

Chapter 19 过渡元素(II)

the transition elements (II)

| 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) |

第 VIII B 族元素包括九种元素

1. ferrous metals: Iron (**F**errum), **C**obalt, **N**ickel

2. Platinum metals:

Ruthenium, **R**hodium, **P**alladium

Osmium, **I**ridium, **P**latinum

铂系元素又被称为稀有元素，它们与金，银一起又称为**贵金属**
(noble metals)

Valence electron configuration:

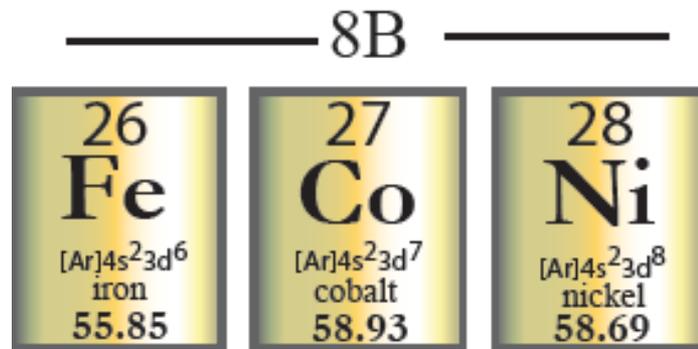


例外: Ru $4d^7 5s^1$, Rh $4d^8 5s^1$,
Pd $4d^{10} 5s^0$, Pt $5d^9 6s^1$

| 8B | | |
|--|---|---|
| 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 |
| 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 |
| 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 |
| 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) |

§ 19.1 铁系元素 (the ferrous elements)

包括: **Ferrum Cobalt Nickel**



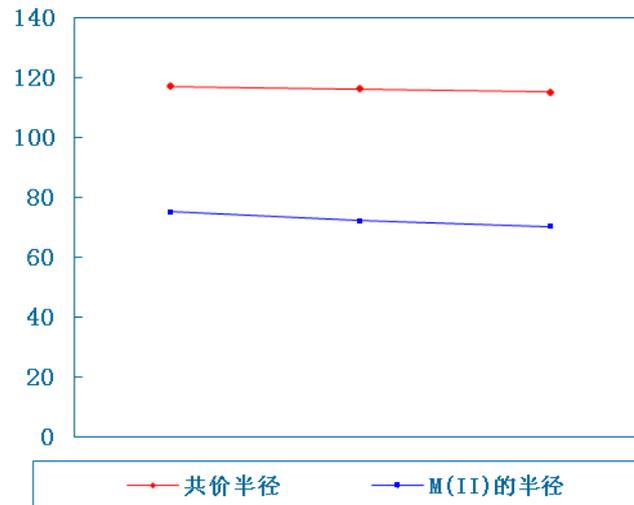
一、General properties

1. Electron configuration and radius:

| | 价电子构型 | 重要氧化态 |
|----|---------------------------------|-------------|
| Fe | 3d ⁶ 4s ² | +2,+3, (+6) |
| Co | 3d ⁷ 4s ² | +2,+3,(+5) |
| Ni | 3d ⁸ 4s ² | +2,+3,(+4) |

◆ 最高氧化态 < 族序数。

∴ 3d 轨道上电子数 > 5, 不易形成高氧化态



2. Oxidation states:

- 过渡元素 (II) 的最高氧化态除了 **Os, Ru** 形成 +8 氧化态外, 其它各元素的最高氧化态都小于 8, 这说明过渡元素 (II) 的 d 轨道上的电子只能部分参与成键。
- **Fe、Co、Ni** 的低氧化态 (0、-1、-2) 等出现在金属羰基配合物中, 如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 、 $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$

Fe

- Fe约占地壳质量的5.1%，居元素分布序列中的**第四位**（仅次于O, Si, Al）。铁矿有：赤铁矿 Fe_2O_3 ，磁铁矿 Fe_3O_4 ，褐铁矿 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，菱铁矿 FeCO_3 ，黄铁矿 FeS_2 。
- 人类对铁的发现相当早，可能与Cu相当。由于需要较高温，冶炼有困难，利用铁要比铜晚的多。最早用的铁，可能来自于陨石铁，其含铁量较高，可达90%。
- Fe的应用：有生铁（含C 1.7~4.5%），熟铁（含C <0.1%），钢（含C量介于生铁和熟铁之间，0.1~1.7%）。
- 铁也是生物体必需元素之一，如血红蛋白和肌红蛋白。

- Co, Ni含量相对少的多, 约为 $10^{-3} \sim 10^{-2}\%$, 其中Co含量比Cu还少2.2倍, 它们常共生, 辉钴矿 CoAsS , 镍黄铁矿 $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$.
- Co: 较大量的用于合金, 最重要的一种钴合金: Co掺Cr, W, Fe, Ni, Mo中的数种, 成硬度不受温度影响的合金。可制作刀具, 如手术刀含Co55%, W25%, Cr15%, Mo5%。可以在火中消毒, 1000℃仍保持硬度。
- Co^{60} 原子量58.9。其中 ${}^{60}_{27}\text{Co}$ 具有放射性, 穿透力特强, 接近Ra的60倍。用于治疗恶性肿瘤, 不伤害有机体。
- 钴是人体内微量元素, 维生素B12的成分, 它影响核酸和蛋白质的合成, 促进红细胞发育和成熟。
- 羊饲料中如果缺少钴, 将会引起严重的脱毛症, 只要每昼夜加1毫克, 便可治好。
- 有人发现青光眼急性发作时, 血中钴含量减少, 采用“钴食”疗法, 能使患者的眼压很快恢复正常。

- Ni最大用途也是作合金。钢中加Ni，增强机械强度，抗拉强度。航空材料中的改进经常以Ni基合金作为对比。它也是不锈钢的成分之一。抗腐蚀抗酸性，电镀上常用。
- 除此之外，Ni合金还有功能性的作用。Ni-Ti记忆合金，在转变温度之上（较硬）把它加工成形，这是它的“永久记忆形状”，转变温度之下（较软）可以任意冷加工变形，但温度上升至转变温度之上，就恢复“永久记忆”的形状。
- 36%的镍钢，体积不随温度变化，这在精密仪器中非常重要。46%的Ni-Fe，膨胀系数也小，与Pt，玻璃相似，称“类铂”。

lustrous metallic with a grayish tinge



hard lustrous gray metal



lustrous, metallic, and silver with a gold tinge



二、The simple substances

1. Physical properties:

- 铁系元素的熔沸点随原子序数的增加而降低，这可能是因为3d轨道中成单电子数依次减少使金属键减弱的缘故。
- 它们都具有金属光泽，都是铁磁性物质（ferromagnetism）。
- 密度随原子序数的增大而增大，这是由于原子半径随原子序数的增大而变小的缘故。

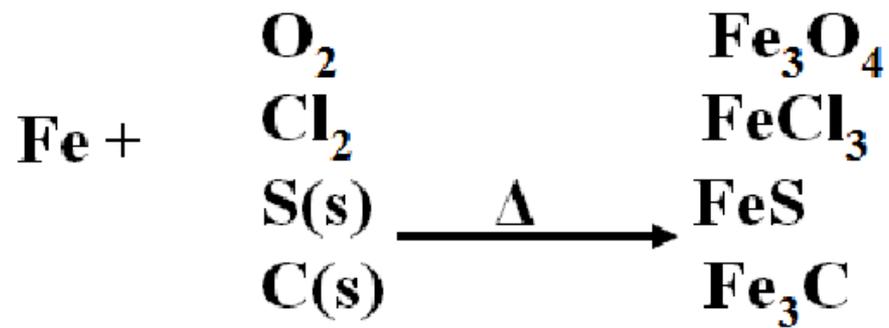
2. Chemical properties:

(1)

| | Fe | Co | Ni |
|------------------------------|-------|-------|---------------------------------------|
| $E^\theta(M^{2+}/M)(V)$ | -0.44 | -0.28 | -0.25 |
| $E^\theta(M^{3+}/M^{2+})(V)$ | 0.77 | 1.82 | 1.68 |
| | | | (NiO ₂ /Ni ²⁺) |

∴ Fe、Co、Ni是中等活泼金属，且金属性 Fe > Co > Ni

在通常条件下，无水存在时，与非金属反应不显著，但在高温下，与非金属反应激烈：



Co、Ni 表层有致密氧化膜保护，R.T. 对空气和水均稳定。

(2) Reaction with acids

➤ 从非氧化性酸（盐酸、稀硫酸）中置换出H₂：



作用程度：Fe > Co > Ni

➤ R.T.与浓酸“钝化”

| 单质 | 浓H ₂ SO ₄ | 稀硝酸 | 浓HNO ₃ | 浓碱溶液 |
|----|---------------------------------|-----|-------------------|--|
| Fe | 钝化* | 作用 | 钝化* | 缓慢反应 H ₂ + Fe(OH) ₂ L→Fe(OH) ₃ |
| Co | 钝化 | 作用 | 钝化* | |
| Ni | 钝化 | 作用 | 钝化* | |

※ 可用铁罐贮存浓H₂SO₄、浓HNO₃。

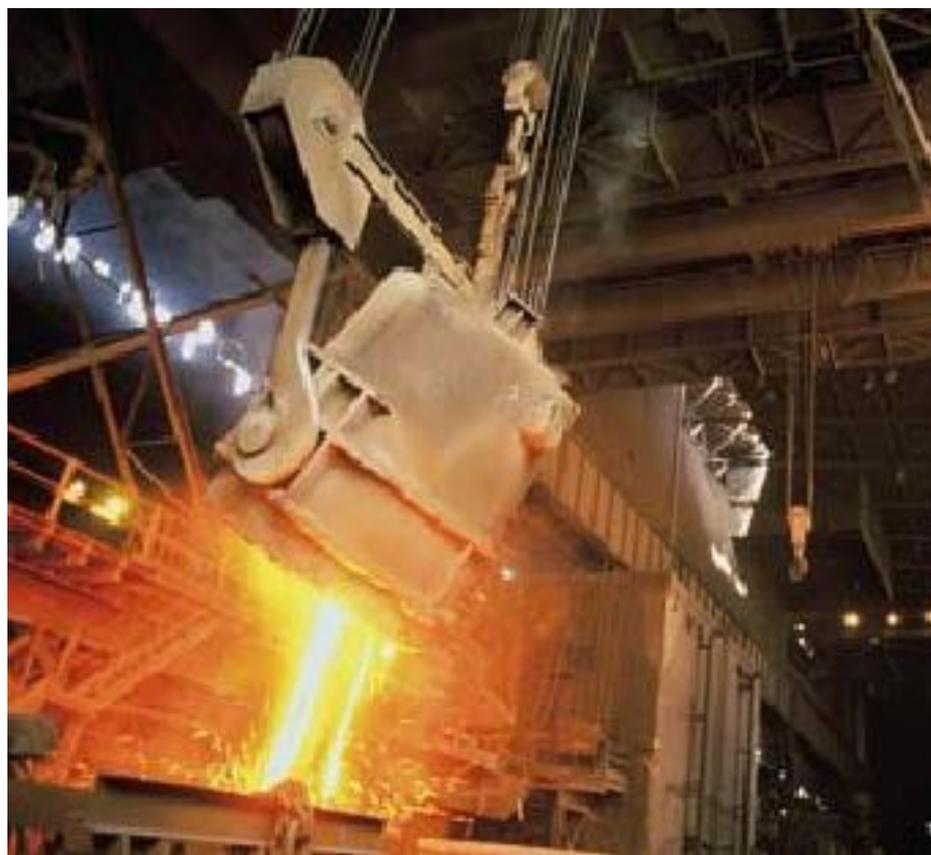
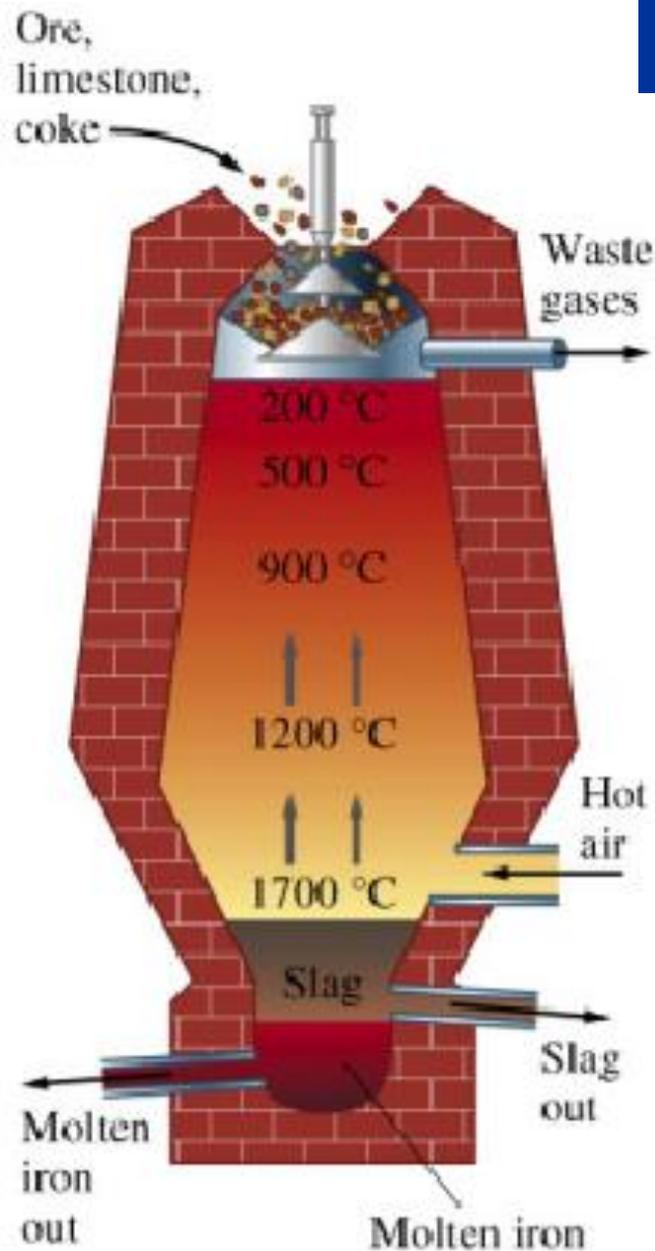
(3) Reaction with bases

浓碱缓慢腐蚀Fe； Co， Ni在浓碱中比较稳定

※ “熔碱试验”用镍坩埚，不用铁坩埚、陶瓷（硅酸盐）坩埚、石英（SiO₂）坩埚，Pt坩埚。（钴硬而脆，延伸性较差）

3. 铁和钢的冶炼

Metallurgy of Iron and Steel



三、their compounds

1. [0]0.S 羰基化合物

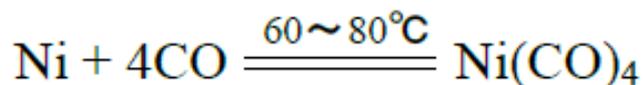
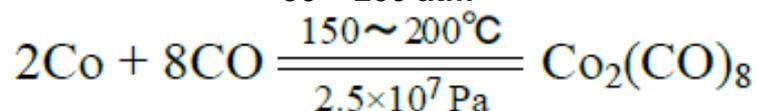
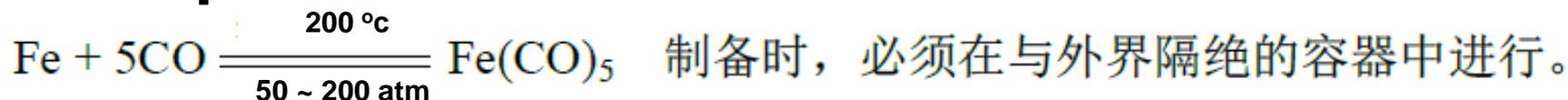
| 羰合物 | [Fe(CO) ₅] | [Co ₂ (CO) ₈] | [Ni(CO) ₄] |
|--------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 颜色 | 浅黄(液) | 深橙(固) | 无色(液) |
| 熔点t/°C | -20 | (51~52°C分解) | -25 |
| 沸点t/°C | 103 | | 43 |

➤ 由于σ配键和反馈π键两种成键作用同时进行，使金属与一氧化碳形成的羰基化合物具有**很高稳定性**。

➤ 熔点、沸点比常见金属化合物低，易挥发，受热易分解为金属和一氧化碳。

➤ 羰基化合物有毒，**Ni(CO)₄**吸入体内后，**CO**与血红素结合，胶体镍随血液进入全身器官。

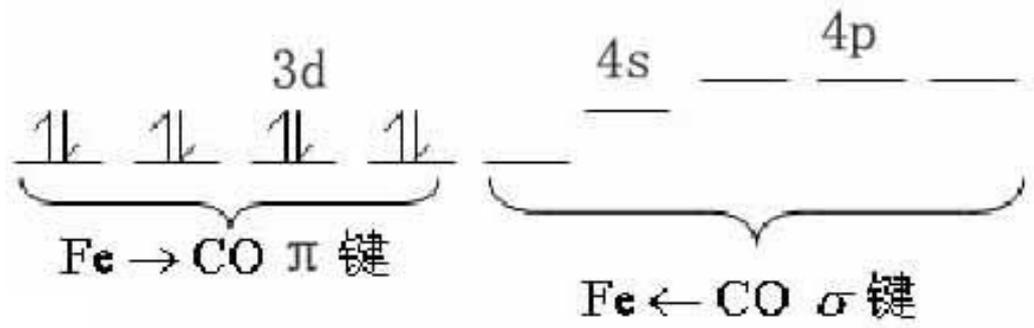
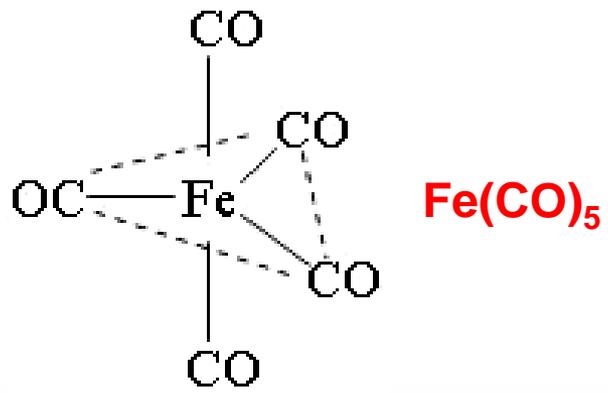
➤ Preparation :



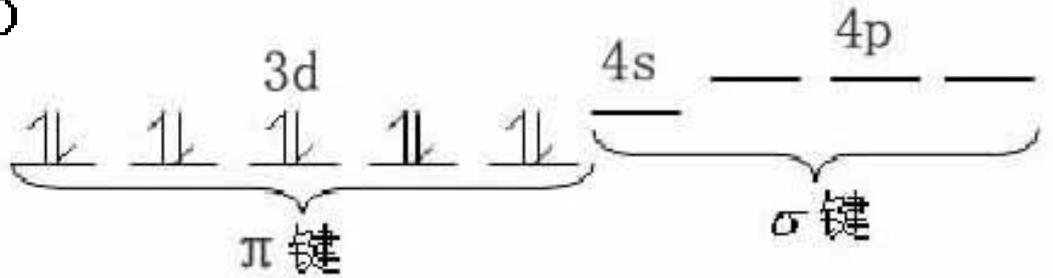
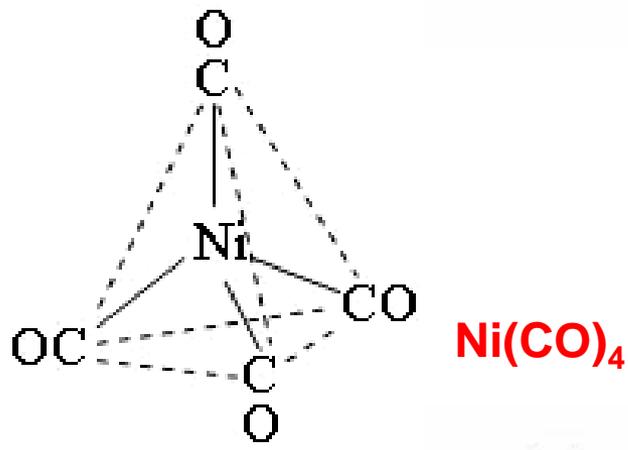
※ 控制Ni、Co与CO的反应条件，可用此法分离Co、Ni。

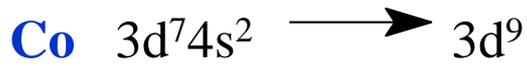
(2) Structure

Fe $3d^6 4s^2 \rightarrow 3d^8$
 dsp^3 杂化



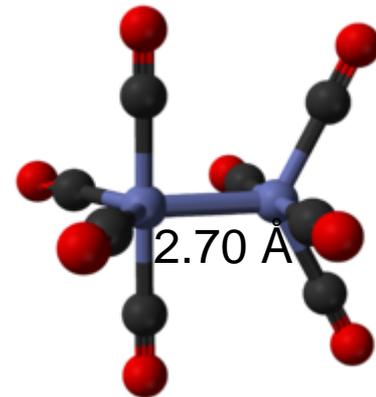
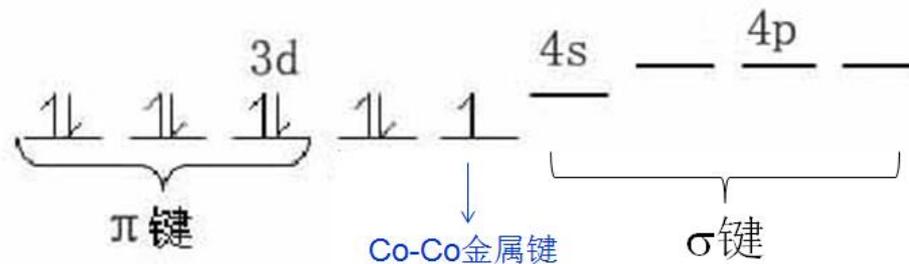
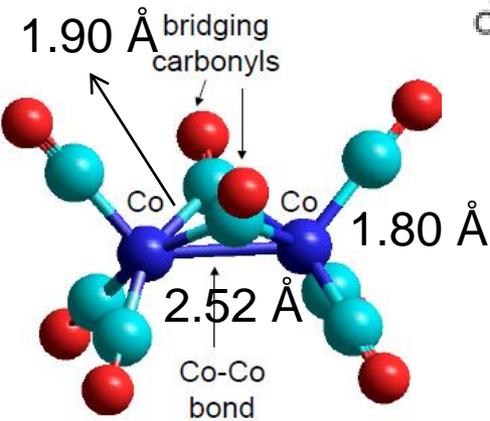
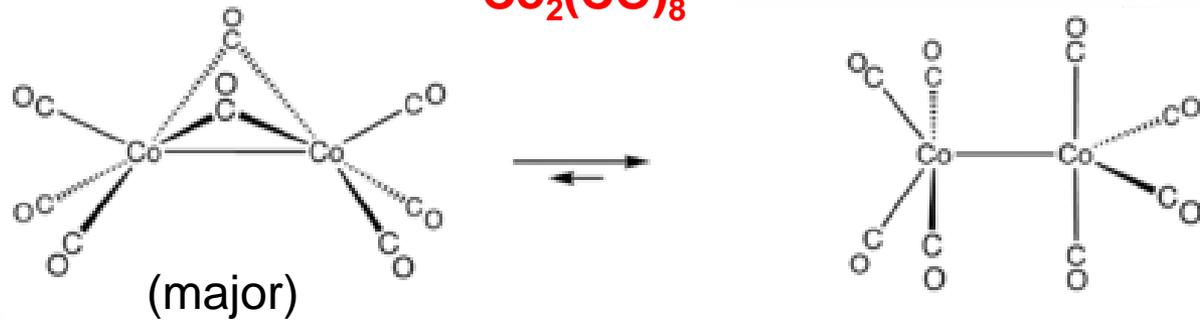
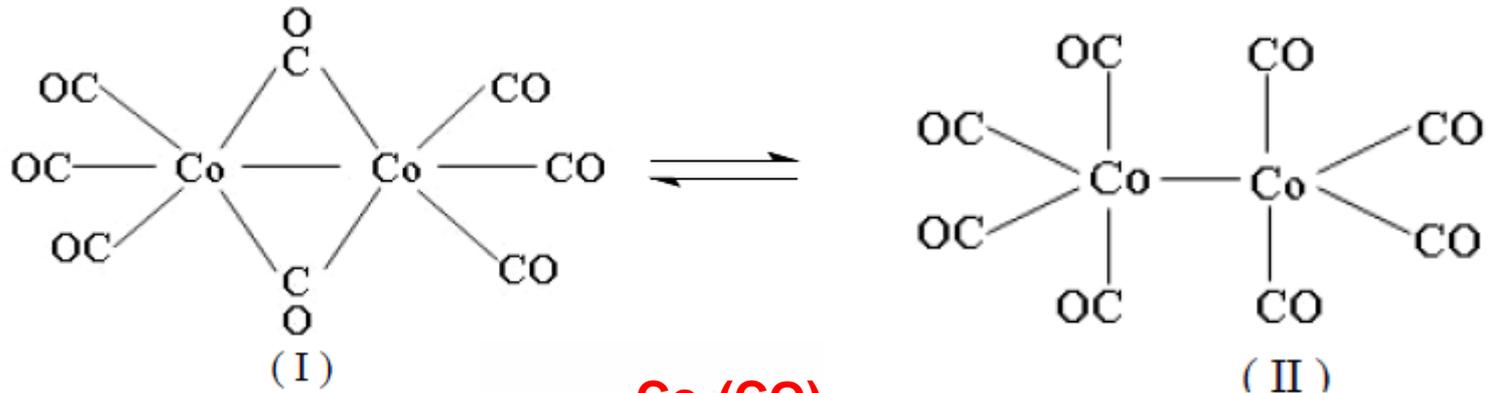
Ni $3d^8 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$
 sp^3 杂化





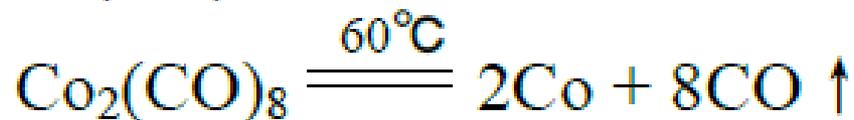
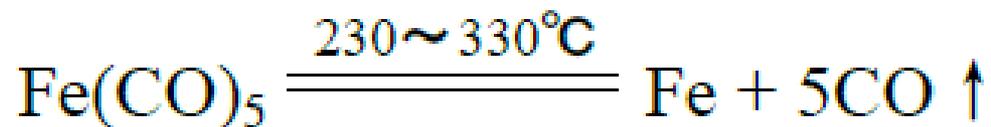
(I) 式中 $d^2 sp^3$ 杂化

(II) 式中 dsp^3 杂化



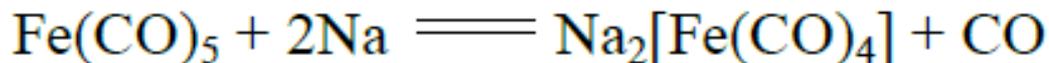
(3) properties:

➤ 易分解：用来提纯金属

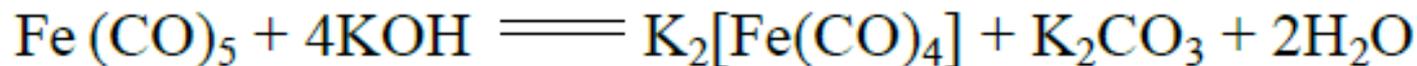


➤ **some redox reactions:**

1. 在液氨中与**Na**的反应:



2. 在乙醇中与**KOH**的反应:



3. 被**I₂**氧化: $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2 + \text{CO}$

4. 被**H₂**还原: $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

※ 若把**H**看作配体 (H^-), $\overset{0}{\text{Co}}_2(\overset{0}{\text{CO}})_8 + \overset{0}{\text{H}}_2 \rightleftharpoons 2[\overset{-1}{\text{H}}\overset{+1}{\text{Co}}(\overset{0}{\text{CO}})_4]$
H₂为氧化剂:

2. [+2]O.S.

(1) Oxides (MO), Hydroxides M(OH)₂

FeO (黑色)

CoO (灰绿色)

NiO (暗绿色)

Fe(OH)₂ (白色)

Co(OH)₂ (粉红色)

Ni(OH)₂ (苹果绿色)

微弱两性

两性

碱性

↓ O₂ (迅速)

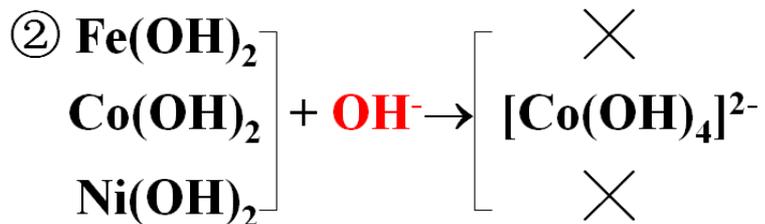
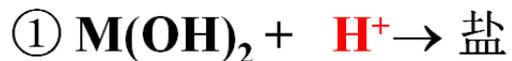
↓ O₂ (缓慢)

↓ NaOCl (强氧化剂)

Fe₂O₃·nH₂O (红棕色)

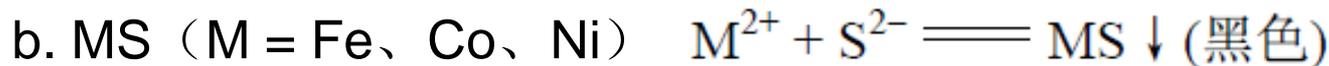
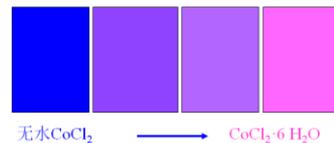
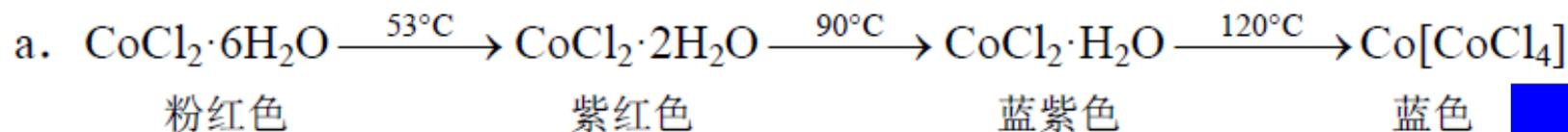
Co₂O₃·nH₂O (棕色)

Ni₂O₃·nH₂O (黑色)



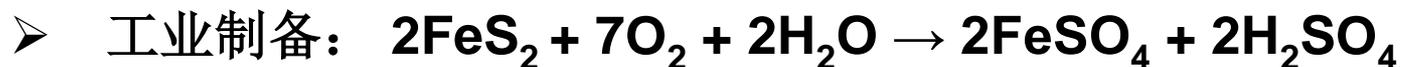
酸性 $Co^{2+} + O_2 \rightarrow \times$; 碱性 $Co^{2+} + O_2 \rightarrow Co^{3+}$

(3) salts



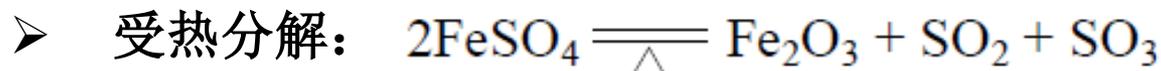
新产生的CoS、NiS易溶于稀酸，静止后成为另一种变体，就不易溶解在稀酸中

c. FeSO_4



溶液中析出的是浅绿色的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，俗称**绿矾**。

➤ FeSO_4 易溶于水，在水中有微弱的水解，使溶液显酸性；



➤ 硫酸亚铁与碱金属硫酸盐形成复盐 $\text{M}'_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。最重要的复盐是

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**摩尔氏盐**)，常被用作还原试剂。



3. [+3]O.S

(1) Oxides (M_2O_3), Hydroxides $M(OH)_3$

Fe_2O_3 (砖红)

中等氧化剂

Co_2O_3 (黑)

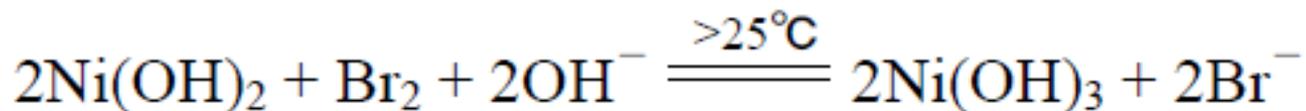
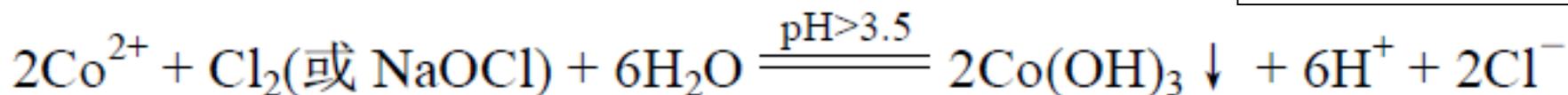
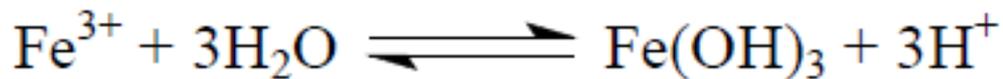
强氧化剂

Ni_2O_3 (黑)

强氧化剂

氧化能力: $Fe(OH)_3 < Co(OH)_3 < Ni(OH)_3$

➤ Preparation:

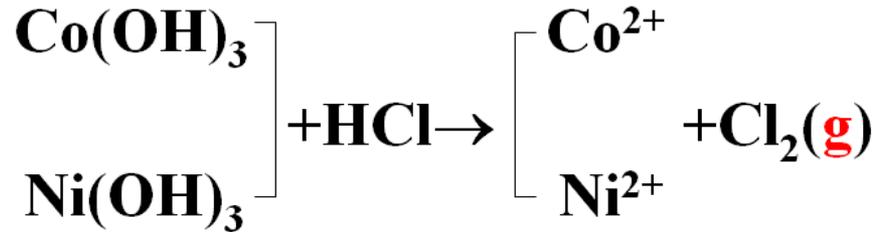
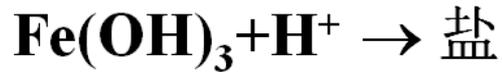


$Fe(OH)_3$ 红棕

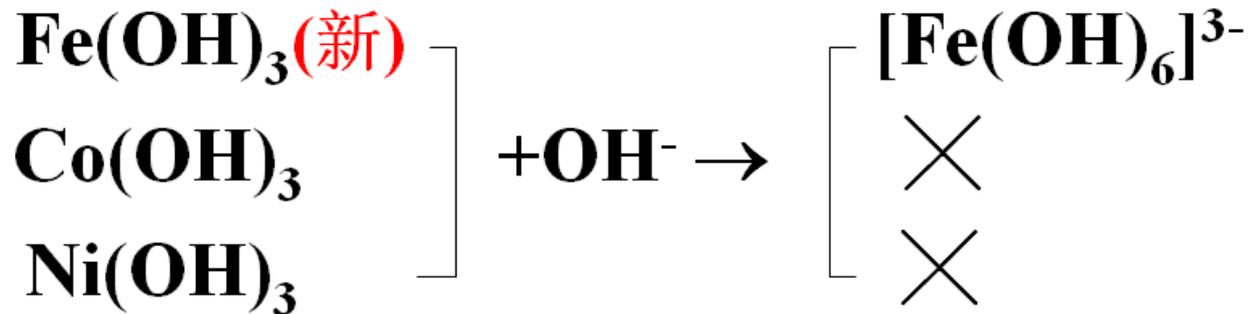
$Co(OH)_3$ 土褐

$Ni(OH)_3$ 黑

➤ 与酸反应

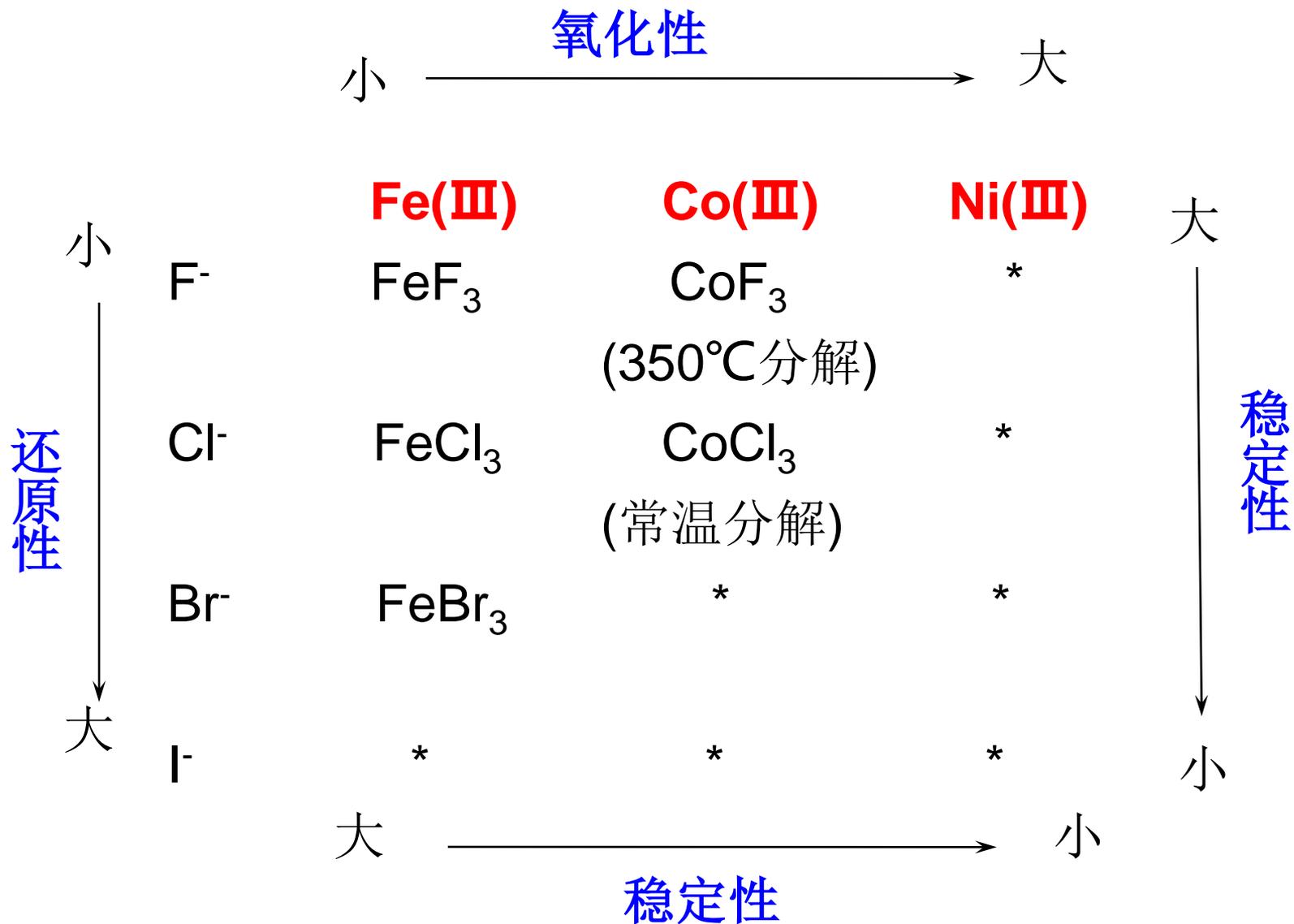


➤ 与碱反应



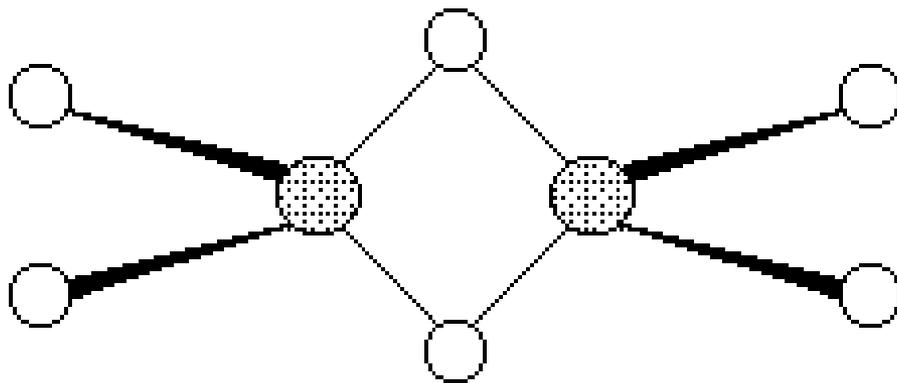
※ Fe(OH)_3 有微弱的两性，只有新沉淀出来的 Fe(OH)_3 才能溶于浓碱中。

(2) halides (MX₃)

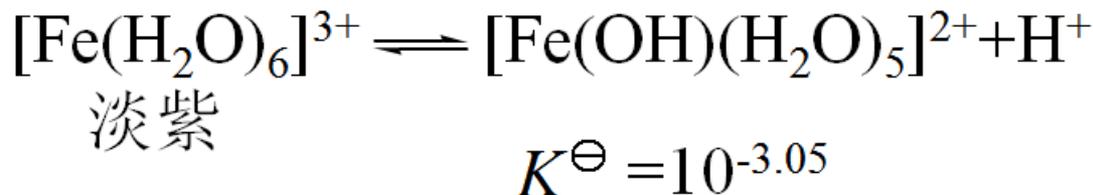
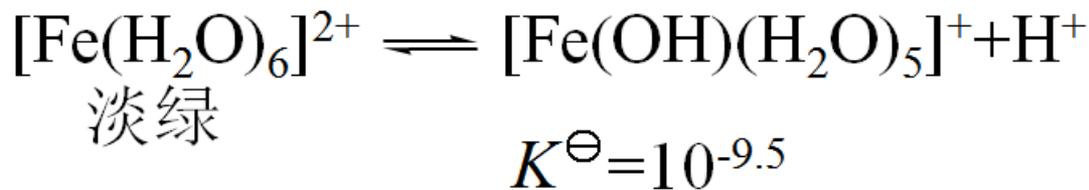


➤ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

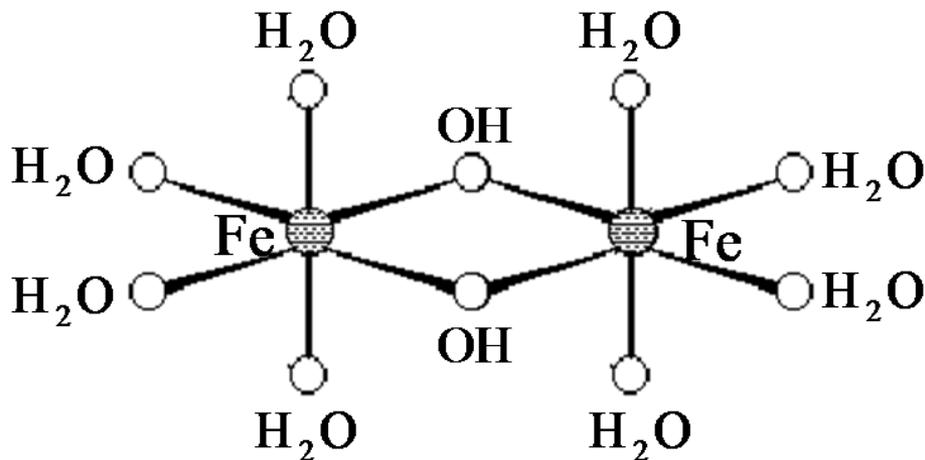
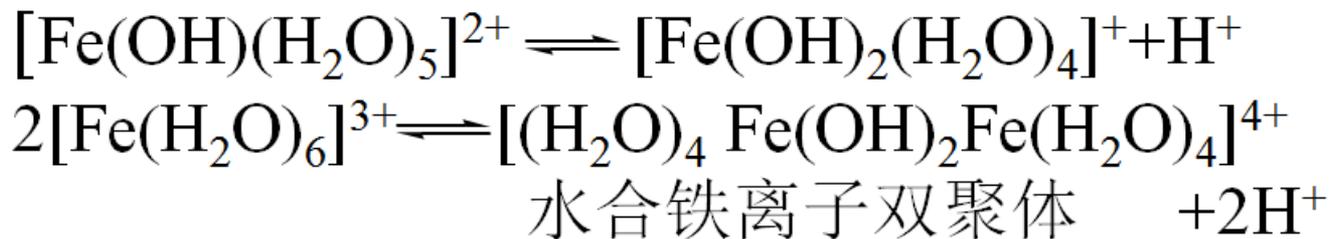
- ◆ 低熔沸点，易溶于有机溶剂，明显地具有共价性（∴ 离子极化）；
- ◆ 蒸汽中形成双聚分子
- ◆ 它可以使蛋白质沉淀，故可作为止血剂。



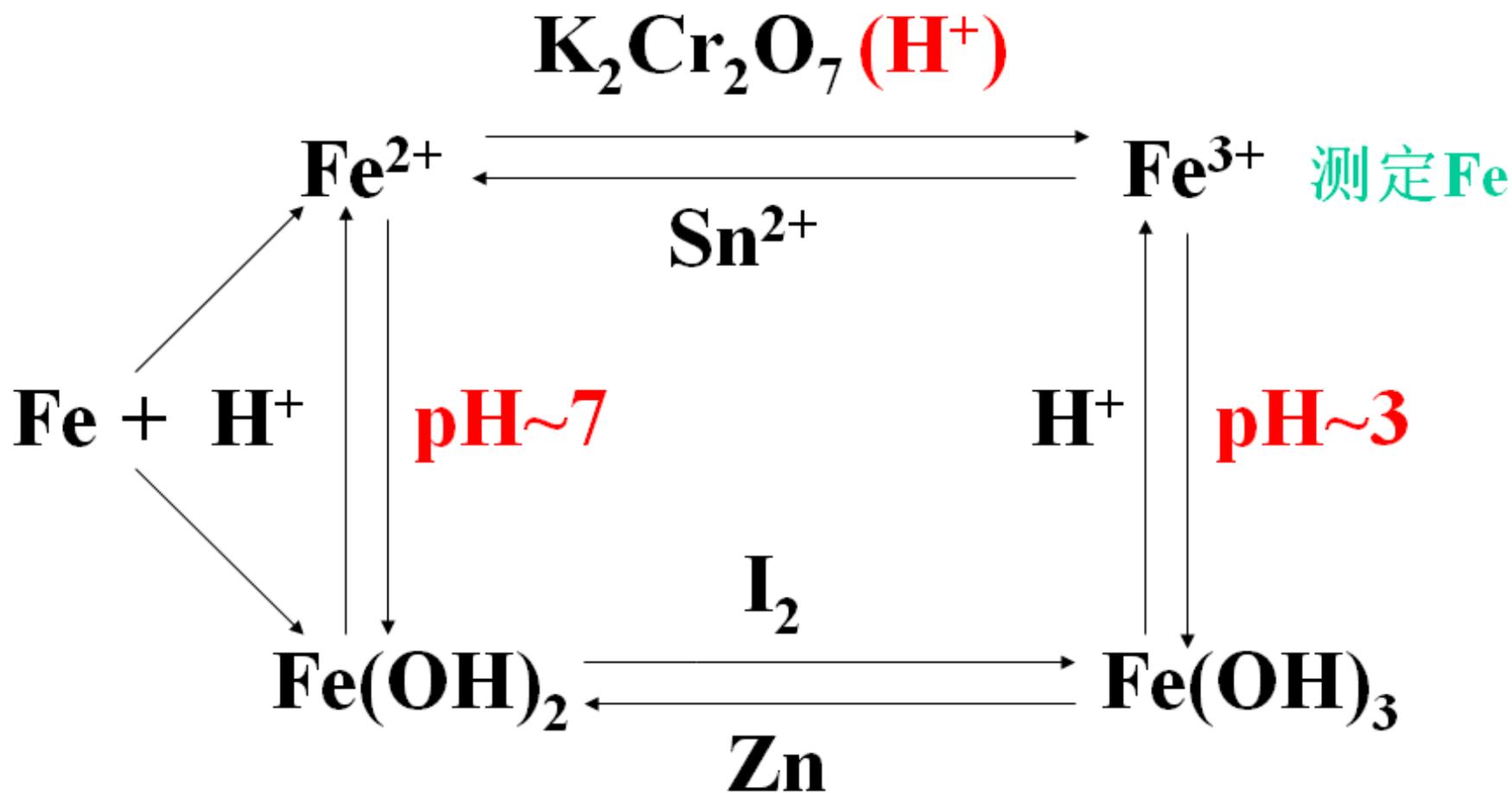
➤ 水解性:



Fe³⁺进一步水解:



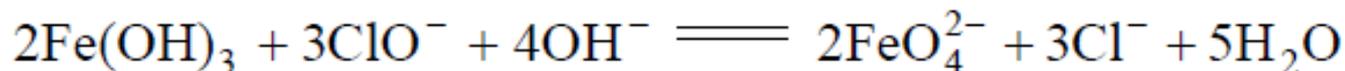
最终产物:
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



4. [+6]O.S : FeO_4^{2-}

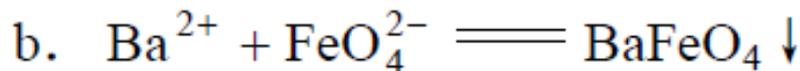
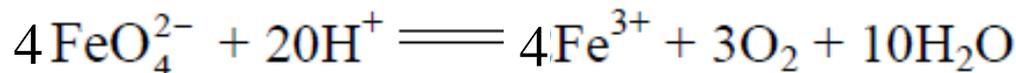
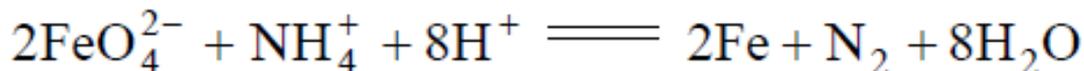
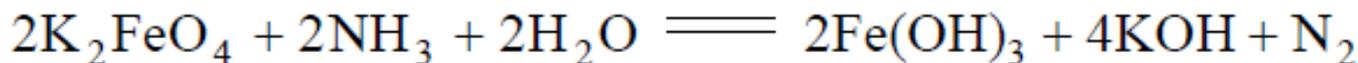
其颜色与 MnO_4^- 颜色相同 (紫色)

(1) preparation



(2) properties

a. 在酸性介质中，它是强氧化剂，其电极电位介于 MnO_4^- 和 O_3 之间：



5. 铁系元素的配合物

1) CN⁻的配合物

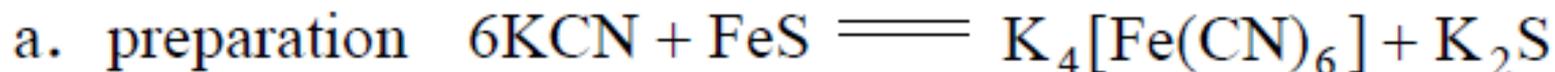
| | | | | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 离子 | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Co ³⁺ | Ni ²⁺ |
| 杂化轨道 | d ² sp ³ | d ² sp ³ | d ² sp ³ | dsp ² |
| K _稳 | 10 ³⁵ | 10 ⁴² | 10 ³⁰ | 10 ³¹ |
| 颜色 | 淡黄色 | 橙红色 | 紫色 | 黄色 |

2) NH₃的配合物

| | | | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 离子 | Co ²⁺ | Co ³⁺ | Ni ²⁺ |
| 杂化轨道 | sp ³ d ² | d ² sp ³ | sp ³ d ² |
| K _稳 | 10 ⁵ | 10 ³⁵ | 10 ⁸ |
| 颜色 | (橙黄色) | (棕黄色) | (深蓝紫色) |

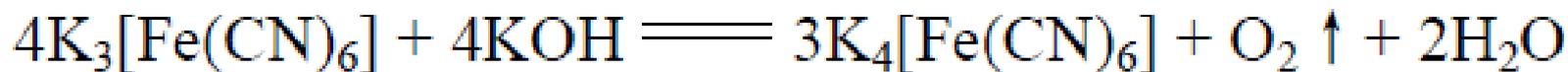


(1) $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ (黄血盐), $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ (赤血盐)

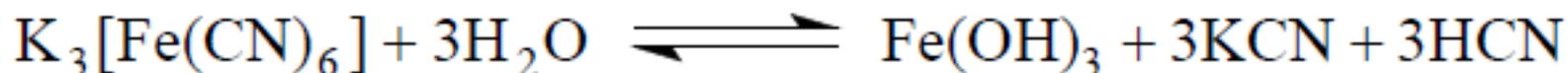


b. properties

(i) 在碱性溶液中, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 有氧化性:



(ii) 在中性溶液中, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 有微弱的水解作用, 因此配制赤血盐溶液时, 最好现配现用。



RESEARCH ARTICLE

View Article Online

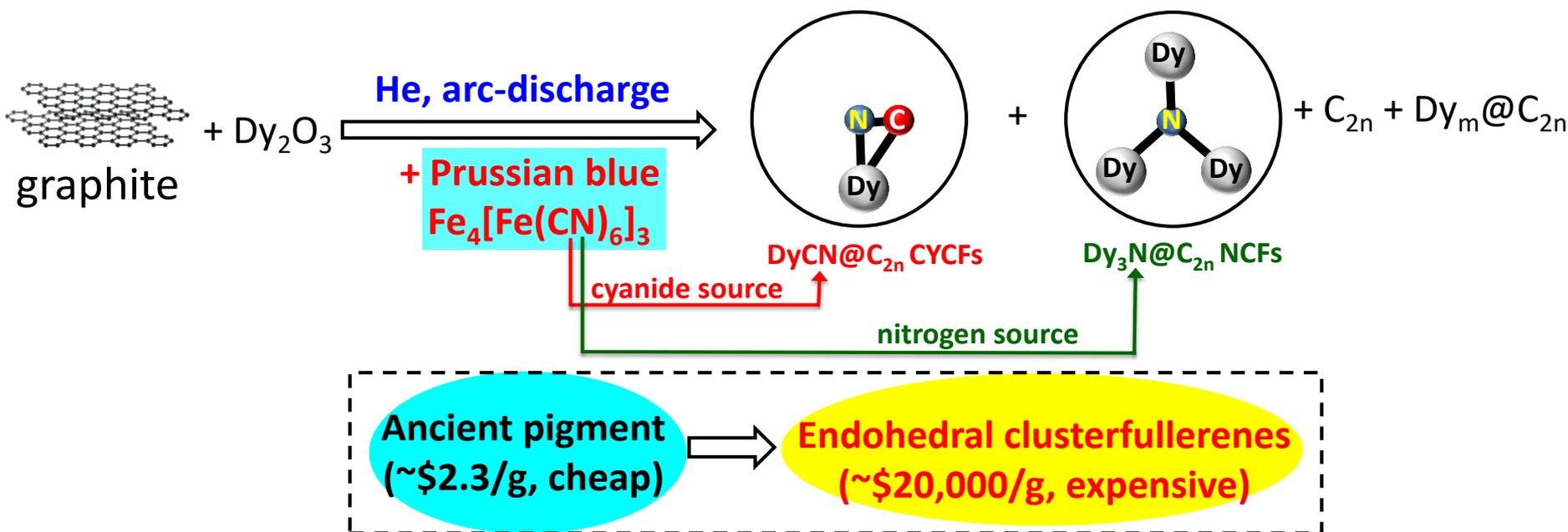
View Journal | View Issue



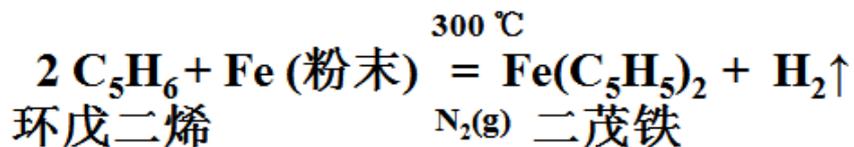
Ancient pigment to treasure: Prussian blue as a cheap solid cyanide/nitrogen dual-source affording the high-yield syntheses of pricey endohedral clusterfullerenes†

Cite this: *Inorg. Chem. Front.*, 2021, 8, 1719

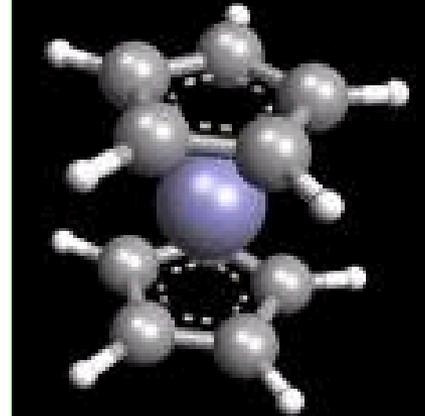
Jinpeng Xin,^{‡a} Fei Jin,^{‡a} Runnan Guan,^a Muqing Chen,^{ID a} Xiao-Ming Xie,^b Qianyan Zhang,^{*b} Su-Yuan Xie^b and Shangfeng Yang^{ID *a}



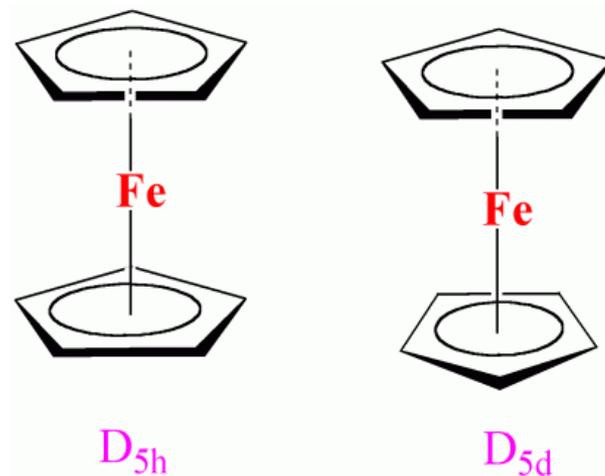
(2). 二茂铁 $(C_5H_5)_2Fe$



其中 $C_5H_5^-$ 含 Π_5^6



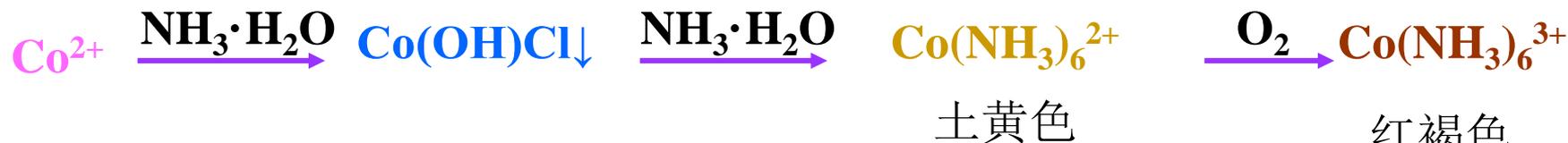
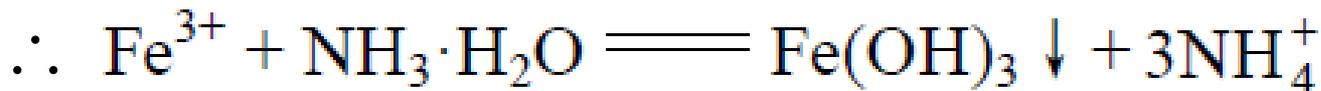
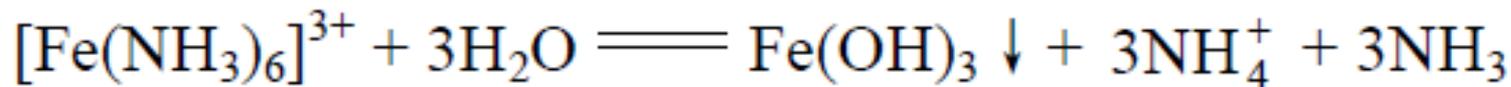
Fe (II)与环戊二烯基
(cyclopentadiene) 生成夹心式化合物 $Fe(C_5H_5)_2$ ，称为环戊二烯基铁（俗称为**二茂铁**）。二茂铁为橙黄色固体，易溶于有机溶剂。



二茂铁的重叠型和交错型构型

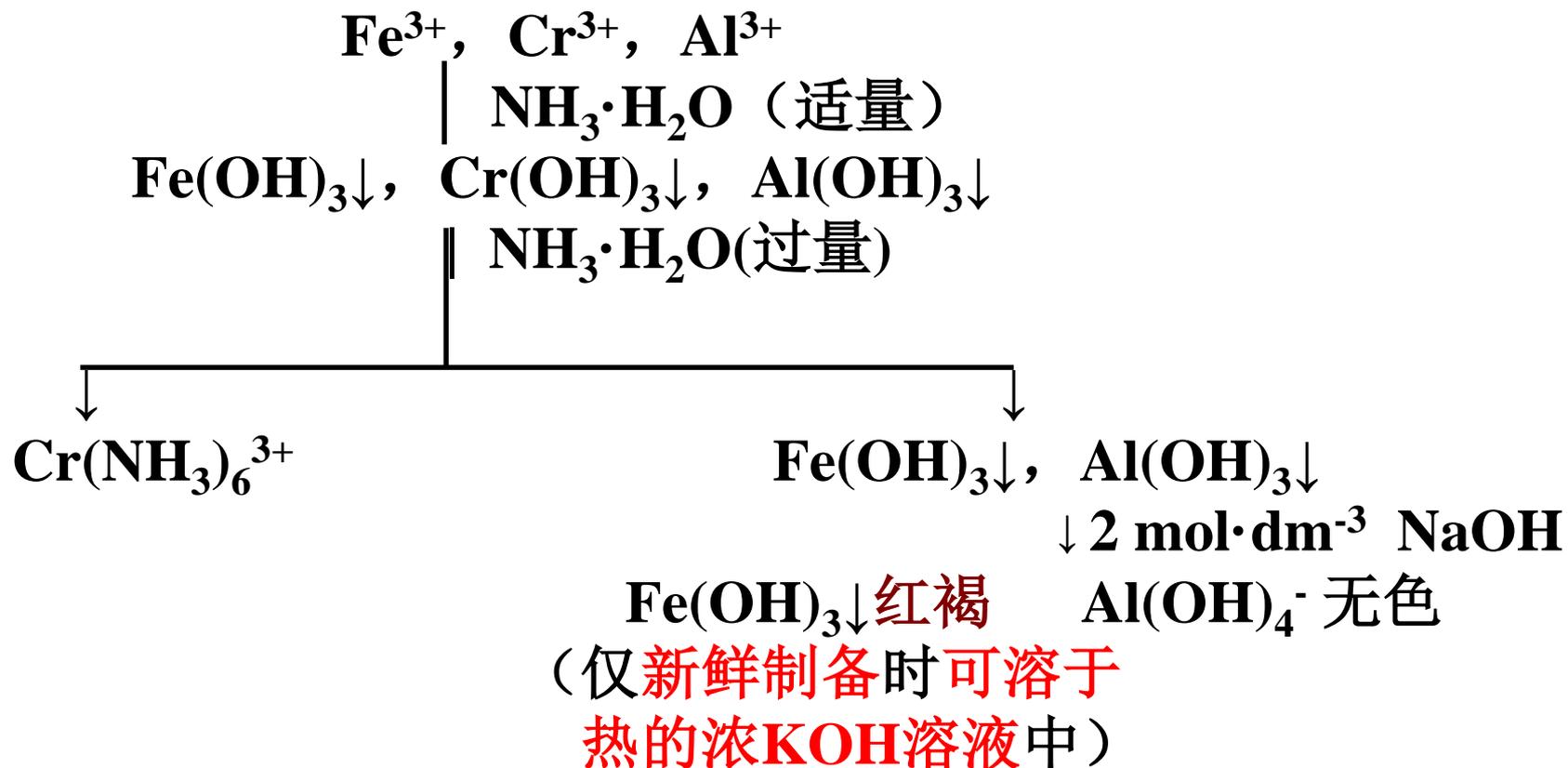
“**夹心式配合物**”：典型**共价化合物**，易溶于乙醚、苯、乙醇等有机溶剂， $m.p.173^\circ\text{C}$ ，逆磁性。用作有机合成催化剂。 $Mn^{(II)}$ 、 $Co^{(II)}$ 、 $Ni^{(II)}$ 也形成类似夹心式环戊二烯配合物，通式 $M(C_5H_5)_2$ ，或 $M(Cp)_2$ ，其中 $Cp^- = C_5H_5^-$ 。

(3) $\text{Fe}^{(III)}$ 的无水盐能结合氨，生成 $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ，但溶于水立即分解成 $\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$



※ 用氨水可分离 Fe^{2+} (或 Fe^{3+})与 Co^{2+} 、 Ni^{2+}

※ 氨水还可用于分离 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Al^{3+}

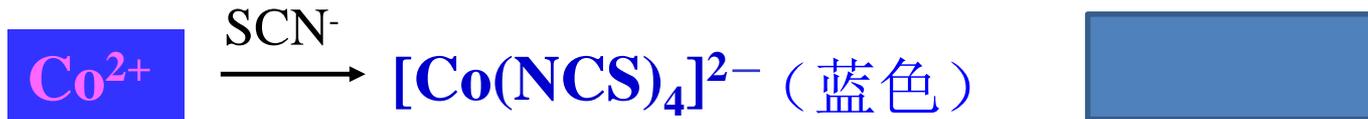


Fe³⁺ Cr³⁺ Al³⁺ 的异同

- 同:**
- 1) 水合离子均为 $[M(H_2O)_6]^{3+}$
 - 2) 易成矾;
 - 3) 与适量碱反应生成 $M(OH)_3$ 胶状沉淀;
 - 4) 易水解。

异:

| | | | |
|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1) 颜色不同; | $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ | $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ | $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ |
| | 淡紫色 | 紫色 | 无色 |
| 2) $M(OH)_3$ 不同; | $Fe(OH)_3$ | $Cr(OH)_3$ | $Al(OH)_3$ |
| | 红棕色 | 灰绿色 | 白色 |
| | 偏碱性 | 两性 | 两性 |
| 与氨水作用 | 不溶于氨 | 溶 | 不溶 |
| 3) 还原性不同 | 弱 | 碱性中 易被氧化 | 无 |



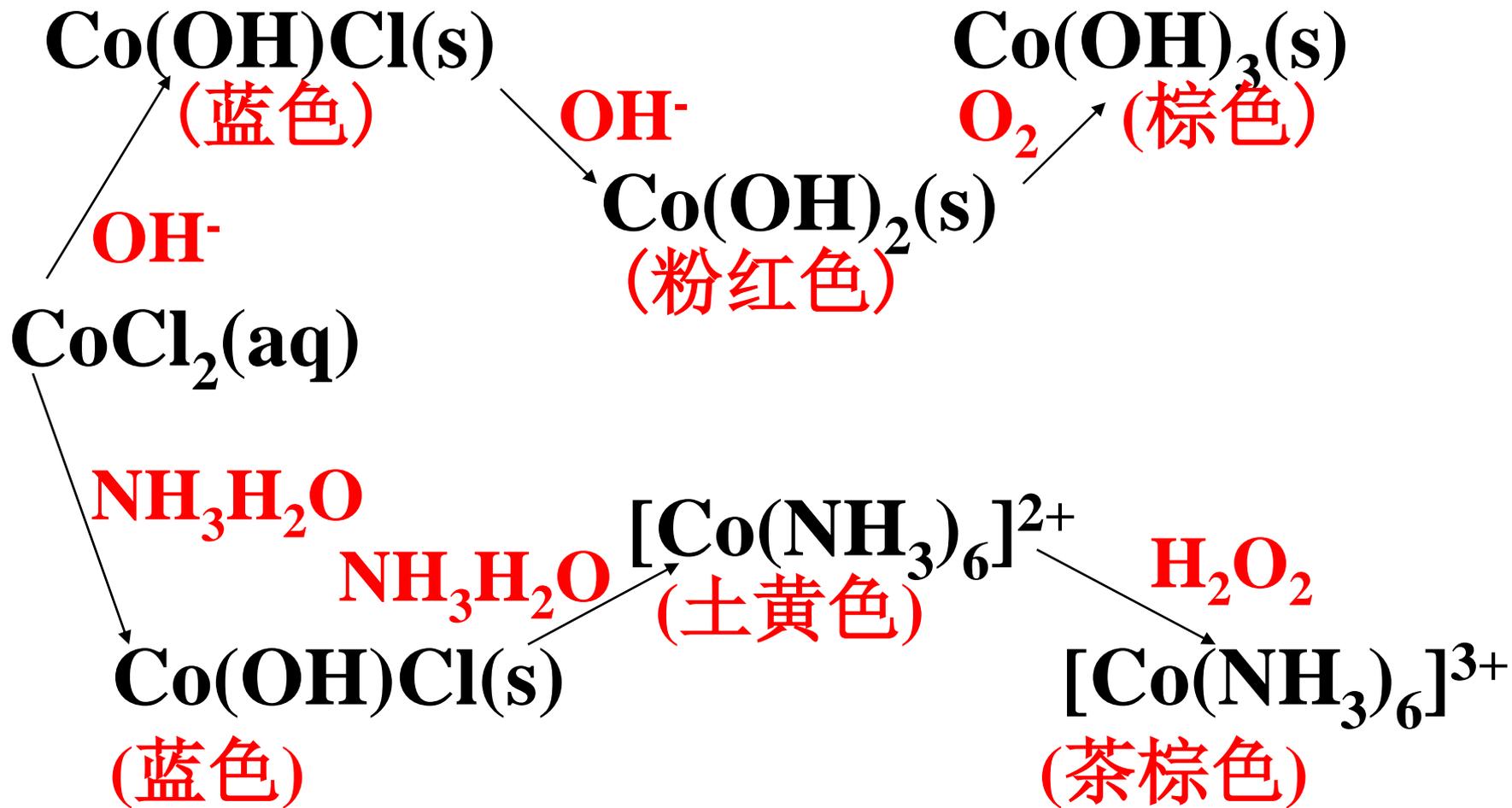
在水中不稳定, 而在戊醇, 丙酮等有机相稳定, 可鉴定 Co^{2+}

※ 鉴定 Co^{2+} 时, 如存在 Fe^{3+} 将干扰: 可利用 Fe^{3+} 与 F^- 和 PO_4^{3-} 形成无色配合物 FeF_6^{3-} 和 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 实现对 Fe^{3+} 的掩蔽。

铁的重要化合物

| | | | | | |
|--|--|---|---|--|--|
| | 氯化铁 FeCl_3 | 硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 氯化亚铁 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 硫酸亚铁铵 (Mohr 盐) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 颜色和状态 | 黑褐色层状晶体 | 淡紫色晶体 | 透明淡蓝色晶体 | 淡绿色晶体 | 绿色晶体 |
| 密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 2.898 | 1.68 | 1.937 | 1.895~1.893 | 1.87 |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 306 | 47.2 | - | | - |
| 受热时的变化 | 371 $^{\circ}\text{C}$ 时沸腾，部分分解，100 $^{\circ}\text{C}$ 时已显著挥发，见光还原为 FeCl_2 。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 37 $^{\circ}\text{C}$ 熔化，100 $^{\circ}\text{C}$ 挥发，250 $^{\circ}\text{C}$ 分解出 Fe_2O_3 等 | 50 $^{\circ}\text{C}$ 时失去一部分 HNO_3 ，高温下分解为 Fe_2O_3 (125 $^{\circ}\text{C}$ 沸腾) | $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中其中部分氧化变为草绿色 | 在空气中风化变为白色粉末，热至73 $^{\circ}\text{C}$ 时变白，90 $^{\circ}\text{C}$ 时熔融，250 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解，失去 SO_3 | 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右失去结晶水 |
| 溶解度 ($\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$) (无水盐) | 91.8，也能溶于乙醇、甘油、乙醚和丙酮中 | 83.8 | 64.5(10 $^{\circ}\text{C}$)易溶于乙醇，不溶于乙醚 | 26.5，能溶于甘油，不溶于乙醇，水溶液易被氧化 | 26.9(20 $^{\circ}\text{C}$)，在潮湿空气中和水溶液中较稳定 |

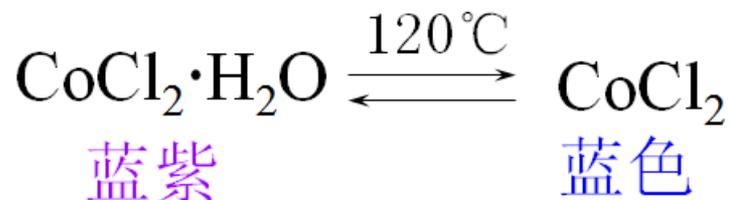
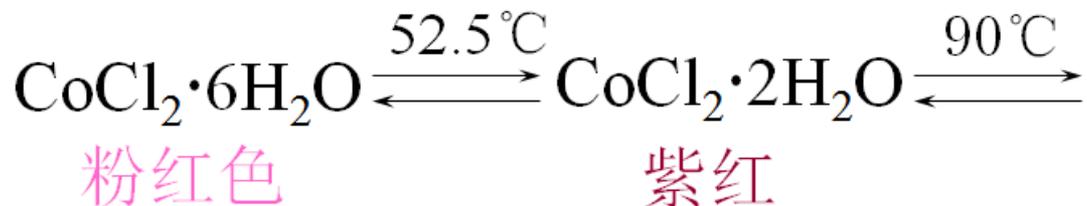
6. 钴的化合物Co(II)－ Co(III)



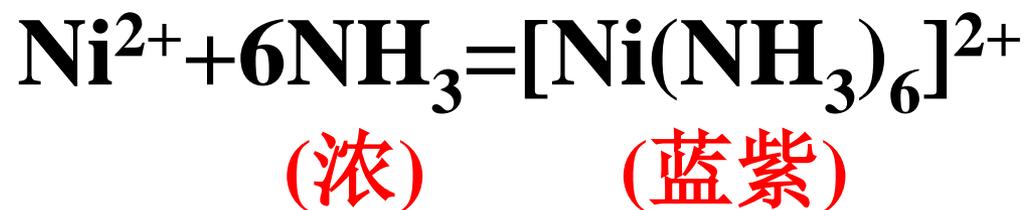
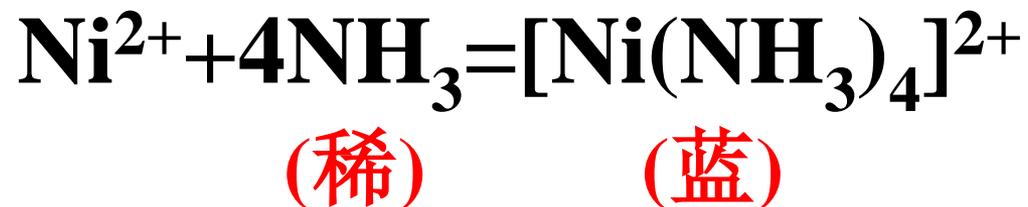
$$E^\theta([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0.1\text{V}$$

$$E^\theta([\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}) = -0.81\text{V}$$

➤ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 可用于制造变色硅胶



7. 镍的化合物Ni(II)－ Ni(III)



※ 镍的+2价化合物稳定

(5) the important complexes of nickel and cobalt

a. Co^{2+} 盐、 Ni^{2+} 盐形成配合物的能力大于铁盐

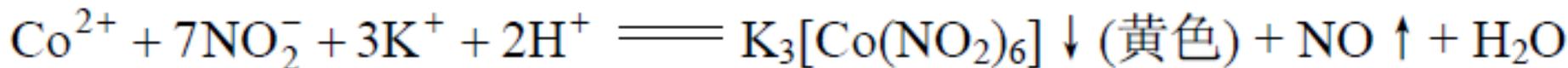
b. $\varphi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\text{III}} = +1.84\text{V}$

$$\varphi_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}}^{\text{III}} = +0.1\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}}^{\text{III}} = -0.81\text{V} \quad \text{※ } \text{Co}^{2+} \text{ 的配合物是强还原剂}$$



Co^{2+} 盐形成的配合物溶解度小:



※ 该反应可以鉴别 K^+ 或 Co^{2+}

CN⁻ 与CO、N₂等电子体, $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$

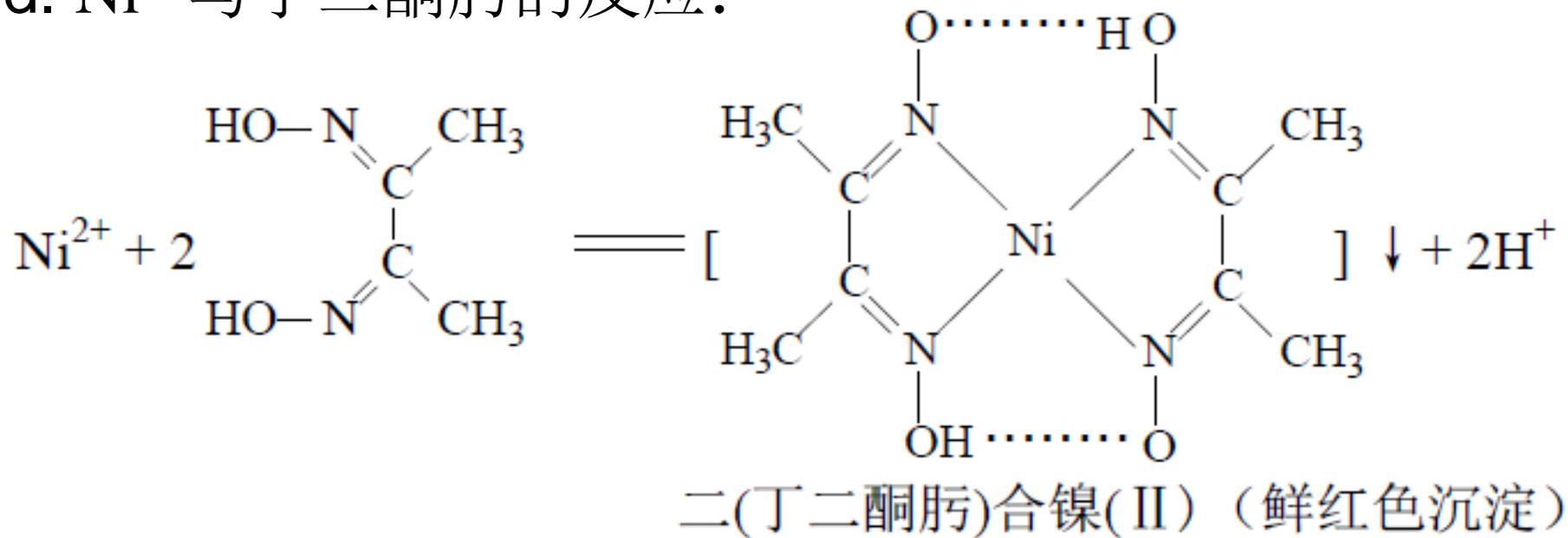
| | | | |
|----------------|-------------------------------|-----------------------|-----|
| $K_{\text{稳}}$ | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 2.51×10^{35} | |
| | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | 3.98×10^{43} | |
| | $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ | 1.23×10^{19} | |
| | $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ | 1.01×10^{64} | 黄色 |
| | $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ | 2.00×10^{31} | 杏黄色 |

$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 显极强还原性:



可计算衍生电位 $\Phi^{\ominus} [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}] = -0.81 \text{ V}$

d. Ni^{2+} 与丁二酮肟的反应:

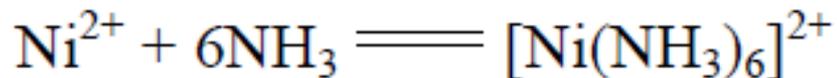


※ 该反应可以用来鉴别 Ni^{2+} 离子

e. Ni^{2+} 形成其他配合物:



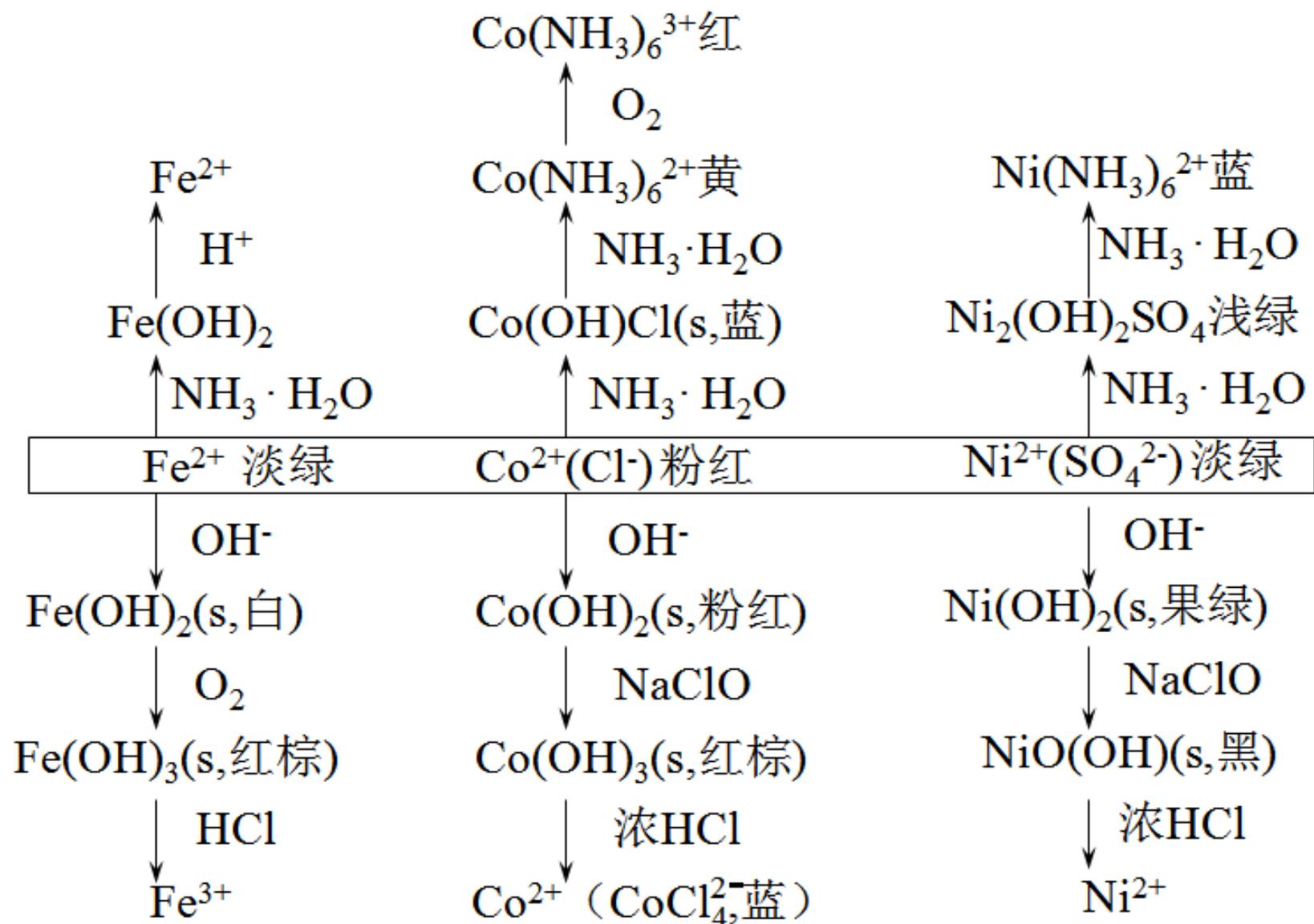
※ Ni^{2+} 采取 dsp^2 杂化, 由于 Ni^{2+} 中的 3d^8 电子与 CN^- 的强烈相互排斥, 使 Ni^{2+} 稍微离开平面四方中心, 形成变形平面四方。



Ni^{2+} 采取 sp^3d^2 杂化

钴(II)和镍(II)的重要化合物

| | 氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 硫酸钴 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 氯化镍 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
|--|--|--|--|--|---|
| 颜色和状态 | 粉红色晶体 | 淡紫色晶体 | 草绿色晶体 | 暗绿色晶体 | 青绿色晶体 |
| 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 1.92 | 1.924 | 3.55(无水) | 1.98 | 2.05 |
| 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 722(无水) | 96~98 | 1001(无水) | | |
| 受热时的变化 | 30~35 $^{\circ}\text{C}$ 开始风化, 无水 CoCl_2 为蓝色粉末, 能升华 | 加热时失去结晶水, 灼热时, 也不易分解 | 在干空气中易风化, 在潮湿空气中易潮解, 在真空中加热升华不分解 | 灼烧时得无水粉末, 无水 NiSO_4 呈亮黄色, 在空气中吸水 | 57 $^{\circ}\text{C}$ 时溶于其结晶水中, 进一步加热失去结晶水, 灼烧时可得 Ni_2O_3 |
| 溶解度 | 50.4, 能溶于丙酮和乙醇中 | 36.21, 易溶于甲醇, 无水 CoSO_4 极难溶于水 | 64.2, 溶于乙醇 | 32(10 $^{\circ}\text{C}$), 不溶于乙醇和醚中 | 96.3, 能溶于乙醇, 在空气中易风化或潮解 |



鉴定： $\text{Fe}(\text{NCS})_n^{3-n}$ 血红 $\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ 天蓝 $\text{Ni}(\text{DMG})_2(\text{s}, \text{鲜红})$
 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x(\text{s}, \text{蓝})$ (丙酮)

§ 19.2 铂系元素 the platinum elements

一、General properties

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt | (Au) |
|-----|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| 稀少: | 10 ^{-80%} | 10 ^{-6~10⁻⁷} | | 10 ⁻⁷ | 10 ^{-60%} | | 10 ^{-70%} |
| 比重: | 12.41 | 12.41 | 12.02 | 22.57 | 22.42 | 21.45 | 19.32 |
| | 4d ⁷ 5s ¹ | 4d ⁸ 5s ¹ | 4d ¹⁰ 5s ⁰ | 5d ⁶ 6s ² | 5d ⁷ 6s ² | 5d ⁹ 6s ¹ | |
| 价态: | +4 | +3 | +2 | +6 | +3 | +2 | |
| | (+8) | | (+4) | (+8) | (+4) | (+4) | |
| | 轻铂金属 | | | 重铂金属 | | | |

| | | |
|--|---|--|
| 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 |
| 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 |

ns轨道上除了Os, Ir有2个电子外, 其余都只有1或0个电子, 这种情况说明铂系元素原子的价电子有从**ns**轨道移到**(n-1)d**轨道的强烈趋势, 也说明它们的**(n-1)d**, **ns**原子轨道之间的能级间隔小。

| | | |
|--------|------|-------|
| Ru | Rh | Pd |
| +4(+8) | +3 | +2 |
| Os | Ir | Pt |
| +6+8 | +3+4 | +2,+4 |

高氧化态稳定性增强

高氧化态稳定性减弱

the basic properties of platinum elements

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|---------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|--------|------------|
| Valence electron | $4d^75s^1$ | $4d^85s^1$ | $4d^{10}$ | $5d^66s^2$ | $5d^9$ | $5d^96s^1$ |
| Atomic number | 44 | 45 | 46 | 76 | 77 | 78 |
| Atomic radius/pm | 130 | 135 | 140 | 135 | 136 | 135 |
| ionic radius /pm | 76(+4) | 80.5(+3) | 100(+2) | 77(+4) | 82(+3) | 94(+2) |
| $I_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 711 | 720 | 805 | 840 | 880 | 870 |
| Electronegativity (pauling) | 2.2 | 2.28 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.28 |
| $\varphi_{M^{2+}(aq)/M(s)} (V)$ | 0.45 | 0.6 | 0.85 | 0.85 | 1.0 | 1.2 |

Ref.: <http://www.webelements.com/>

- **惰性**，多以单质形式存在，但分散于各种矿石中，且它们性质相近，也常共生在一起。
- 熔点通常较高 (Os: 3273 K; Pd: 1773 K)。
- 强催化性能：所有的铂系金属都有催化性能，例如合成氨用Ru催化剂；氨氧化法制硝酸用Pt~Rh(90:10)合金或Pt-Ru-Pd(90:5:5)合金作催化剂。
- 强吸氢能力：**Pd**是“吸氢能手”。
- **Pt** 世界储量71000吨（1998年），已生产8000吨
 - 南非88.7% 俄罗斯8.7% 美国 1% 中国 < 0.1% 1999年进口26.4吨

二、The simple substances

1. Physical properties

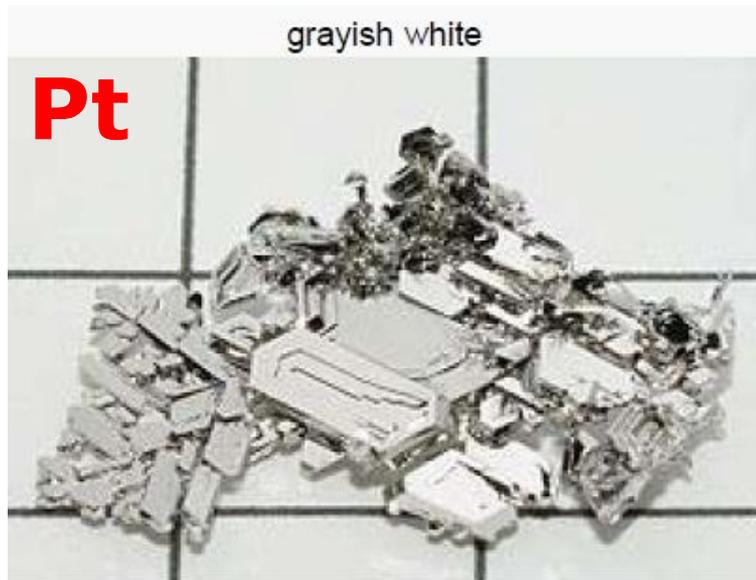
(1) 颜色：除Os为蓝灰色外，其余都是银白色

(2) 熔点高：这六种元素中，Os熔点最高，Pd熔点最低

(3) 硬度 Ru Rh Pd Os Ir Pt

6.5 - 4.8 7.0 6.5 4.3

(4) 延展性：铂的延展性最好，冷轧可制0.0025mm的铂箔



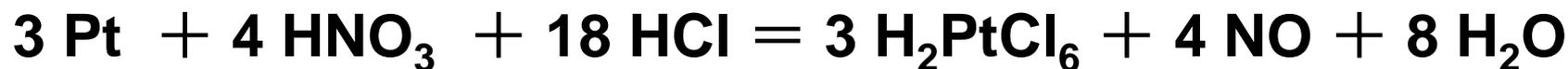
2. Chemical properties:

(1) 化学稳定性特别高:

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|-------------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| $\varphi_{M^{2+}/M}^{\blacksquare}$ | 0.45 | 0.60 | 0.85 | 0.85 | 1.0 | 1.2 |

(2) Reaction with acids:

Pd、Pt溶于王水，Pd也可溶于浓HNO₃和热、浓H₂SO₄中，Pt可溶于HCl-H₂O₂、HCl-HClO₄中；其余的四种元素Ru, Rh, Os, Ir不仅不溶于普通强酸，连王水也不溶！



Note: Pt还溶于HCl-H₂O₂、HCl-HClO₄，热浓H₂SO₄ [生成Pt(OH)₂·(HSO₄)₂]；同时易受熔融NaOH，Na₂O₂ 腐蚀；S或MS在加热时能与Pt作用；更易与Se、Te结合，特别是P或磷化物及还原气氛中的磷酸盐均易与Pt化合。

(3) Reaction with bases:

所有铂系金属在有氧化剂存在时，与碱一起熔融，成为可溶性化合物，所以白金坩埚（Pt）不能用于NaOH-Na₂O₂或者Na₂CO₃-S。

∴ 熔碱实验宜用Ni坩埚，不用Pt、Fe、陶瓷、石英（SiO₂）坩埚。



(4) Reaction with non-metals:

➤ 在常温下，铂系元素不与非金属反应，只有粉状Os在室温下的空气中会慢慢地被氧化：



➤ 在高温下，Pt系元素与S、P、F₂、Cl₂等非金属反应，但不与N₂反应

(5) 铂系元素的**催化活性很高**，金属细粉（铂黑）的催化活性尤其大。

(6) 大多数的铂系金属能吸收气体，特别是氢气：

➤ **Pd吸收氢气最多**，常温下，1体积的Pd能溶解200体积以上的氢气；在真空中金属Pd加热到200°C，溶解的H₂就完全放出来。

➤ **Pt溶解O₂的能力强**：1体积Pt能溶解70体积左右的氧

⇐ **铂系元素吸收气体的性质和它们的高催化活性有密切关系**



The Nobel Prize in Chemistry 2007
Gerhard Ertl

Share this:

The Nobel Prize in
Chemistry 2007



Photo: U. Montan

Gerhard Ertl

Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 2007 was awarded to Gerhard Ertl "for his studies of chemical processes on solid surfaces".

本刊专稿(Special to S&T Review)

科技导报 2007年 第25卷 第24期 (总第246期)

固体表面化学过程

——2007年度诺贝尔化学奖成果简介

马秀芳^{1,2}, 邓辉球², 李微雪¹

1. 中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 大连 116023

2. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082

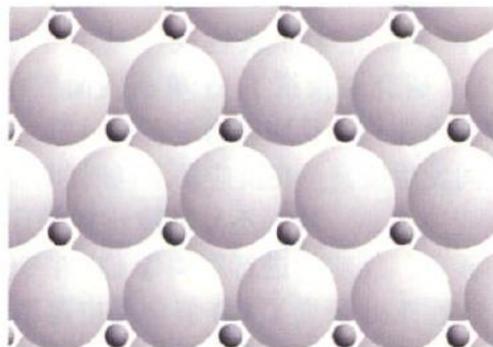


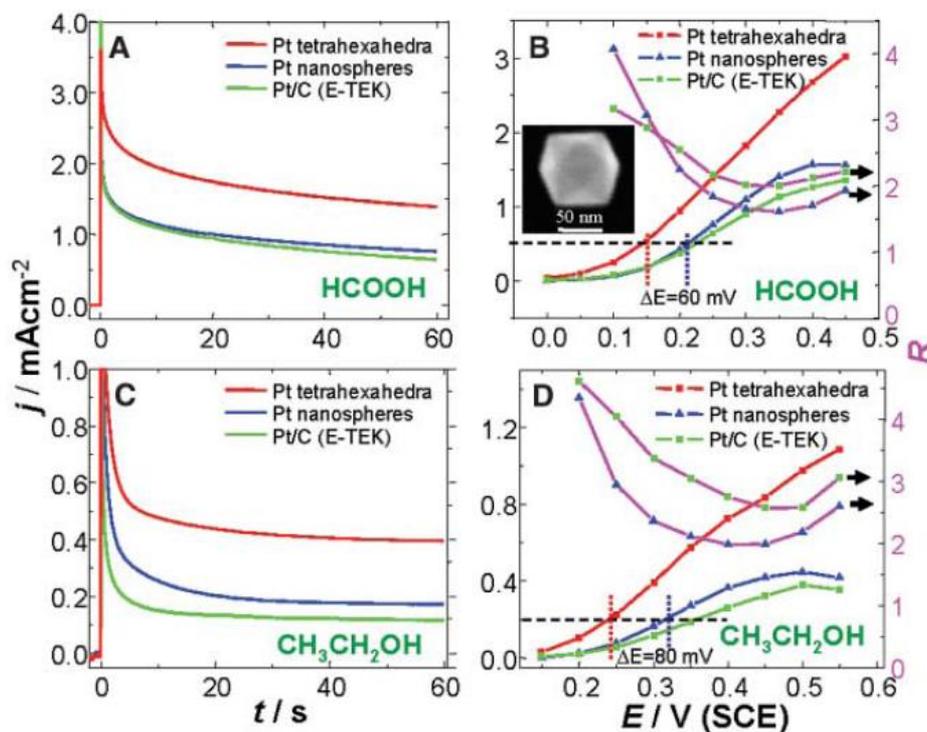
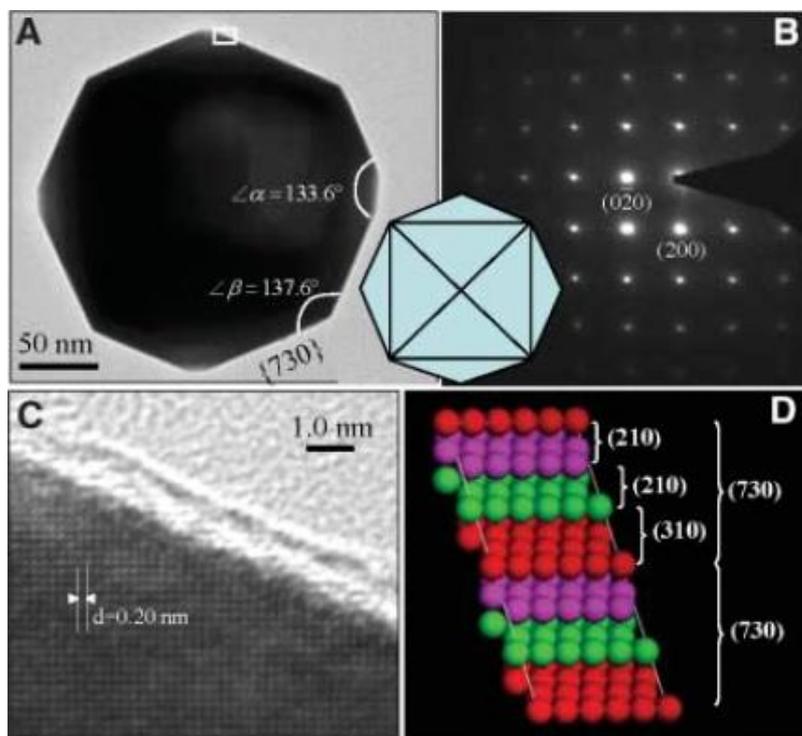
图2 1层H原子(小球)在Pt(111)面(大球)吸附的结构

Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity

Na Tian,¹ Zhi-You Zhou,¹ Shi-Gang Sun,^{1*} Yong Ding,² Zhong Lin Wang^{2*}

Science **316**, 732 (2007);
DOI: 10.1126/science.1140484

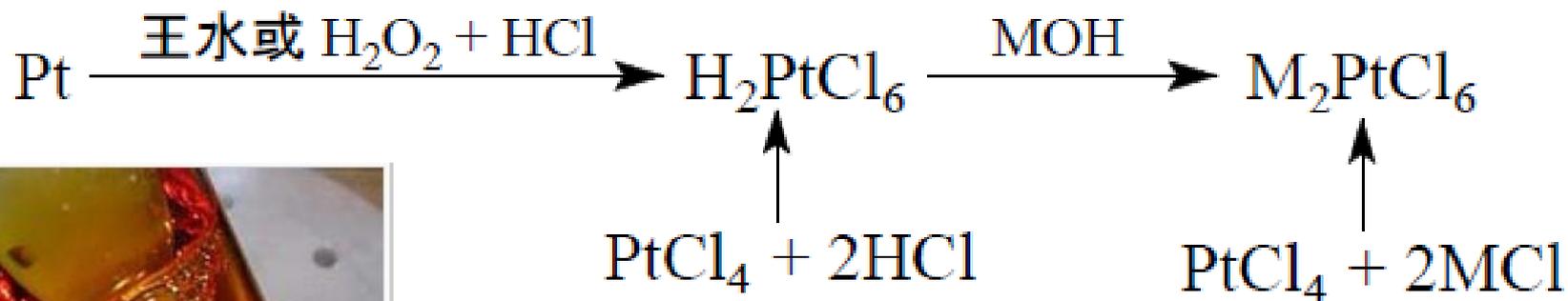
The shapes of noble metal nanocrystals (NCs) are usually defined by polyhedra that are enclosed by {111} and {100} facets, such as cubes, tetrahedra, and octahedra. Platinum NCs of unusual tetrahedral (THH) shape were prepared at high yield by an electrochemical treatment of Pt nanospheres supported on glassy carbon by a square-wave potential. The single-crystal THH NC is enclosed by 24 high-index facets such as {730}, {210}, and/or {520} surfaces that have a large density of atomic steps and dangling bonds. These high-energy surfaces are stable thermally (to 800°C) and chemically and exhibit much enhanced (up to 400%) catalytic activity for equivalent Pt surface areas for electro-oxidation of small organic fuels such as formic acid and ethanol.



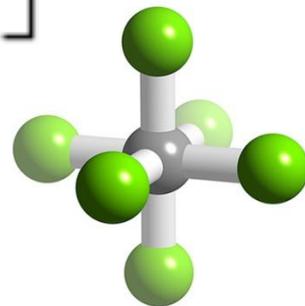
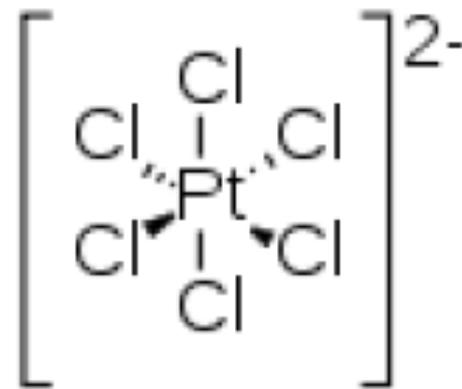
三、Their compounds

1. [+4]O.S: H_2PtCl_6 , M_2PtCl_6

(1) 制备:



Platinum is being dissolved in hot aqua regia



Na_2PtCl_6 橙红色晶体，易溶于水、乙醇；

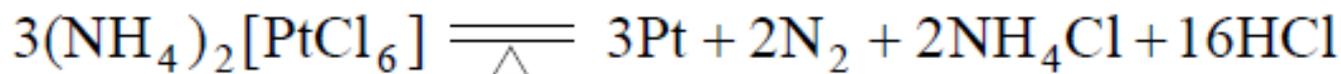
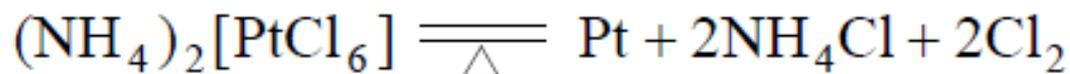
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 橙红色晶体；

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 K_2PtCl_6 黄色晶体难溶于水。

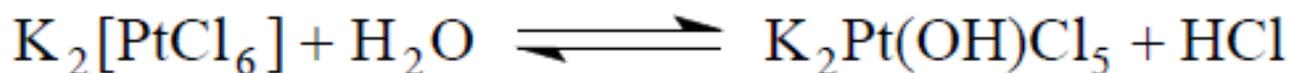
(2) 性质:

a. NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的 PtCl_6^{2-} 盐都是黄色八面体晶体，难溶

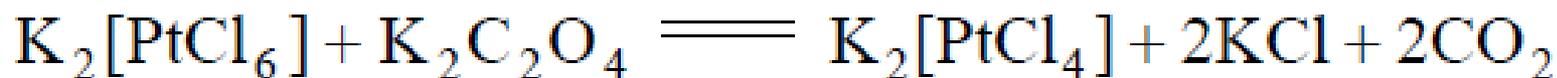
b. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 的热分解:



c. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 与水作用生成碱式盐:



d. 与还原剂反应，生成 $\text{Pt}(\text{II})$ 的盐



e. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 在水中非常稳定，但氯可被 Br^- , I^- 取代

稳定性: $[\text{PtCl}_6]^{2-} < [\text{PtBr}_6]^{2-} < [\text{PtI}_6]^{2-}$

黄色 深红色 黑色

$\therefore \text{Pt}(\text{IV})$ 是软酸

HSAB (Hard-Soft-Acid-Base)

软硬酸碱理论

The HSAB concept is an acronym for 'hard and soft (Lewis) acids and bases'. Also known as the Pearson acid base concept, HSAB is widely used in chemistry for explaining stability of compounds, reaction mechanisms and pathways. It assigns the terms 'hard' or 'soft', and 'acid' or 'base' to chemical species. **'Hard' applies to species which are small, have high charge states (the charge criterion applies mainly to acids, to a lesser extent to bases), and are weakly polarizable.** **'Soft' applies to species which are big, have low charge states and are strongly polarizable.**

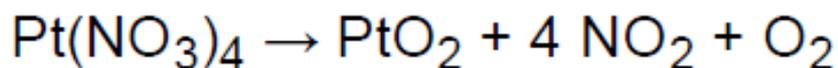
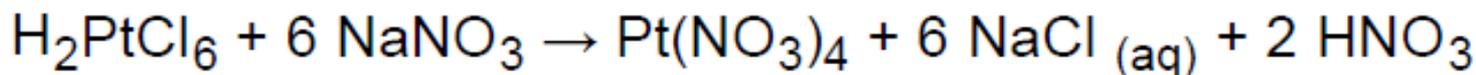
Classification of hard and soft acids

| Hard Acids | Hard Bases |
|---|---|
| H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , $Cl^{(III)}$, $I^{(V)}$, $I^{(VII)}$ | NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , R_2O , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- |
| Borderline Acids | Borderline Bases |
| Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+} | $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- |
| Soft Acids | Soft Bases |
| Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ | H^- , R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO , SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RSH , $S_2O_3^{2-}$, I^- |

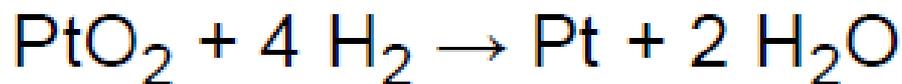
“硬亲硬，软亲软”
生成的化合物较稳定

➤ PtO₂

◆ **亚当斯催化剂**，通常以一水合物的形式存在，是有机合成中氢化和氢解反应的催化剂，深褐色粉末。加热超过650°C时分解为金属铂和氧气。

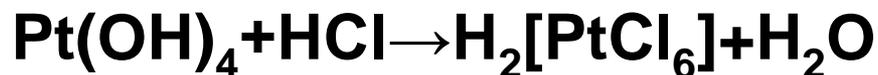


◆ 二氧化铂自身无催化活性，但遇氢气后，可转变为有催化活性的铂黑⇒用于氢化、氢解、脱氢和氧化反应。



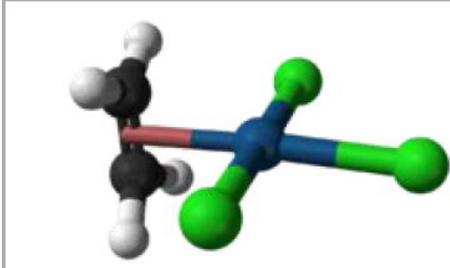
➤ Pt(OH)₄

两性：

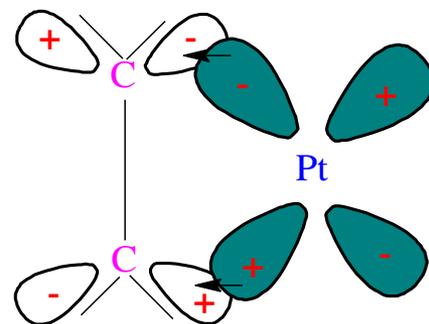
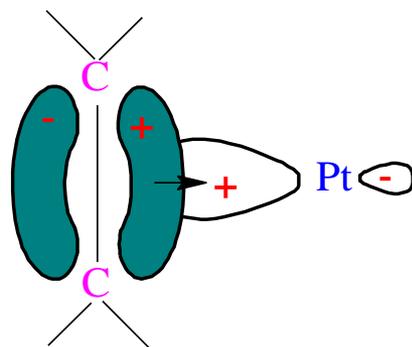
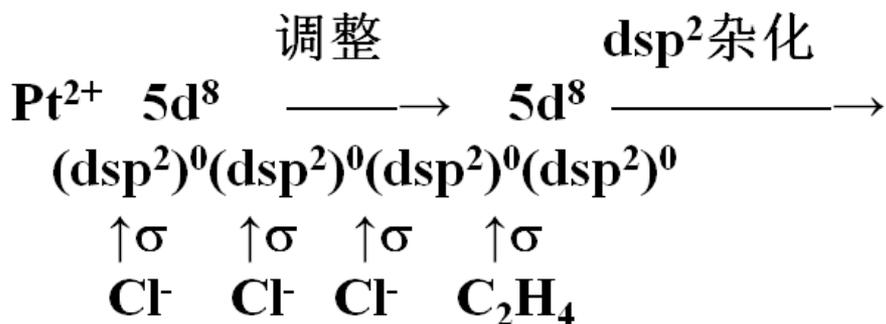
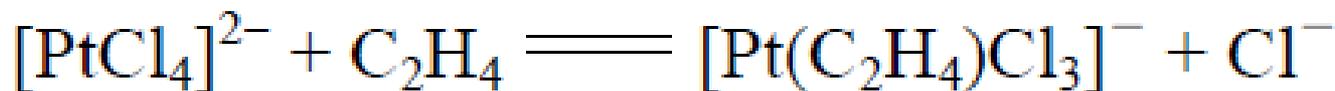


2. [+2]O.S

Pt²⁺, Pd²⁺: d⁸, 内轨型, dsp² 平面构型



➤ Zeise盐: K[Pt(C₂H₄)Cl₃], 第一个π-配合物



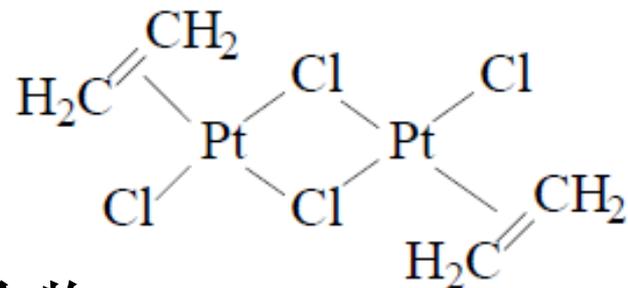
其中Pt(II) - C₂H₄成键为“协同成键”:



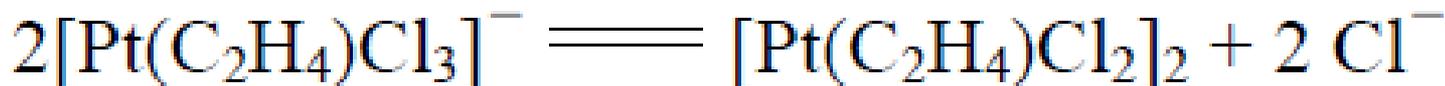
σ 配键

反馈π键

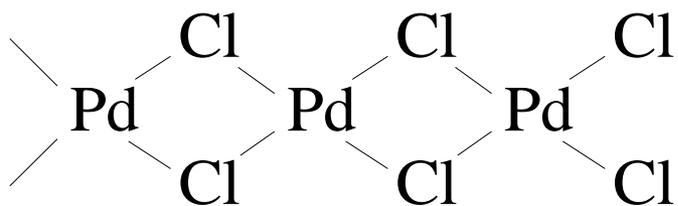
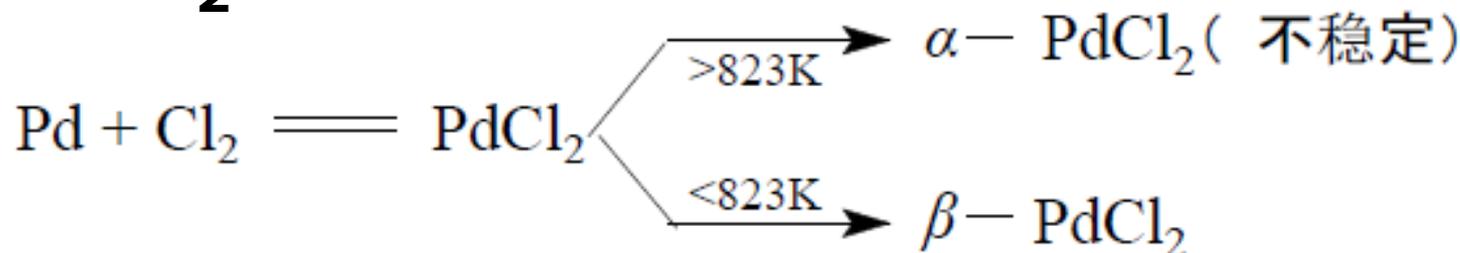
使C-C键级 ↓, C₂H₄活化,
可用作有机合成催化剂。



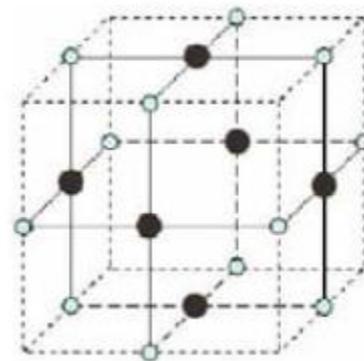
➤ [Pt(C₂H₄)Cl₃]⁻发生双聚, 可形成中性化合物:



➤ PdCl₂:



$\alpha\text{-PdCl}_2$ 为扁平链状结构



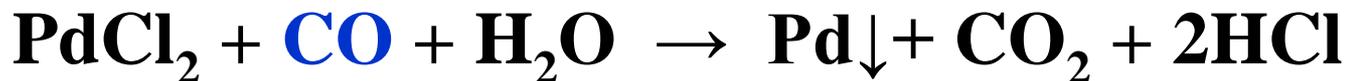
$\mu_2\text{-Cl}$ 在十二条棱上
Pd 在立方体的六个面心上

● — Pd
○ — Cl

$\beta\text{-PdCl}_2$ (cluster)

◆ PdCl₂用作乙烯氧化成乙醛的催化剂，是重要的配位催化反应催化剂。

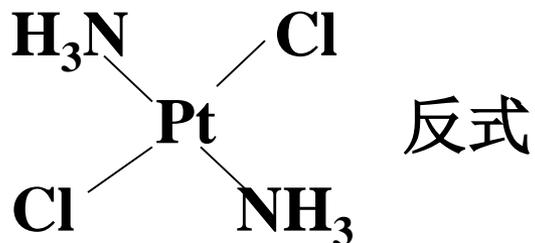
◆ PdCl₂水溶液遇CO即被还原成金属钯（黑色）：



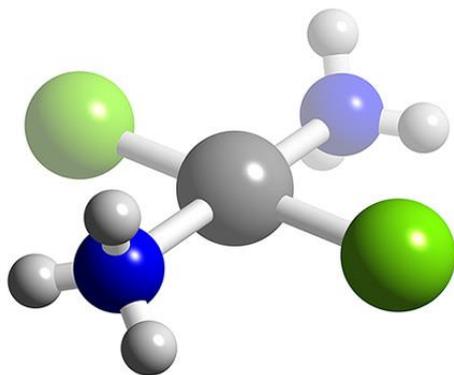
※ 此反应可用于鉴定CO

➤ **Pt(NH₃)₂Cl₂: platin**

为反磁性物质，其结构为平面正方形：



trans - PtCl₂(NH₃)₂

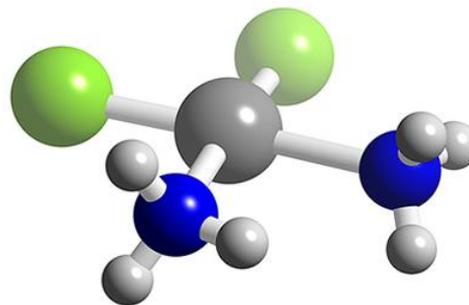


淡黄色 $\mu = 0$

0.0366 g/100g H₂O

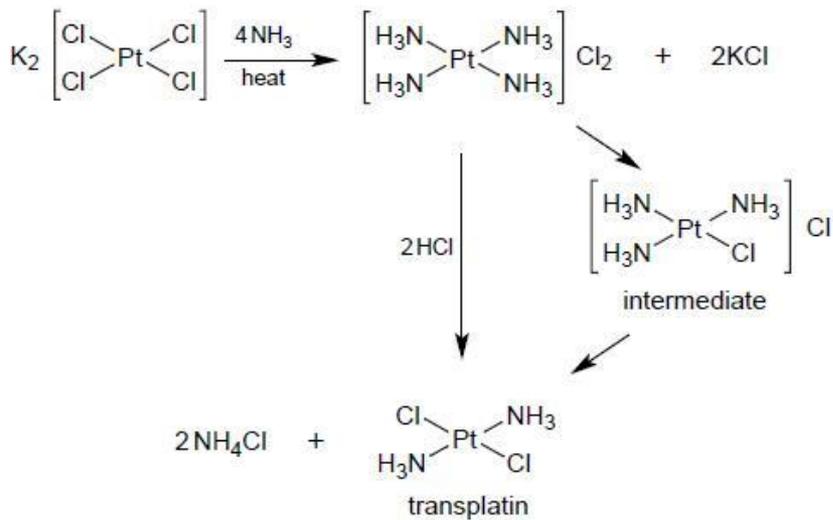


cis - PtCl₂(NH₃)₂

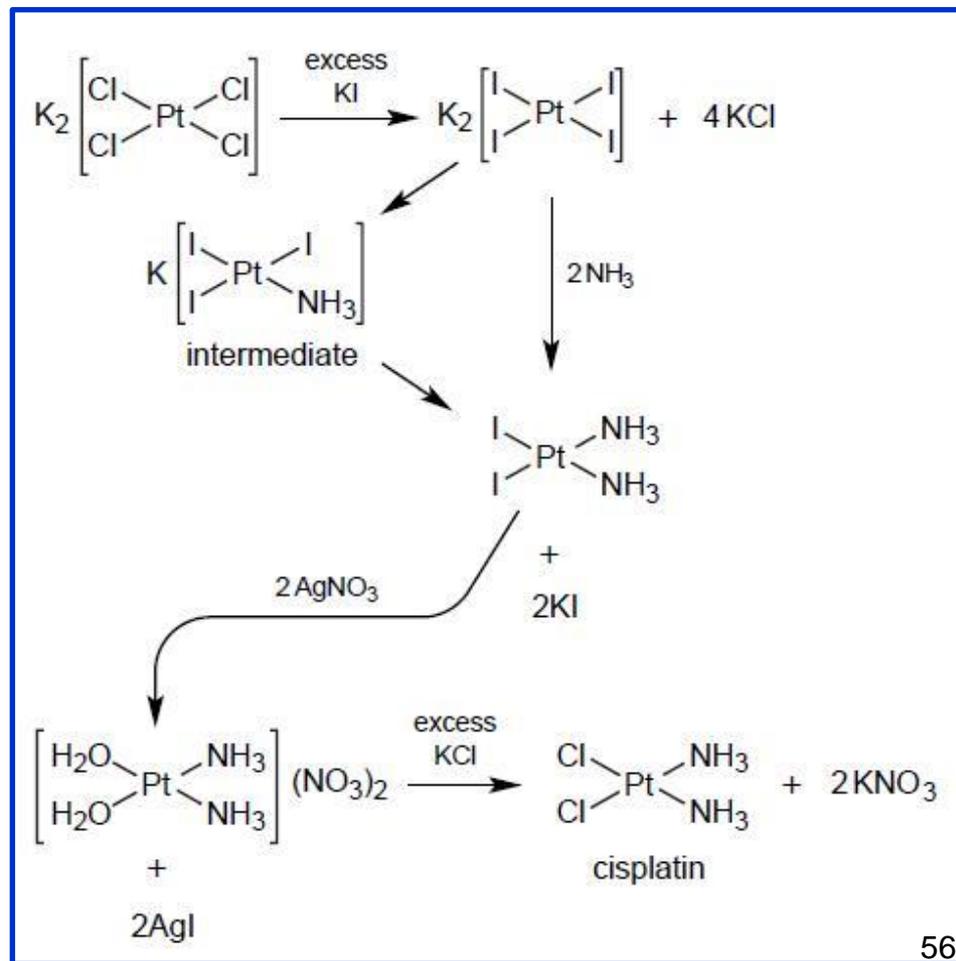


棕黄色 $\mu \neq 0$

0.2577 g/100g H₂O



作用机理：顺铂进入体内后，一个氯缓慢被水分子取代，形成 $[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]^+$ ，其中的水分子很容易脱离，从而铂与DNA碱基一个氮原子位点发生配位。然后另一个氯脱离，铂与DNA单链内两点或双链发生交叉联结，抑制癌细胞的DNA复制过程，使之发生细胞凋亡。



顺铂 (Cisplatin, CDDP) 是一种含铂的抗癌药物，即顺式-二氯二氨合铂(II)，棕黄色粉末，属于细胞周期非特异性药物，对肉瘤、恶性上皮肿瘤、淋巴瘤及生殖细胞肿瘤都有治疗功效。它是一大类铂类药物中最早被合成的一个，结构最简单且作用机理明确，它的发现又导致了其他抗癌药物的研制，包括卡铂、奥沙利铂、奈达铂及赛特铂等。

3. [+6]O.S PtF₆: 最强的氧化剂之一

XePtF₆ (六氟合铂酸氙) --- 首个稀有气体化合物
(稀有气体化学引人注目的第二次大发现)



Coordination Chemistry Reviews
 197 (2000) 321–334

COORDINATION
 CHEMISTRY
 REVIEWS

www.elsevier.com/locate/ccr

1962年3月22日下午6时45分 **Bartlett N**
 第一个观察到“惰性气体”元素的化学行为：**XePtF₆ (橙黄色固体)!**

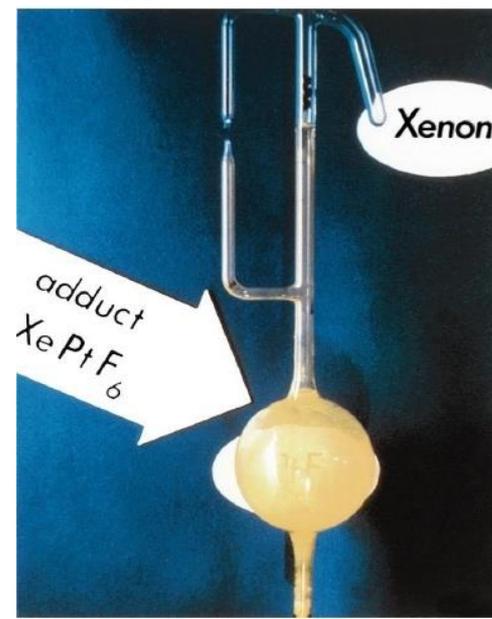
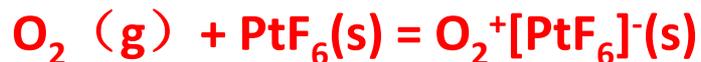
Concerning the nature of XePtF₆[☆]

Lionell Graham^a, Oliver Graudejus^a, Narendra K. Jha^b,
 Neil Bartlett^{a,b,*}

^a Department of Chemistry and Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory,
 University of California, Berkeley, CA 94720, USA

^b Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada V6T 121

思路: 刚刚制备出新化合物:



4. [+8]O.S

Oxidation state

+8

+4

Ru

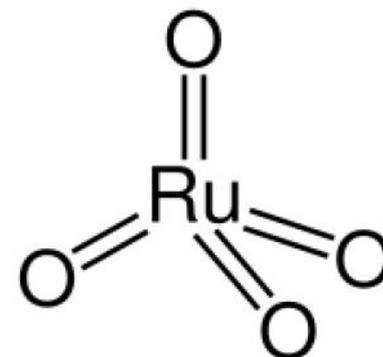
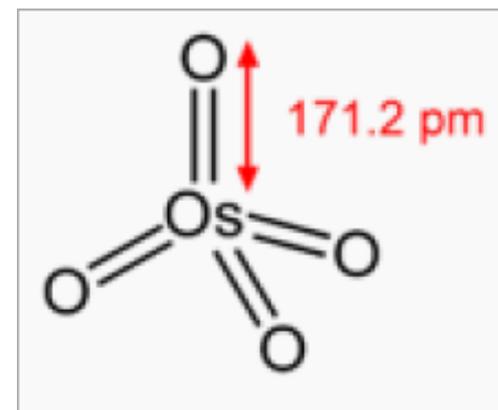
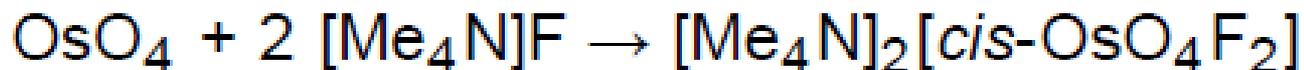
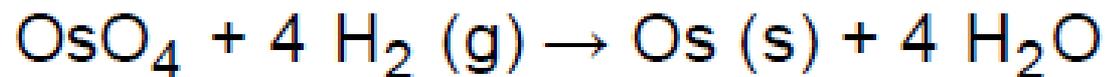
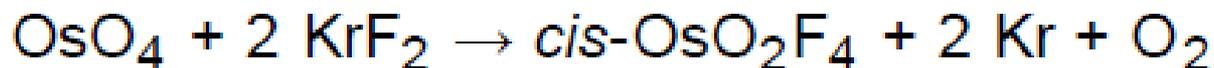
RuO₄

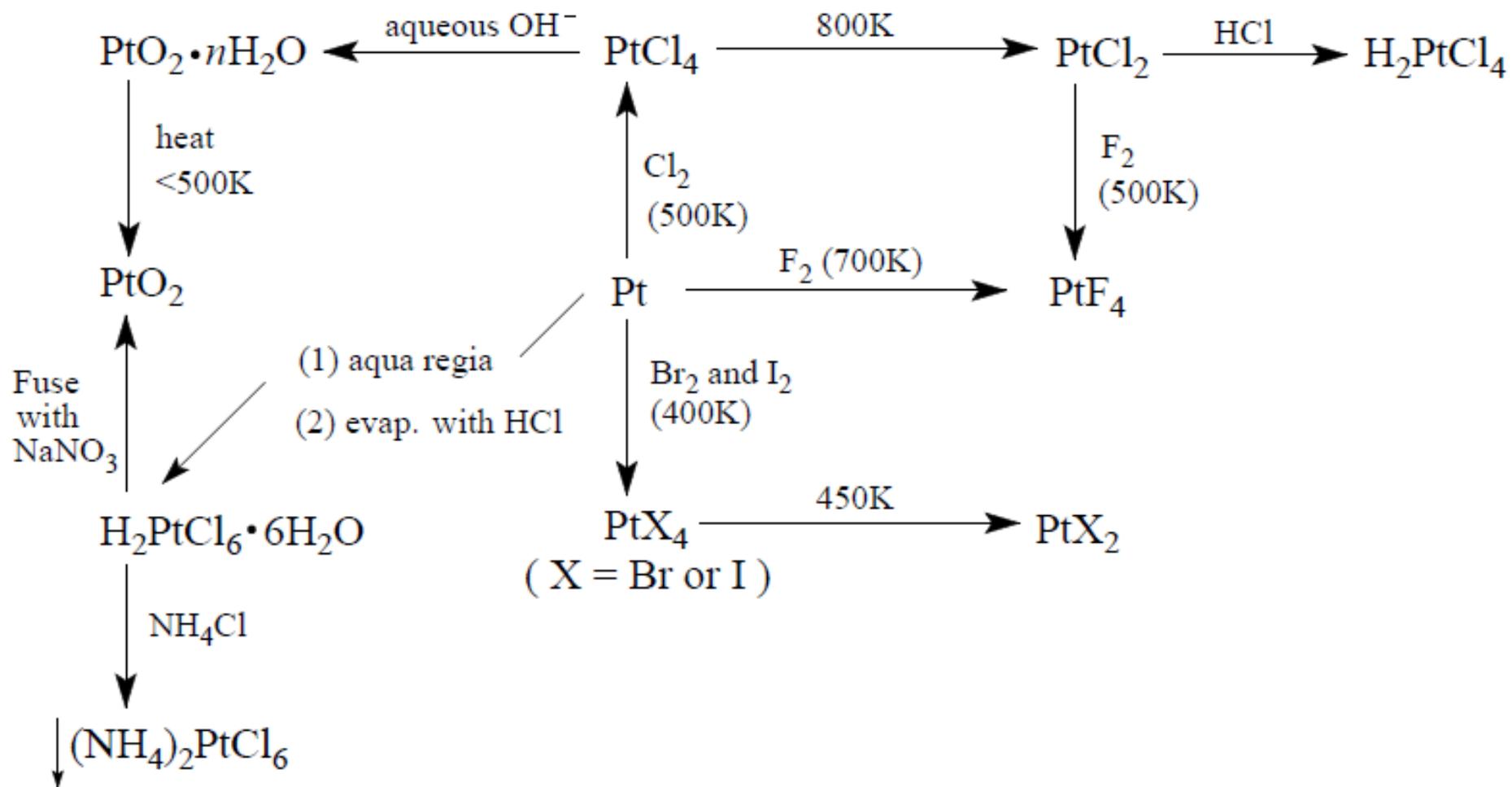
RuO₂

Os

OsO₄

OsO₂





本次作业
(张祖德编著<无机化学习题>
2011.6版)

Chapter 19. 过渡元素(II)
(P87)

1、2、5、6、7、20