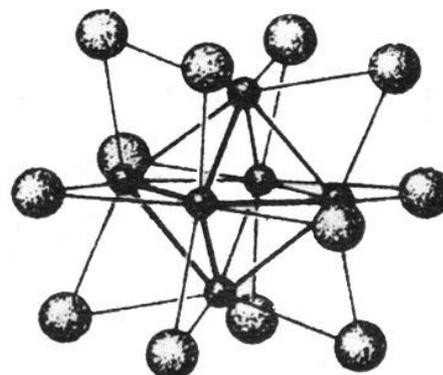
※ Cr^{2+} 可用新生态的氢还原 Cr^{3+} 而得到。

➤ Mo, W(II) 一般以簇状化合物的形式存在：

MoCl_2 以 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ 或 $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ 形式存在。



M_6X_8

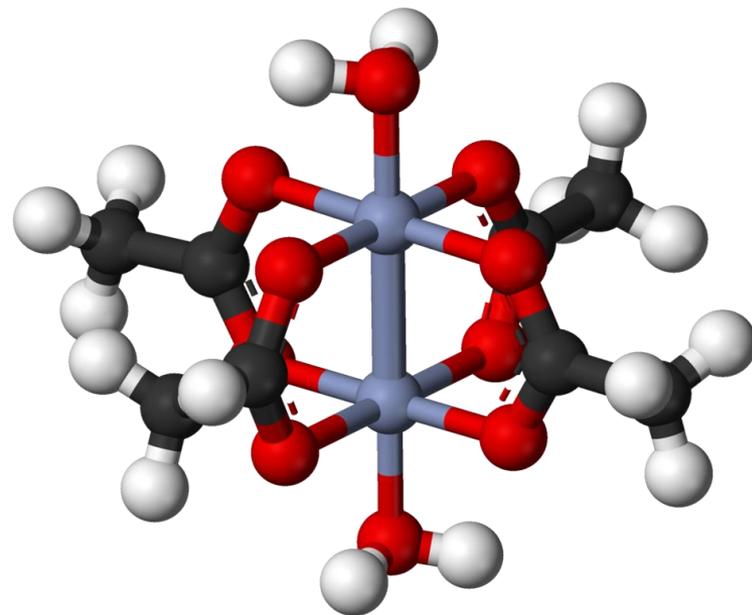


M_6X_{12}

水合乙酸铬(II)



The synthesis of $\text{Cr}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ has been traditionally used to **test the synthetic skills and patience of inorganic laboratory students** in universities because the accidental introduction of a small amount of air into the apparatus is readily indicated by the discoloration of the otherwise bright red product.



四重键 (Quadruple bond)

416

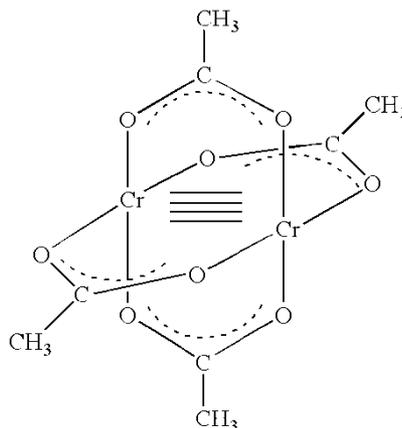
J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 416–417

After 155 Years, A Crystalline Chromium Carboxylate with a Supershort Cr–Cr Bond

F. Albert Cotton,^{*,†} Elizabeth A. Hillard,[†]
Carlos A. Murillo,^{*,†,‡} and Hong-Cai Zhou[†]

*The Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Department of Chemistry, P.O. Box 30012
Texas A&M University, College Station, Texas 77842-3012
Department of Chemistry, Universidad de Costa Rica
Ciudad Universitaria, Costa Rica
Received October 20, 1999*

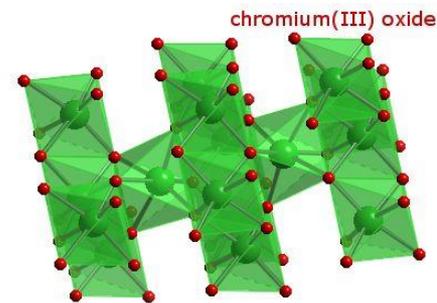
We are pleased to present a definitive development concerning a problem that has truly ancient roots. More than 155 years ago, Balicott reported the synthesis of "CrC₂H₃O₂" which we now



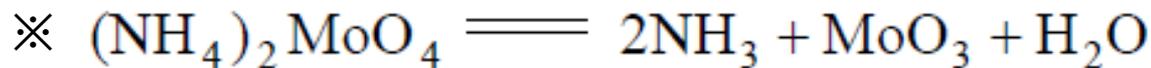
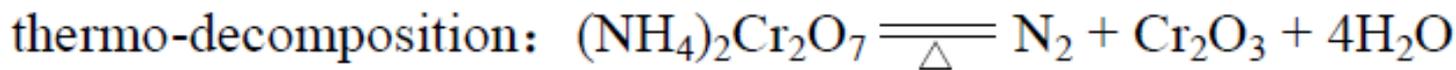
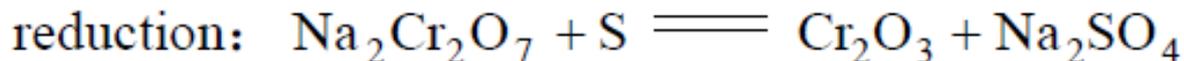
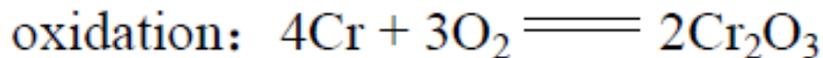
Formation of a delta bond by the overlap of two d orbitals

2. [+3]O.S

(1) Cr_2O_3 (铬绿) 及其水合物 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

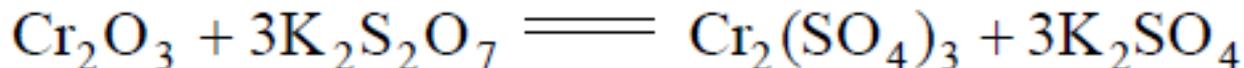


➤ Preparation



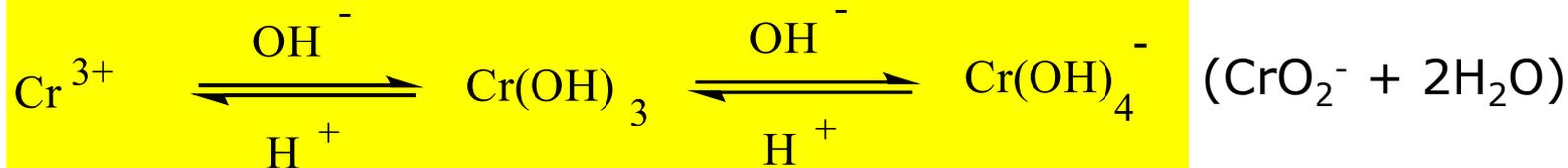
➤ Properties:

◆ Cr_2O_3 微溶于水，有两性，但灼烧过的 Cr_2O_3 既不溶于酸，也不溶于碱（可作为绿色颜料），可通过熔融的方法使其变成可溶性的盐。



(2) Cr(OH)₃

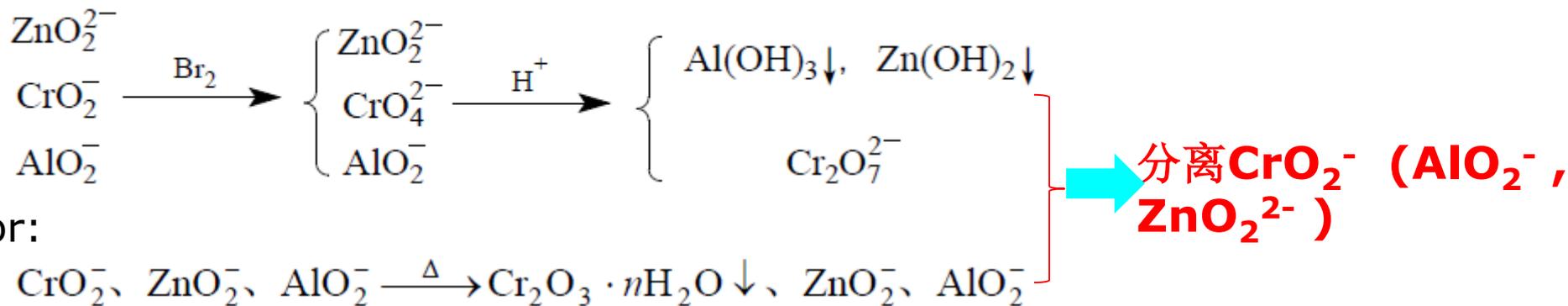
➤ 两性



蓝紫

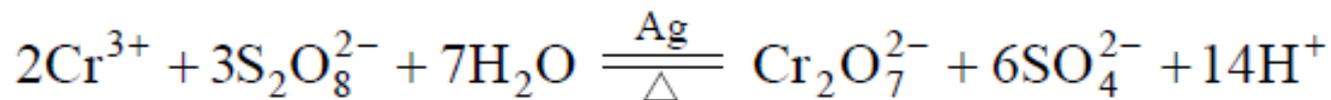
绿色

亮绿色



◆ 还原性:

$\varphi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-}^{\ominus} = -0.13\text{V}$, $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\ominus} = +1.33\text{V}$, 所以在碱性条件下, CrO_2^- 是强还原剂, 可被 H_2O_2 、 Na_2O_2 氧化成 CrO_4^{2-} ; 而在酸性条件下, Cr^{3+} 的还原性非常弱, 必须用强氧化剂才能把 Cr^{3+} 氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;



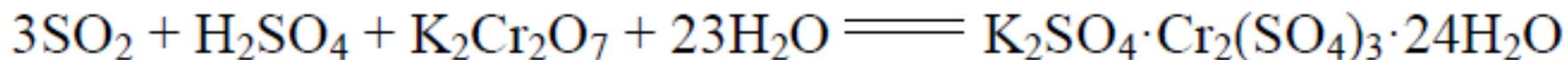
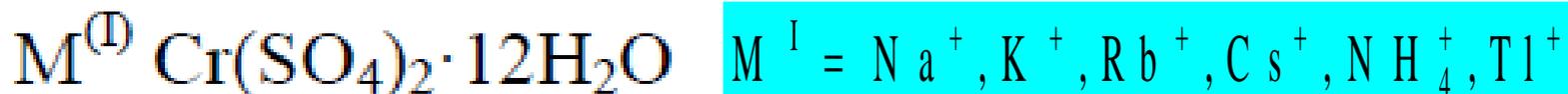
(3) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 和铬矾

➤ 硫酸铬溶于冷的浓硫酸中得到紫色 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 绿色

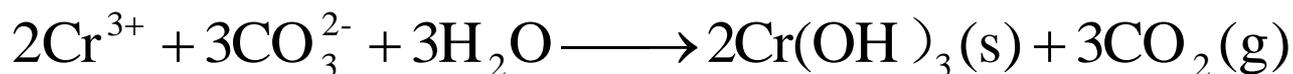
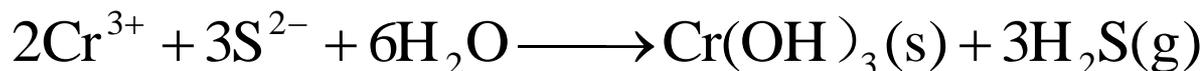
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 桃红色

➤ 形成矾:

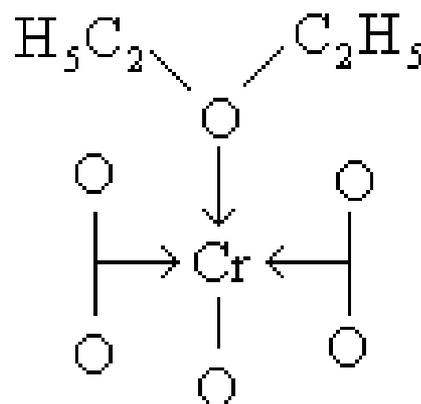
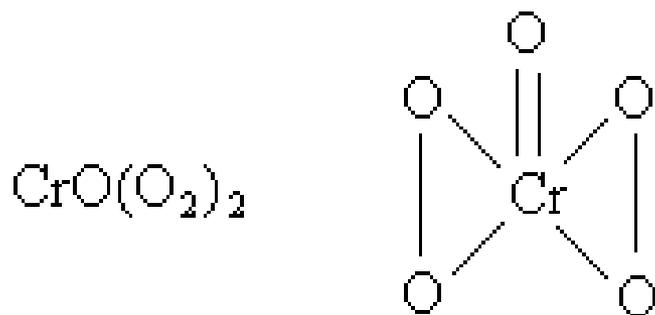
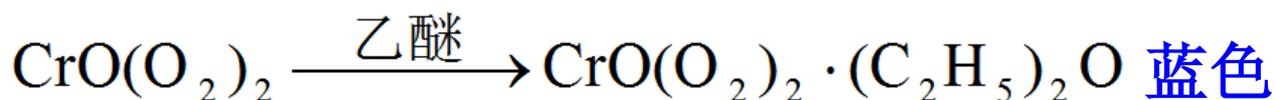
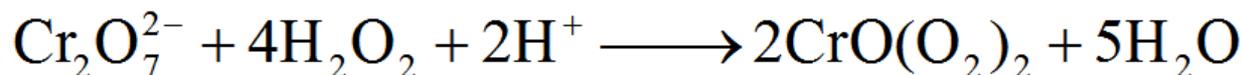
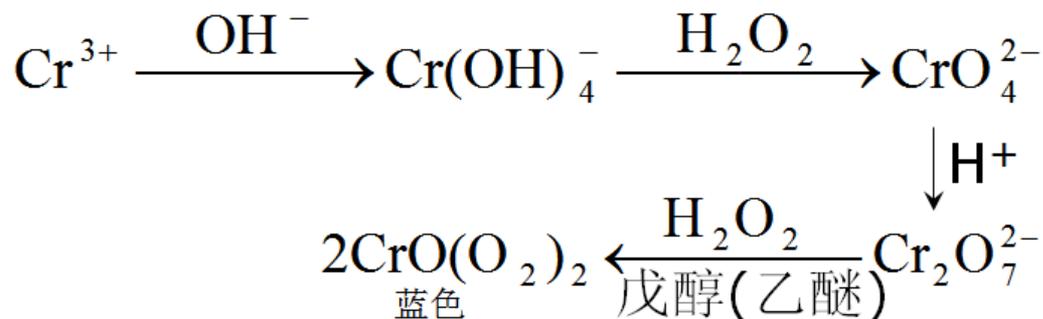


(4) Cr(III)的水解性:

Cr_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ 都不能用湿法制:



(6) Cr(III)的鉴定



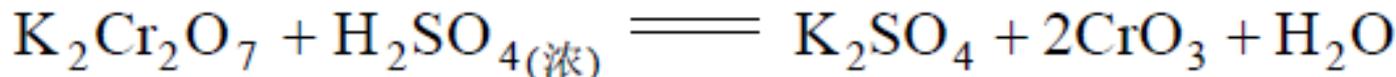
CrO₅ (过氧化铬)

实际是 过氧离子 O_2^{2-} 以 π 电子对与 $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ 形成配位键。
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 可占据 $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ 第4个配位位置，形成四面体。

3. [+6]O.S.

(1) CrO_3 (poisonous!)

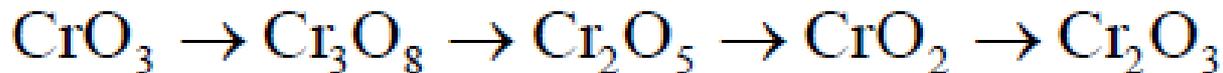
➤ Preparation:



※ 铬酸洗液的制备

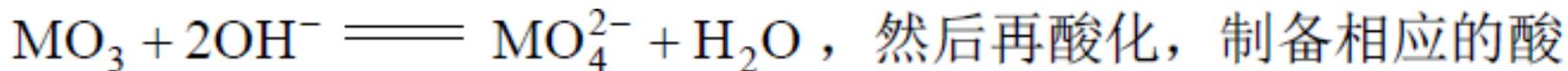
➤ Properties:

◆ CrO_3 的熔点是 167°C ，加热时不但汽化还分解：

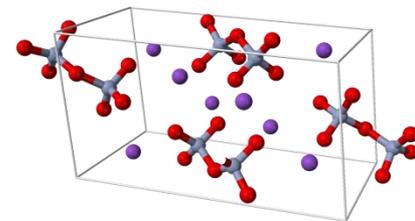


※ Note: WO_3 , MoO_3 稳定

◆ CrO_3 , WO_3 , MoO_3 都是酸酐，但 H_2WO_4 , H_2MoO_4 的溶解度小，不能直接与水反应制得，可以溶于碱

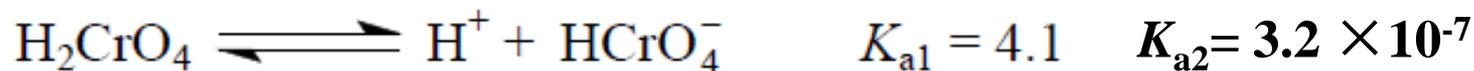


◆ CrO_3 有强氧化性，与许多有机物(如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 接触猛烈反应而着火。

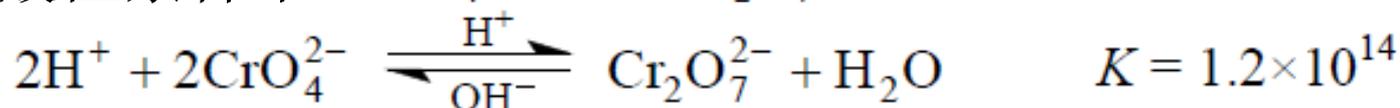


(2) H_2CrO_4 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 及多酸根

➤ 铬酸是强酸

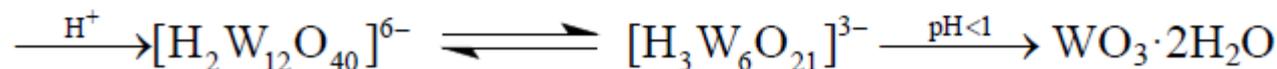
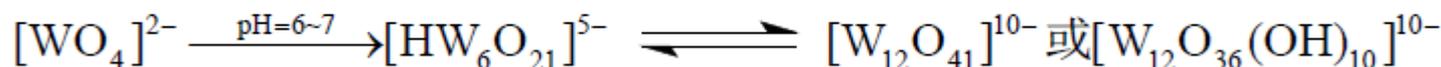
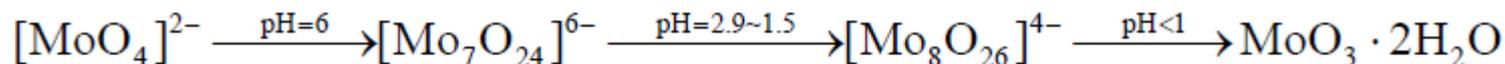


➤ 在酸性条件下： CrO_4^{2-} 转变成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



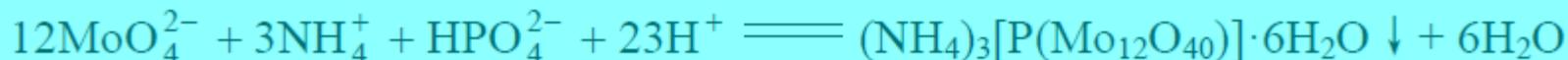
由于 CrO_4^{2-} 中 Cr-O 键较强，不能形成多酸根离子，而 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-}

可形成多酸根离子：



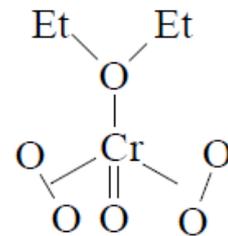
※ 检验 MoO_4^{2-} 离子的方法：

用硝酸酸化 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液，加热至 50°C ，加入 Na_2HPO_4 溶液，得到黄色沉淀：

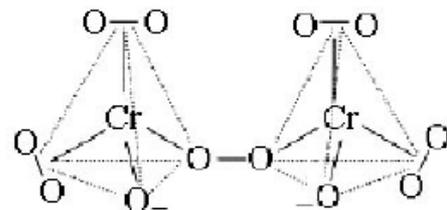


黄色 12-钼磷酸铵

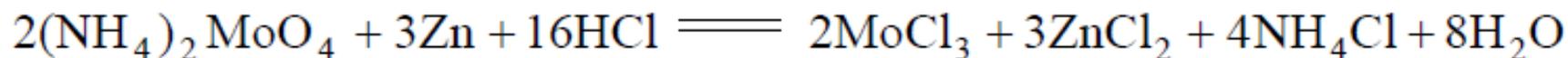
➤ 与 H_2O_2 反应，形成过氧基配合物



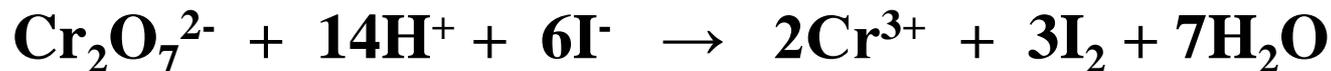
※ 若将30%的 H_2O_2 小心加入 0°C 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq})$ 中，生成蓝色的 $\text{K}_2[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]$



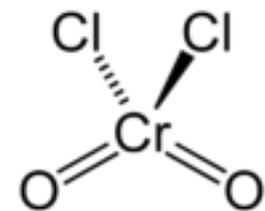
➤ MoO_4^{2-} 和 WO_4^{2-} 的氧化性弱，它们只能与强还原剂反应：



而 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 有强氧化性 ($\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = +1.33\text{V}$)



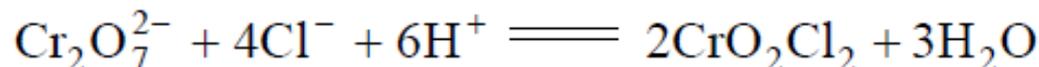
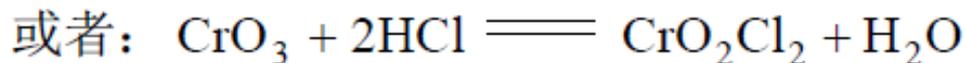
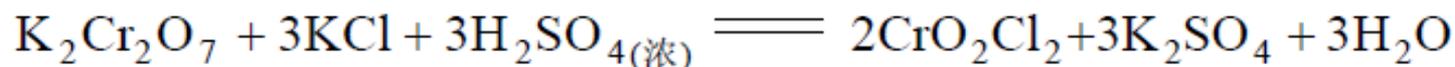
(4) CrO_2Cl_2 氯化铬酰



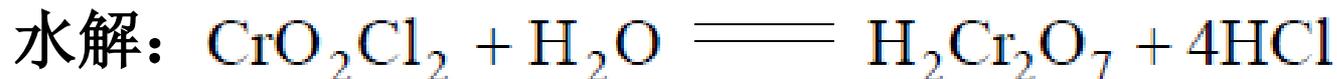
➤ 深红色液体，四面体共价分子，与 CCl_4 、 CS_2 互溶，外观似溴，**b.p. = 117°C.**

➤ 制备：

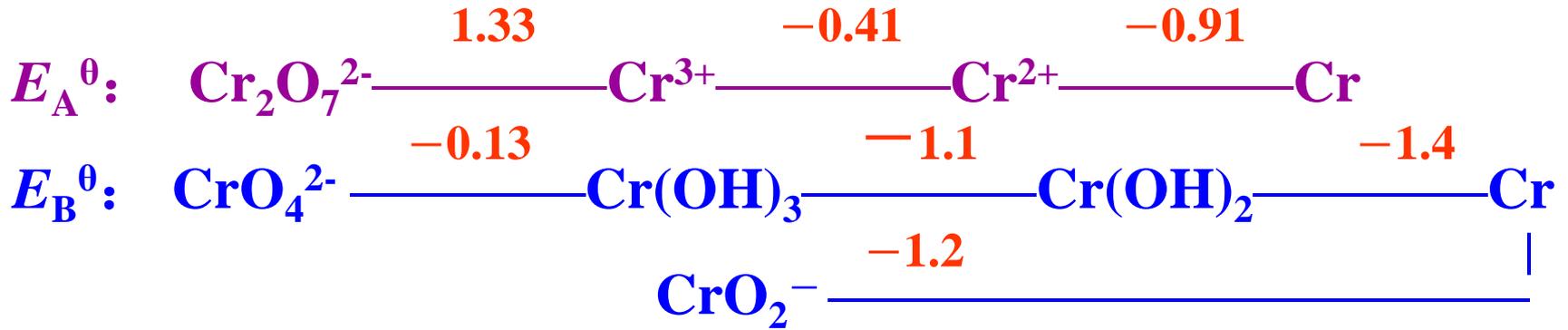
将 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 KCl 的细粉混合后置于蒸馏瓶中，慢慢滴入浓 H_2SO_4 ，并在沙浴上小心加热：



➤ 性质：



Cr元素各氧化态物质的氧化还原性



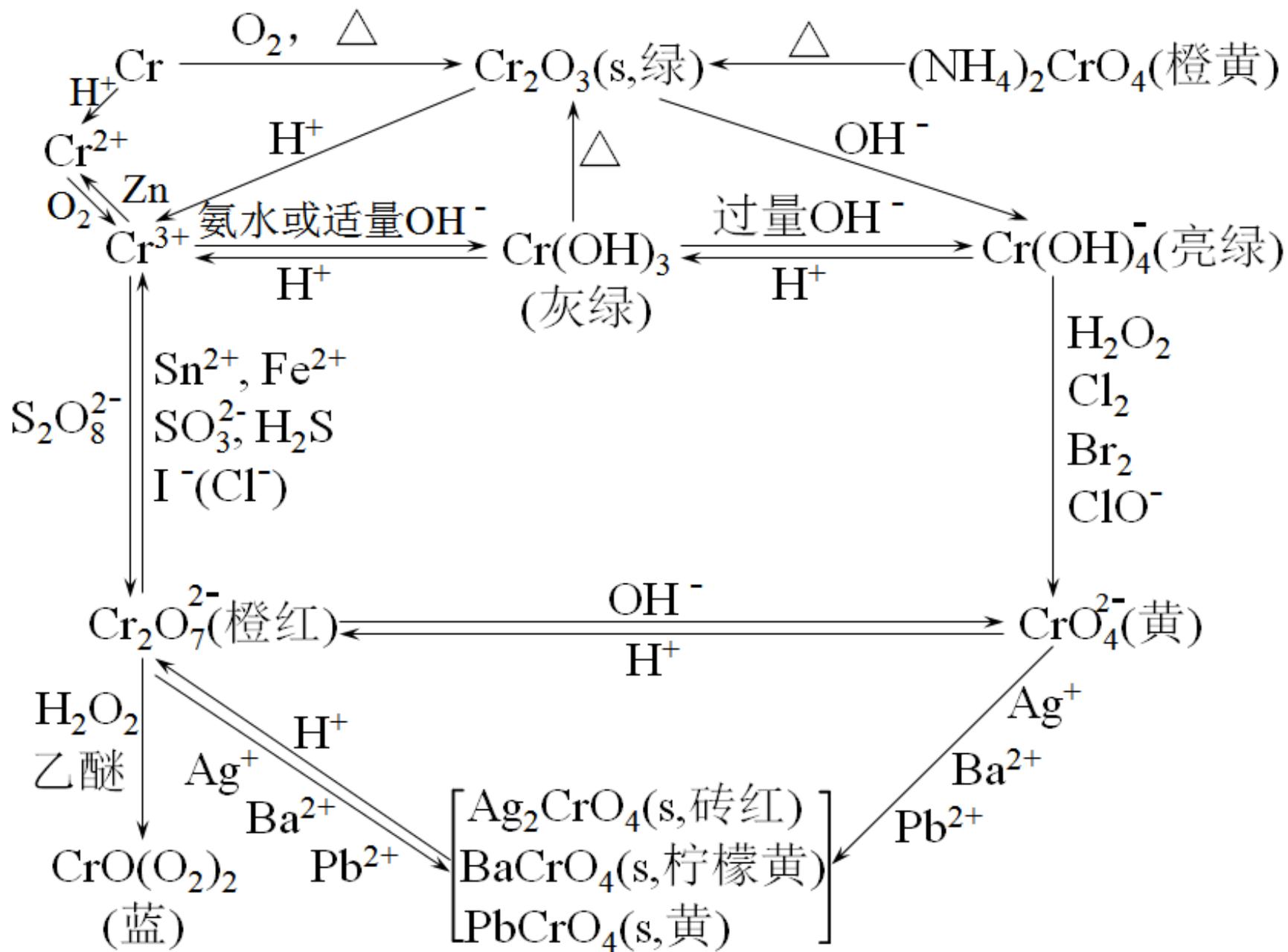
酸性介质 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化性强，
 碱性介质 Cr(OH)_2 、 Cr(OH)_3 还原性强。

Cr(II): Cr^{2+} 酸、碱介质均具有强还原性。
 $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ (酸性介质)
 $\text{Cr(OH)}_2 \rightarrow \text{Cr(OH)}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ (碱性介质)

Cr(III): Cr^{3+} (酸性介质) Cr^{3+} 在酸介质中最稳定
 CrO_2^- 、 $[\text{Cr(OH)}_4^-]$ (碱性介质)



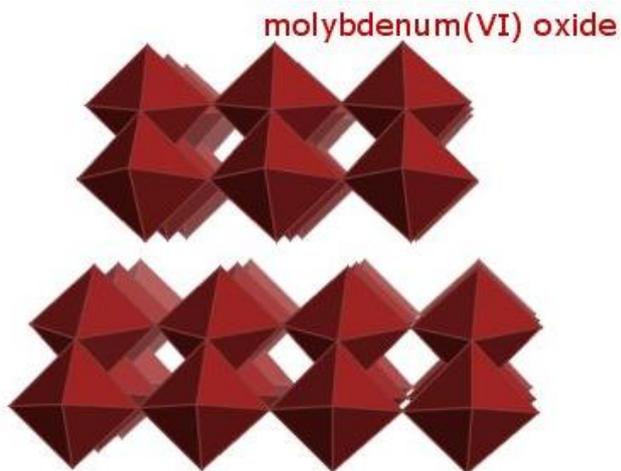
Cr(VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (酸性介质) 强氧化性。
 CrO_4^{2-} (碱性介质)



Mo和W的化合物

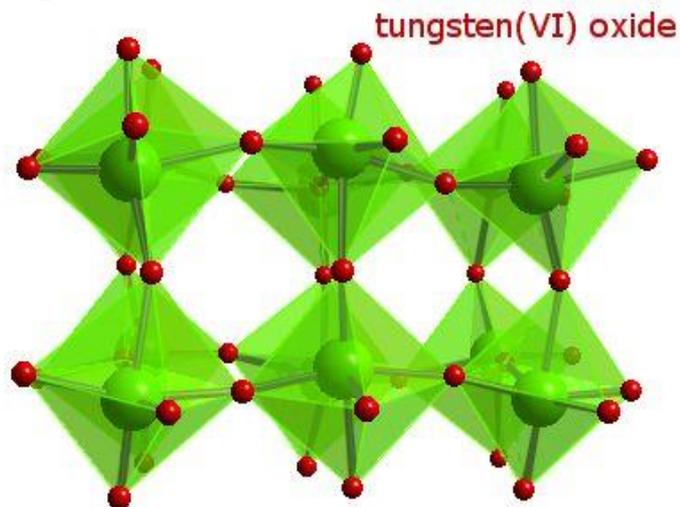
- Mo和W最重要的化合物是+6价化合物。主要有氧化物、酸、多酸及相应的盐。
- MoO_3 , WO_3 : 与 CrO_3 不同, 不溶于水且没有明显的氧化性。不与酸(氢氟酸除外)反应, 但可溶于氨水和强碱溶液, 生成相应的含氧酸盐。

MoO_3 :



- ◆ 由畸变的 MoO_6 八面体组成的层状结构。
- ◆ MoO_3 为白色固体, 受热时变为黄色, 熔点为 795°C 。

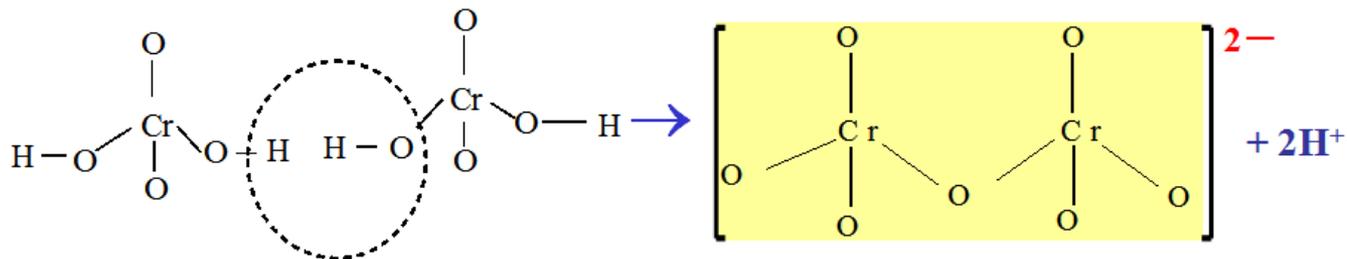
WO_3 :



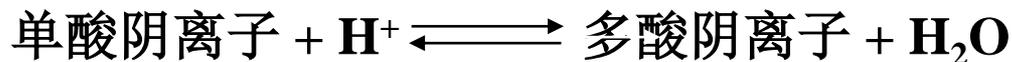
- ◆ 顶角连接的 WO_6 八面体的三维阵列
- ◆ WO_3 为柠檬黄色固体, 受热时变为橙黄, 冷却后又都恢复原来的颜色。

➤ **多酸**：一些含氧酸彼此聚合成复杂的酸，称为多酸。多酸分类成同多酸和杂多酸。只含有一种类型的酸酐，称为同多酸；含有两种或两种以上类型的酸酐，称为杂多酸。

(1) 同多酸：由两个或多个同种简单含氧酸分子缩水而成的酸



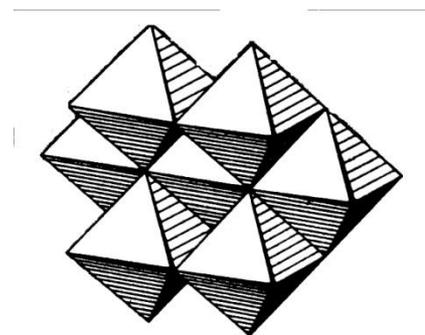
含氧酸根的缩聚反应都是可逆的：



重铬酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



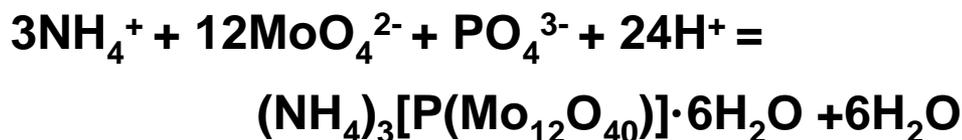
七钼酸 $\text{H}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ($7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)



※ 同多酸的形成与溶液的pH值有密切关系，随着pH值减小，缩合程度增大。由同多酸形成的盐称为同多酸盐。

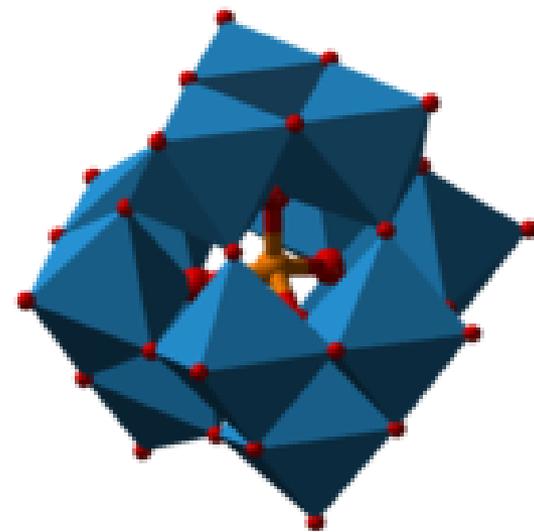
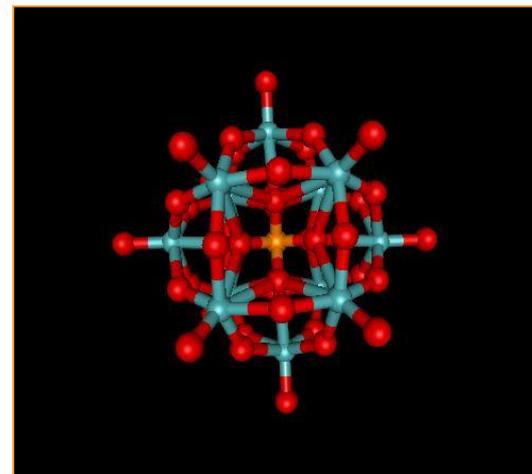
(2) 杂多酸：由两种不同含氧酸分子缩水而成的酸；对应的盐称为杂多酸盐。

➤ **1826**年合成出第一个杂多酸：将钼酸铵和磷酸盐的溶液进行酸化时，得到一种黄色沉淀就是**12-磷钼酸铵**。它可用于**磷酸盐的鉴定**：



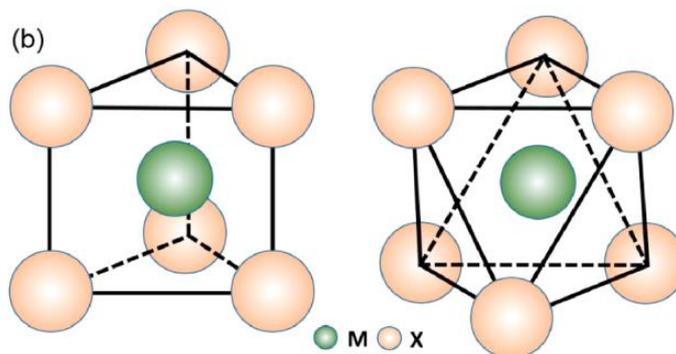
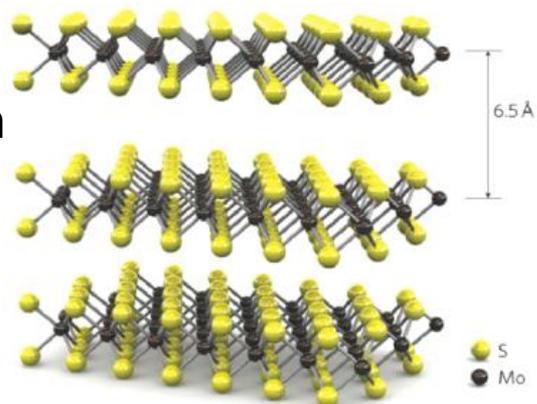
➤ 已发现的杂多酸盐中以Mo和W的为最多，V次之。

➤ 我国对钼、钨的研究主要集中在多酸化学方面。近20年来钨、钼的杂多酸在催化、生物等方面有着许多应用。例如，十聚钨酸阴离子用作酸性催化、氧化剂； $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na} [\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$ (HPA-23)具有抗艾滋病病毒作用； $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Sb}(\text{W}_9\text{O}_{33})(\text{W}_6\text{O}_{18})_3$ ¹⁸⁻具有抗肿瘤功能等。



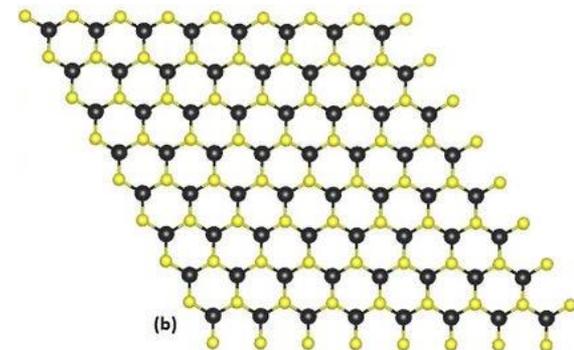
Transition Metal Dichalcogenides (TMDs)

Transition metal dichalcogenide (TMD) monolayers are atomically thin semiconductors of the type MX_2 , with M a transition metal atom ([Mo](#), [W](#), etc.) and X a chalcogen atom ([S](#), [Se](#), etc.). One layer of M atoms is sandwiched between two layers of X atoms. A MoS_2 monolayer is 6.5 Å thick.



Trigonal prismatic (2H) MX_2

Octahedral (1T) MX_2



ACCOUNTS
of chemical research

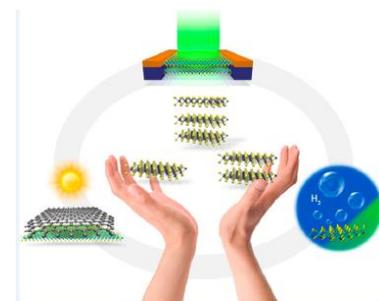
Article

pubs.acs.org/accounts

Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets

Published as part of the *Accounts of Chemical Research* special issue "2D Nanomaterials beyond Graphene".

Ruitao Lv,[†] Joshua A. Robinson,^{‡,§} Raymond E. Schaak,^{||} Du Sun,^{||} Yifan Sun,^{||} Thomas E. Mallouk,^{‡,||,⊥} and Mauricio Terrones^{*,‡,§,||,⊥,▽}



§ 18.4 锰分族 (The manganese subgroup)

包括: **M**anganese **T**echnetium **R**henium **B**ohrium

一、General properties

1. Oxidation number and Coordination number

	Mn	Tc	Re
O.S	<u>0+1+2+3</u> <u>+4+5+6+7</u>	<u>+7</u>	<u>+7</u>
C.N	4,6	7,8,9	7,8,9

铼是在化学周期律的指导下，有目的、有意识地发现的。它发现于**1925**年（为纪念德国莱茵市而得名）；锝在希腊文中的意思是“人工制造”，发现于**1937**年，没有稳定的同位素，虽已发现存在于自然界，但主要由人工核反应制得。

负氧化态: $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$

2. Occurrence in nature:

➤ **Mn**: 在地壳中丰度为**0.085%**，比**Ti**，**Fe**少

➤ 软锰矿 (MnO_2), Pyrolusite

黑锰矿 (Mn_3O_4), hausmannite

水锰矿 $\text{MnO}(\text{OH})$, manganite

➤ 近年来在深海发现大量的锰矿——锰结核

➤ **Re**很少有独立的矿，仅与**Mo**共存在矿物中

7B
25 Mn [Ar]4s ² 3d ⁵ manganese 54.94
43 Tc [Kr]5s ² 4d ⁵ technetium (98)
75 Re [Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵ rhenium 186.2
107 Bh [Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵ bohrium (262)

$(n-1)d^5 ns^2$

➤ 用途：主要用于合金。如：**12%Mn**的**Cu**合金，电阻稳定，不受温度影响，是很好的电器材料。含锰**13%**的**Mn**、**Fe**合金，既坚硬又强韧，性能优良。尤其锰钢不被磁化，可用在舰船上防磁的部位。**但是Mn与前面几种金属不同，它没有惰性的保护膜。**

※ 所有钢都含有Mn

作用：净化剂 $\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$ —防止生成FeS、钢变脆

$\text{Mn} + \text{O}_2 = \text{MnO}$ —防止冷却钢形成气泡或沙孔

增加钢的硬度：锰钢 (12%~15%)

➤ Mn是生物生长的微量元素，是人体多种酶的核心成分，是植物光合作用的不可缺少的部分。茶中锰的含量较丰富。

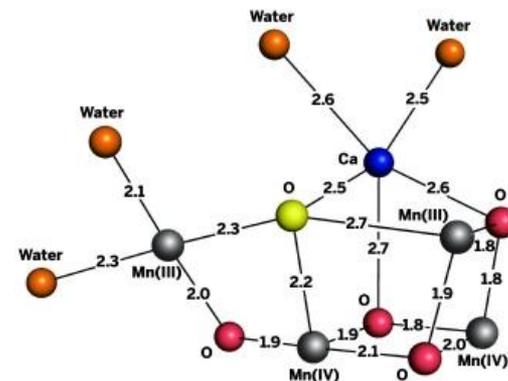
LETTER

1 JANUARY 2015 | VOL 517 | NATURE | 99

doi:10.1038/nature13991

Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses

Michihiro Suga^{1*}, Fusamichi Akita^{1*}, Kunio Hirata^{2,3}, Go Ueno², Hironori Murakami², Yoshiki Nakajima¹, Tetsuya Shimizu¹, Keitaro Yamashita², Masaki Yamamoto², Hideo Ago² & Jian-Ren Shen¹





二、the simple substance

1. Physical properties:

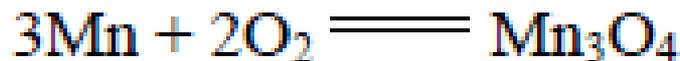
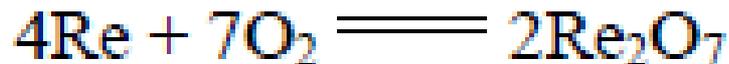
- 锰族元素也形成较强的金属键（仅次于铬分族），因此是难熔金属（Re的熔点(3180 °C)仅次于W），高沸点（Re的沸点是所有元素中最高的，5627 °C），它们有良好的延展性（纯Mn, Re相当软）
- 锰有四种同素异形体，其中三种主要的同素异形体平衡：



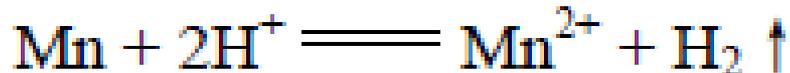
2. Chemical properties:

➤ reactions with non-metals:

在室温下，由于锰表面形成氧化层，甚至与冷的浓HNO₃也形成较强的氧化膜，所以呈化学惰性；但在高温下，与X₂、B、C、Si、O₂、P等直接化合，但不与H₂化合



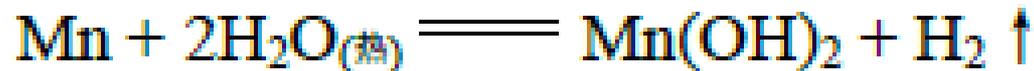
➤ reactions with acids :



※ Tc、Re不溶于盐酸；而溶于浓硝酸：



➤ reactions with water :



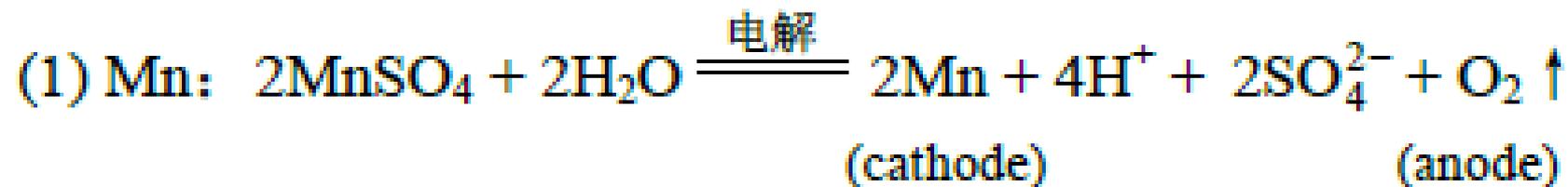
※ 而Tc、Re不能发生与H₂O(热)的反应

➤ 在有氧化剂存在的条件下，金属Mn又能同熔融碱作用生成锰酸盐：



※ 表明Mn是“成酸元素”（与Mg不同）。

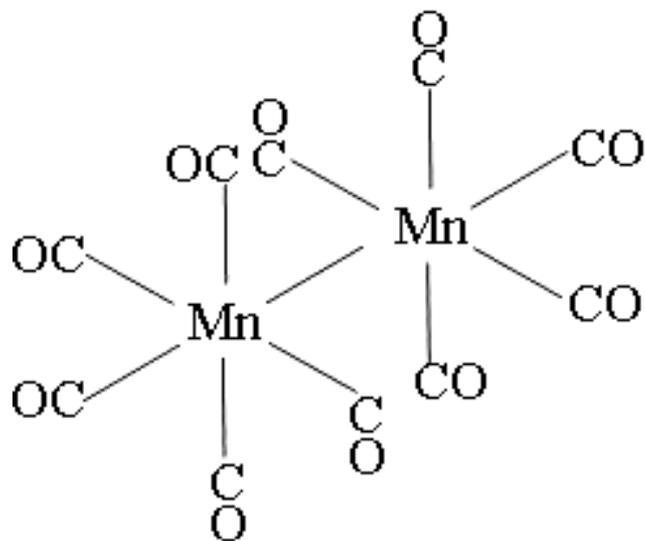
3. Preparation:



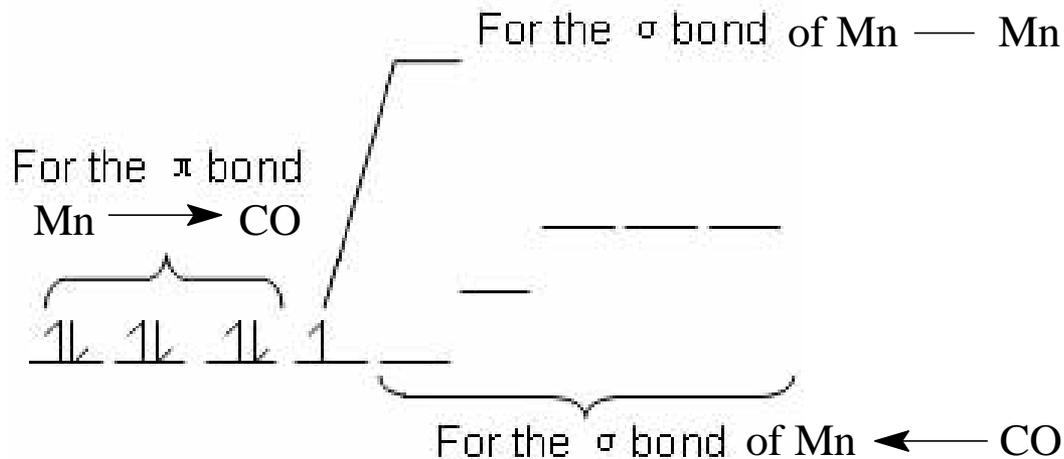
三、 Their compounds

1. [O]O.S: E₂(CO)₁₀

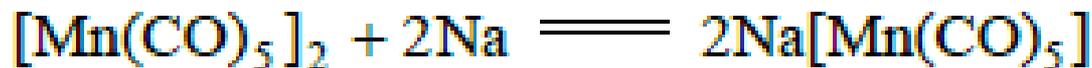
(1) Structure and formation of bonds:



Mn(CO)₅ ?



(2) Reactivity:



2. [+2]O.S.

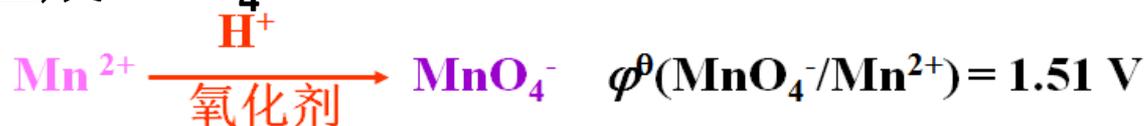
(1) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$



(2) MnO 难溶于水，溶于稀酸形成 Mn^{2+}

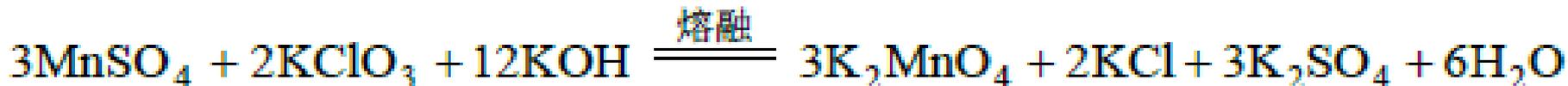
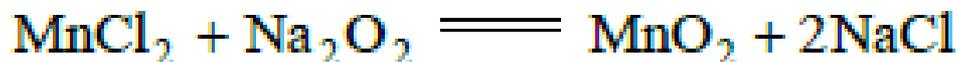
MnS (深绿) 溶于醋酸

(3) 在酸性介质中，被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, PbO_2 , NaBiO_3 等强氧化剂氧化，生成 MnO_4^-



※ 用来鉴定 Mn^{2+} 离子

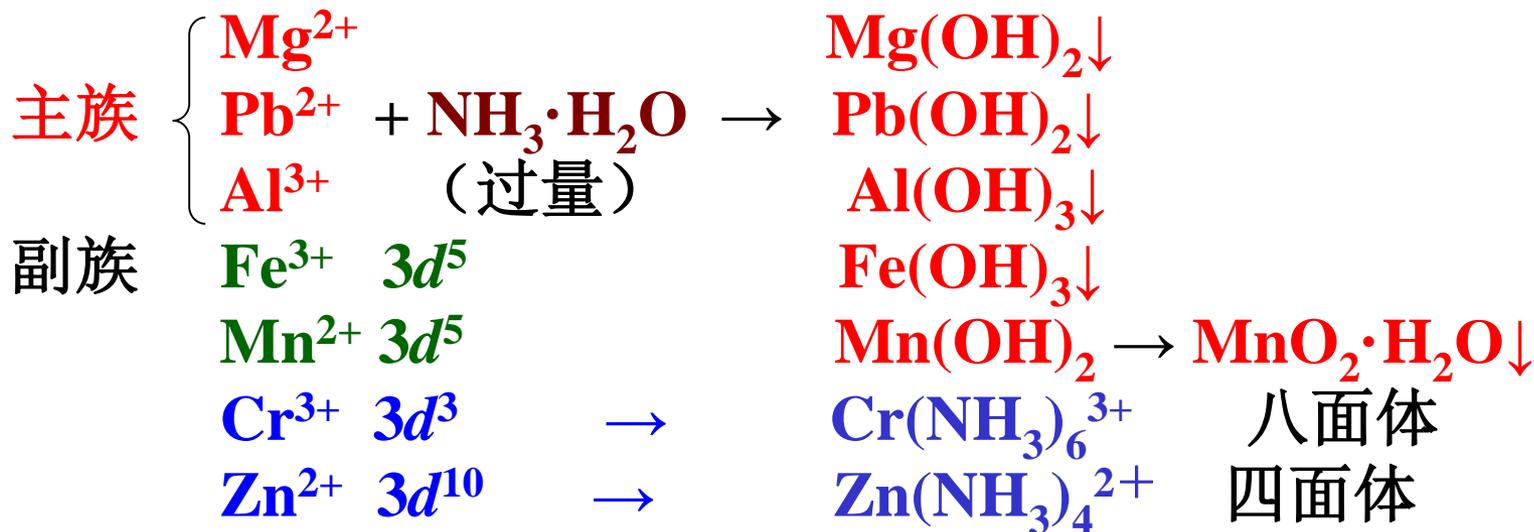
(4) 在碱性介质中:



(5) Mn^{2+} 形成配合物的倾向弱:

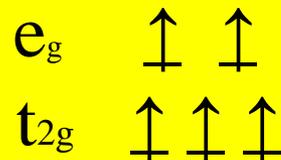
Mn^{2+} 较少形成配合物, 已形成的, $K_{\text{稳}}$ 不大:

对比: 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应情况:

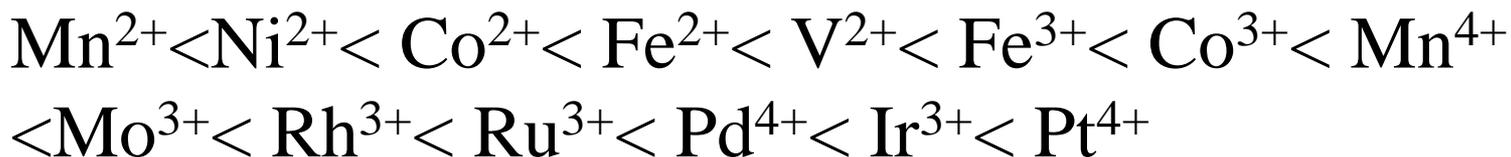


$\text{Mn}^{2+} (3d^5): [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$,

高自旋配合物, $(t_{2g})^3(e_g)^2$



※ 金属的光谱化学序列



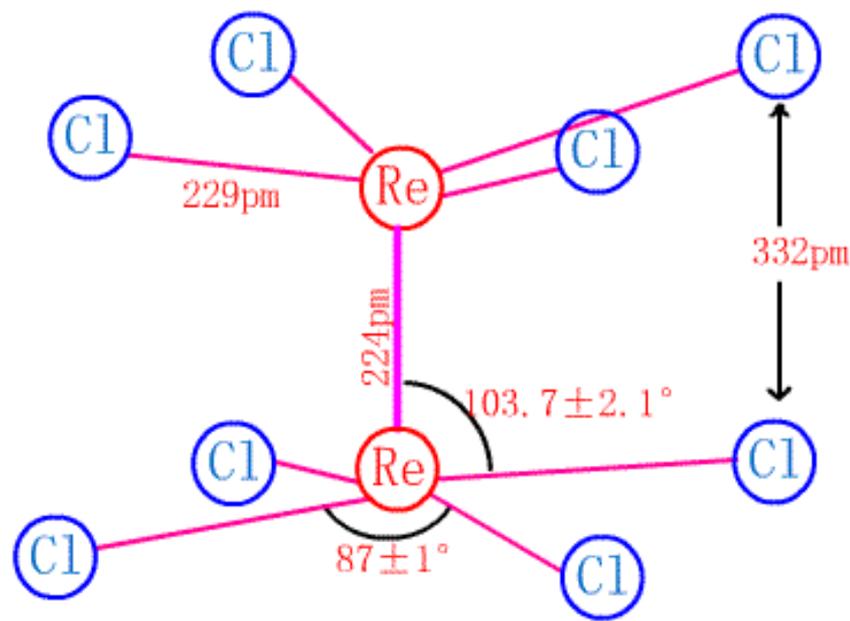
3. [+3] O.S.

酸、碱介质中均自发歧化：

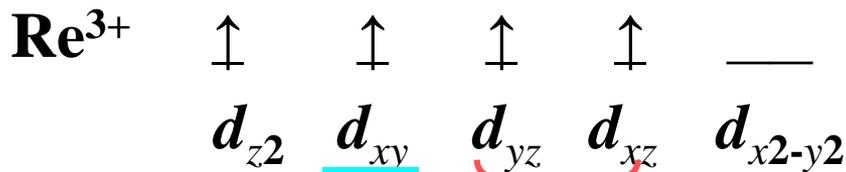
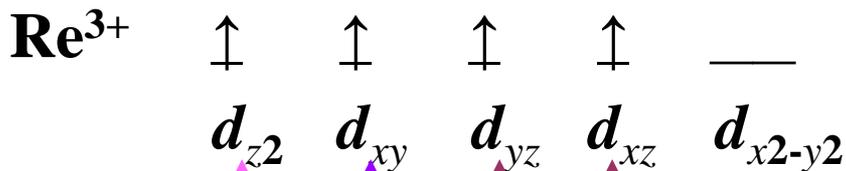
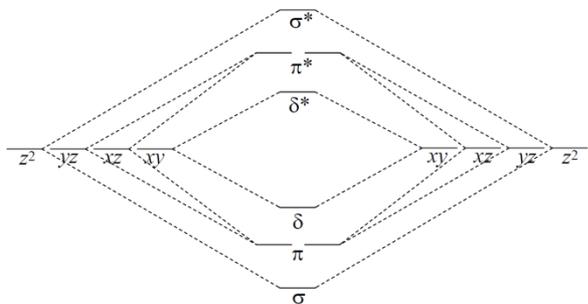
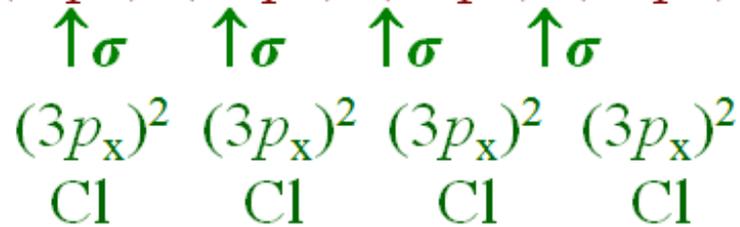


$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

当两个 Re^{3+} 沿 z 轴方向相互靠近时，两个 Re^{3+} 的 d_z^2 轨道以“头碰头”重叠形成 σ 键；两个 Re^{3+} 的 d_{xz} 轨道、 d_{yz} 轨道以“肩并肩”重叠形成两个 $d-d$ π 键；而两个 Re^{3+} 的 d_{xy} 轨道以“面对面”重叠形成 δ 键，说明 Re 与 Re 之间形成四重键。



$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ 离子结构

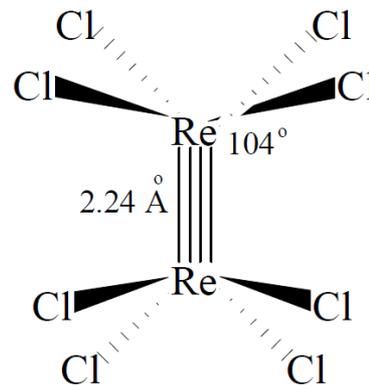
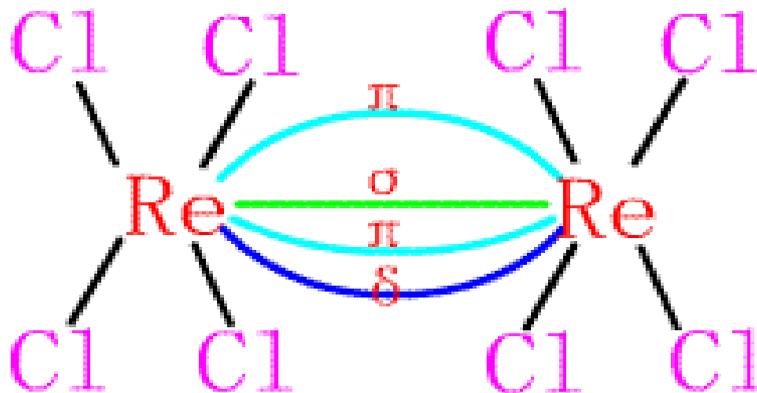


头碰头

面对面

肩并肩

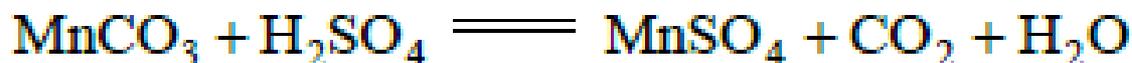
Re-Re成键情况



3. [+4] O.S

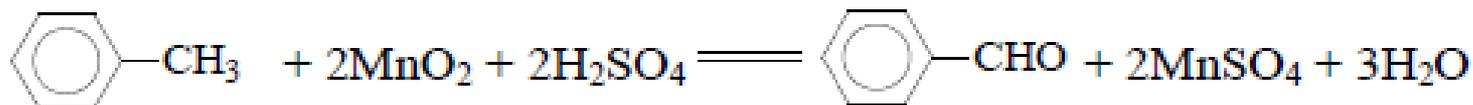
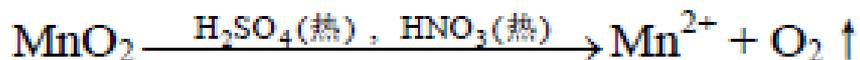
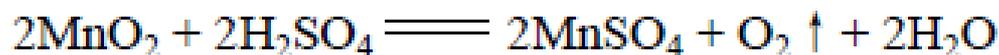
无 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ 存在，只有 MnO_2 或其它的配合物存在，如 K_2MnF_6

➤ Preparation: 以菱锰矿 MnCO_3 为原料，电解法制得

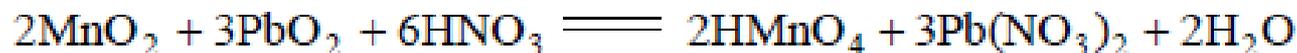


➤ Properties:

a. 酸性介质中有强氧化性 ($\varphi_A = +1.224 \text{ V}$)



b. 遇强氧化剂 \Rightarrow 显还原性:



4. [+6]O.S

Mn只有 MnO_4^{2-} （绿色），而Re有 ReF_6 , ReO_3 , ReO_4^{2-} 等存在形式

➤ Properties:

◆ 水解歧化: $3\text{MO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MO}_4^- + \text{MO}_2 + 4\text{OH}^-$ (M = Mn、Tc、Re)

◆ 在酸性介质中: $3\text{MO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MO}_4^- + \text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

MO_4^{2-} 仅存在于碱性溶液中， H_2MO_4 是不存在的。

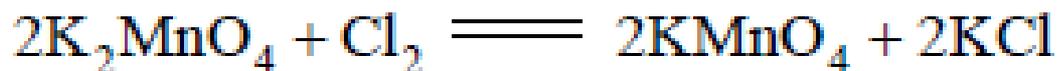
对于 TcCl_6 、 ReCl_6 :



$\varphi_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0 = +2.26\text{V}$ ，所以 MnO_4^{2-} 是强氧化剂，但在酸性条件下， MnO_4^{2-}

发生歧化反应，所以一般不用 MnO_4^{2-} 作氧化剂。

◆ 在 OH^- 中， MO_4^{2-} 被氧化剂氧化:

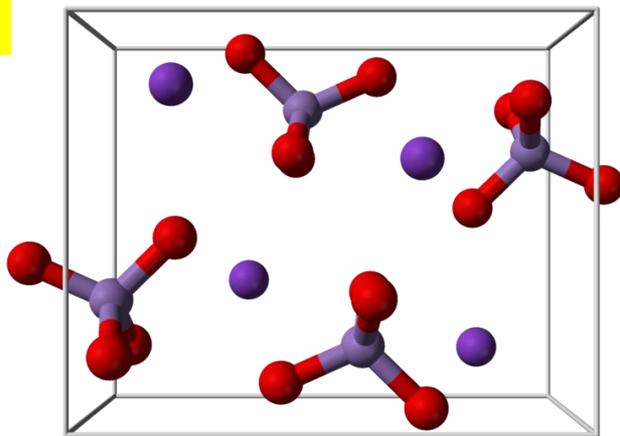


5. [+7]O.S.

Mn(VII)以 Mn_2O_7 , MnO_3F , KMnO_4 存在;

Re(VII)以 ReF_7 , ReOF_5 , ReO_3F 存在.

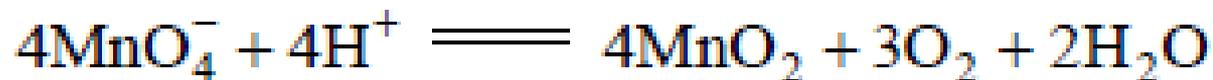
KMnO_4



➤ Properties:

a. MnO_4^- 是紫色，电荷跃迁($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{7+}$)的结果。

b. 在酸性或 $h\nu$ 条件下分解，中性或微碱性下分解较慢：

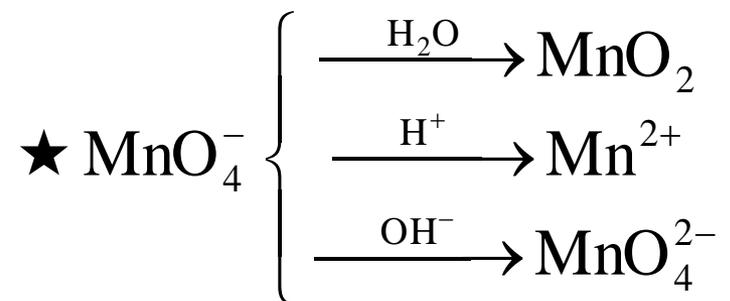


∴ KMnO_4 溶液保存于棕色瓶中。

c. $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus = +1.51\text{V}$ ，所以 MnO_4^- 是强氧化剂，若 MnO_4^- 过量，它可能与还原产物 Mn^{2+} 反应，析出 MnO_2 。



※ 常用于“氧化—还原滴定”定量分析中，其还原产物与酸碱介质有关：



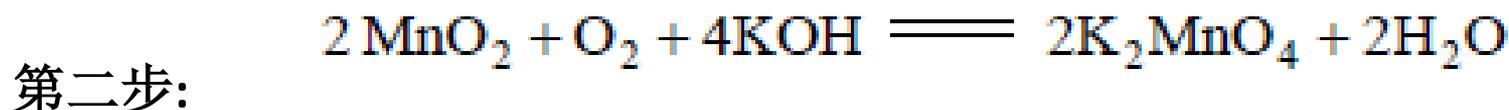
d. 向浓硫酸中加入少量高锰酸钾固体，生成一种亮绿色溶液：



若向浓硫酸中加入大量高锰酸钾固体，会得到 Mn_2O_7 （棕色油状物），易爆炸。用 CCl_4 可以萃取 Mn_2O_7 ，它在 CCl_4 中相当稳定安全。

➤ Preparation

a. 以MnO₂为原料制KMnO₄

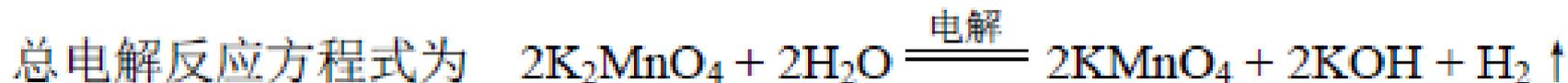


CO₂ 歧化 K₂MnO₄



※ 最高产率为66.7%

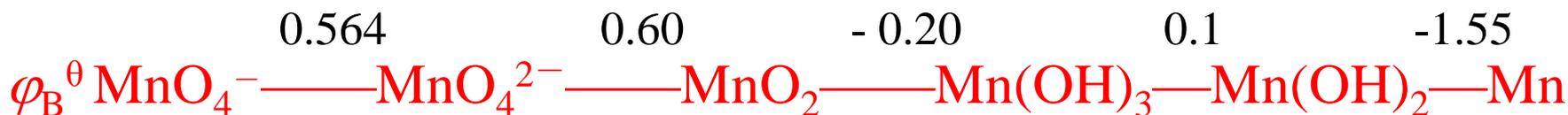
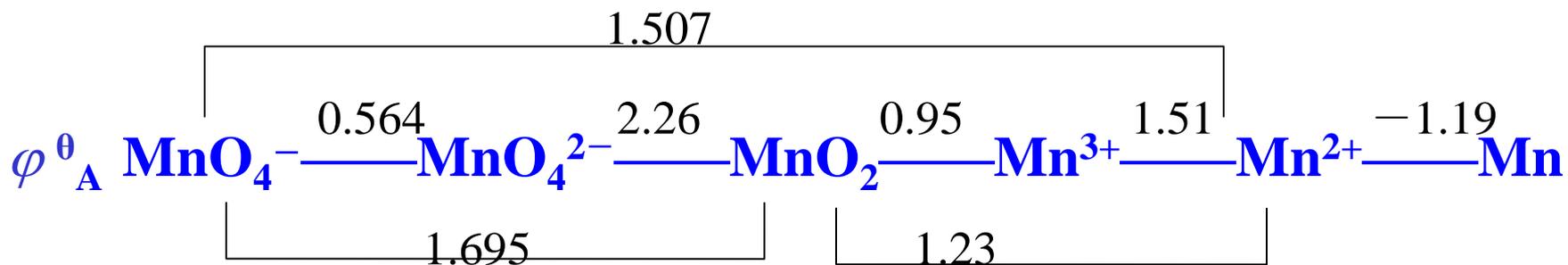
b. 电解法:



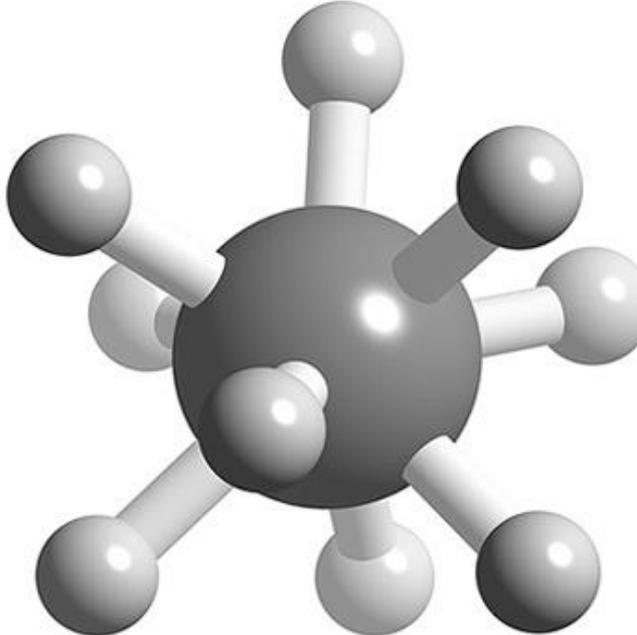
Summary: Mn compounds

氧化态	+7	+6	+4	+2	
分子式	KMnO_4	K_2MnO_4	MnO_2	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
颜色和状态	紫红色或近乎黑色的晶体	暗绿色晶体	黑色无定形粉末	肉红色晶体	肉红色晶体
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.71	---	5.03	2.1	2.01
熔点/ $^{\circ}\text{C}$ 受热时的变化	200 $^{\circ}\text{C}$ 以上分解为 K_2MnO_4 , MnO_2, O_2	640~680 $^{\circ}\text{C}$ 分解为 Mn_3O_4 、 O_2 和 K_2O	530 $^{\circ}\text{C}$ 分解为 Mn_3O_4 和 O_2	54 $^{\circ}\text{C}$ 时溶于 结晶水中,无水 MnSO_4 为 白色,灼烧变 为 Mn_3O_4	58 $^{\circ}\text{C}$, 200~230 $^{\circ}\text{C}$ 部分分解出 HCl ,无水 MnCl_2 红色 片状,熔点 为 650 $^{\circ}\text{C}$
溶解度 ($\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)	6.4 溶液稀释至 1:500000 时, 仍能看出颜 色	224.7 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2MKOH)形 成绿色溶液, 静止或水量 较多时,变为 紫红色	不溶于水	60(10 $^{\circ}\text{C}$)	72

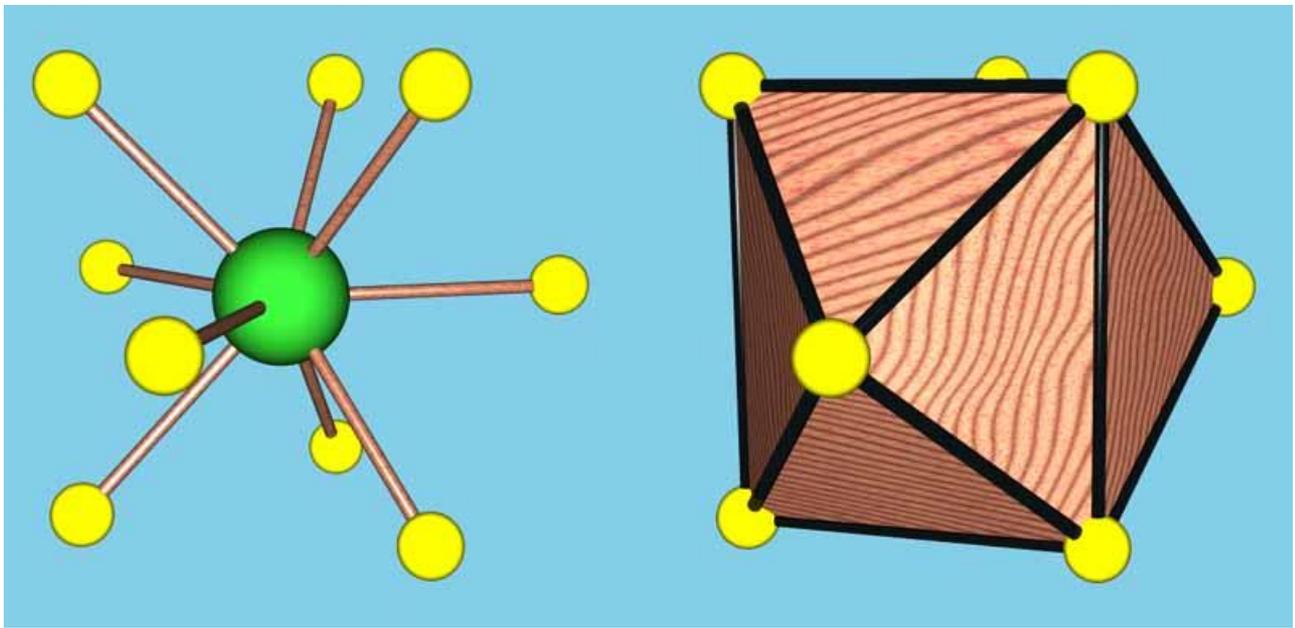
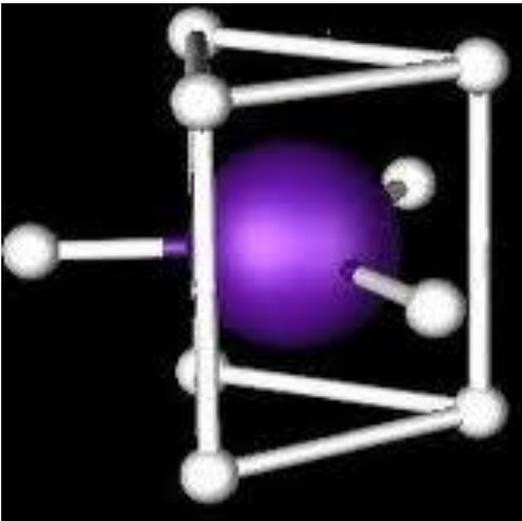
锰的元素电势图



1. MnO_4^{2-} (墨绿), Mn^{3+} (樱桃红)可自发歧化。
2. 逆歧化反应: $3 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{MnO}_4^- = 5 \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$
3. φ_A^θ 与 φ_B^θ 相差大: 酸性介质: 氧化剂,
碱性介质: 还原剂。



D_{3h} face-capped trigonal prismatic



本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 18. 过渡元素(I)
(P79)

18、 22、 30、 31、 34、 35