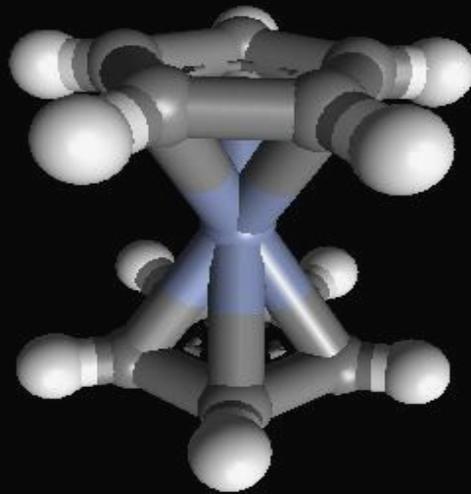


Transition Metal (I)



Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112
<i>d</i> block									

d 区元素的电子分别填充在 $3d$ 亚层、 $4d$ 亚层和 $5d$ 亚层上。1996 年 2 月德国科学家宣布发现 112 号元素，使第四过渡系的空格终于被添满。

此外镧系和锕系：

$\Delta Z = 1$ ，增加电子填入 $(n-2)f$ 亚层。

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)

)



内过渡
元素

本章教学要求

1. 了解 d 区元素的通性，即 d 电子化学的特征；
2. 掌握钛单质、 TiO_2 、 TiCl_4 的性质和制备，
钛合金的应用；
3. 掌握铬单质的特性与制备，三价铬与六价铬的转变；
4. 了解铈和钨的简单化合物及同多酸、杂多酸的概念；
5. 掌握从软锰矿制备单质锰，锰的变价及其氧化性；
6. 了解铁、钴、镍氧化还原性变化规律，掌握其氧化物和氢氧化物性质；

d 区元素通性

★ 单质的相似性：熔、沸点高，硬度、密度大。

熔点最高的单质：钨 (W) $3683 \pm 20^\circ\text{C}$

硬度最大的金属：铬 (Cr)

密度最大的单质：锇 (Os) $22.48 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

★ 有可变的氧化态。

★ 水合离子大多具有颜色。

★ 易形成配合物。

§20 - 1 钛副族

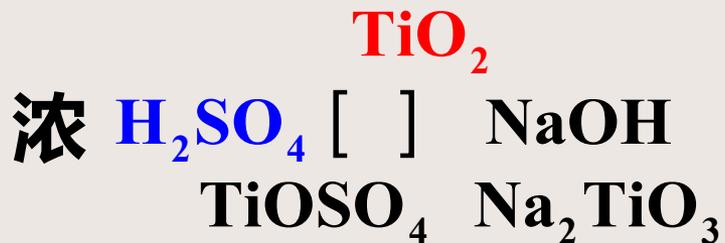
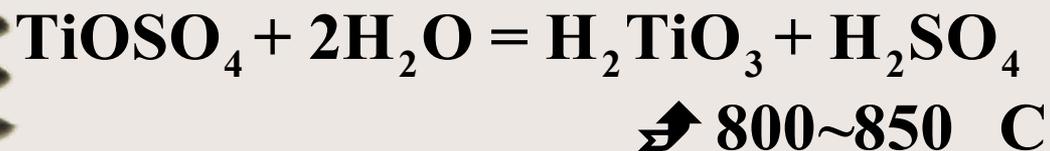
2-1 钛副族概述

IVB 族：钛 (Ti)、锆 (Zr)、铪 (Hf)
)

金红石 (TiO_2)、钛铁矿 (FeTiO_3)

2-2 钛的重要化合物

1. TiO_2



- 性质

- 1、 TiO_2 不溶于水或稀酸，可溶于 HF 或热硫酸：



- 2、与 BaCO_3 反应



BaTiO_3 : 偏钛酸钡、压电功能，机械能 \rightarrow 电能

TiO₂ 水合物

α 型钛酸： $TiO_2 \cdot nH_2O$ ：两性 $\left\{ \begin{array}{l} \text{稀酸} \\ \text{浓碱} \end{array} \right.$

β 型钛酸(偏钛酸)： $TiO_2 \cdot H_2O$ ：不溶于酸、碱



2. TiCl_4

TiCl_4 为共价化合物（正四面体构型），常温下为无色液体，易挥发，具有刺激气味，易溶于有机溶剂。

TiCl_4 极易水解，在潮湿空气中由于水解而冒烟：



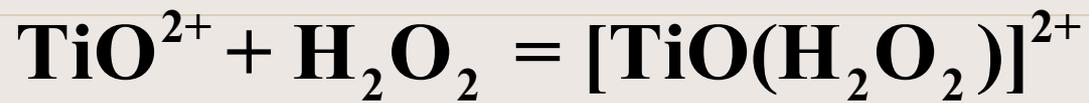
形成配离子：



与还原剂作用



钛的鉴定：



橙色

锆与铪

§20 - 2 钒副族

- 一、存在与发现

1、V: 色彩美丽多样, Vanadium, 半径与 Fe^{3+}

相似, 共生。

2、铌与钽: 离子半径极为相近

下列化合物性质最相近的

(A) Cr 与 Mo (B) Nb 与 Ta (C) Ti 与 V (D) Mg 与 Zn

二、单质性质 $(n-1)d^3ns^2$: 最稳定态 +5

钒：银灰金属，熔点高于钛

{ 不与空气、海水、苛性碱、稀硫酸 / 盐酸作用
可溶于氢氟酸、浓硫酸、硝酸、王水中
 $2V + 6HF = 2VF_3 + 2H_2$

钒的重要化合物

- 一、存在：
- 水溶液中：无简单的 V^{5+} ，原因：极化
- 存在形式：钒氧基： VO_2^+ 、 VO^{3+}
- VO_4^{3-} 钒酸根
- VO_3 偏钒酸根

二、钒的重要化合物

1. V_2O_5

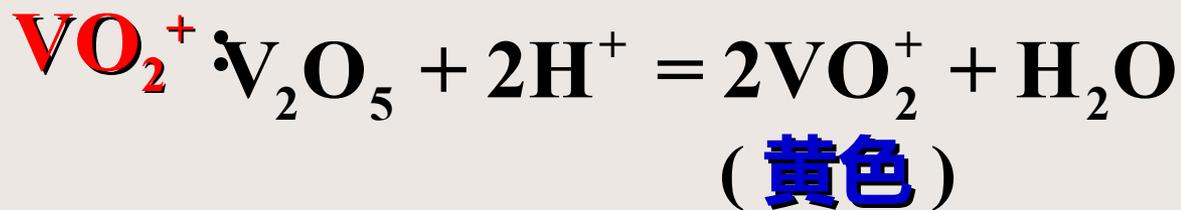
V_2O_5 为显橙黄色或砖红色，有毒，微溶于水，溶液显淡黄色。

☆ V_2O_5 为两性氧化物（以酸性为主），溶于强碱（如 NaOH）溶液中：

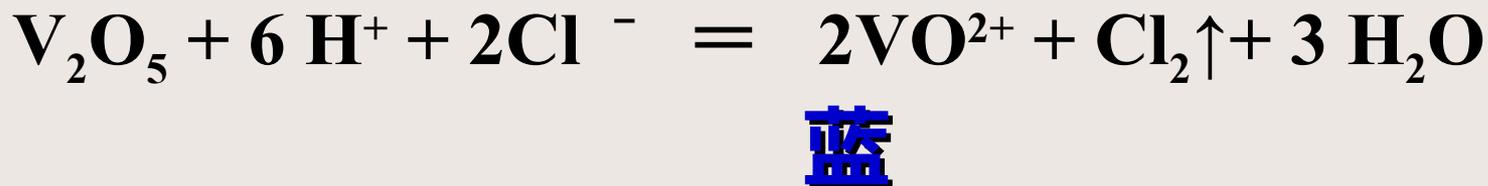


☆ V_2O_5 也可溶于强酸 ($pH < 1$),

但得不到 V^{5+} , 而是形成黄色的

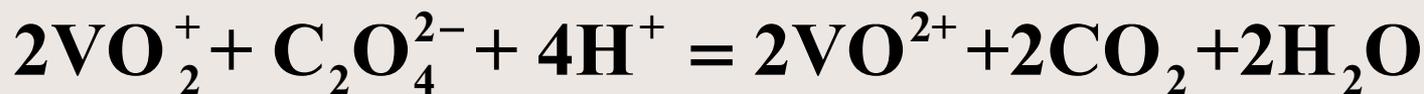


☆ V_2O_5 是中强的氧化剂。



2. 钒酸盐

	VO_4^{3-} 揪 ^{H⁺} □	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 拏 ^{H⁺}	$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ 揪 ^{H⁺}	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$		
<i>pH</i>	>13.0	13.0~8.4	8.4~8.0	8.0~3.0		
颜色 :	无		无	黄		
	揪 ^{H⁺} □	$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	拏 ^{H⁺}	V_2O_5 □	拏 ^{H⁺}	VO_2^+
<i>pH</i>		3.0~2.0		2.0~1.0		1.0
颜色 :			红棕			红棕



在**钒酸盐**溶液中加入 H_2O_2 ，若溶液是弱酸性、中性或弱碱性，得到黄色的二过氧钒酸根阴离子 $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ ；若溶液是强酸性，则得到红棕色的过氧钒阳离子 $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$ ；



氧化态	+ 5	+ 4	+ 3	+ 2
存在形式	VO_2^+	VO^{2+}	V^{3+}	V^{2+}
颜色	黄	蓝	绿	紫
还原剂	$\xrightarrow{\text{Fe}^{2+} \text{ 或 } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{H}^+)} \text{Zn} + \text{H}^+$			
氧化剂	$\text{KMnO}_4 + \text{H}^+$			

§20 - 3 铬副族

一、价电子层结构

铬(Cr)、钼(Mo)、钨(W) : VI B 族



二、稳定氧化态：Cr: 最稳定态 +3 不稳定态 +6

Mo : 最稳定态 : +4

W : 最稳定态 : +6

三、氧化还原性：Cr: +6

四、物理性质：

铬副族，金属键强，熔沸点为同周期中最高。钨

五、化学性质：

铬：未钝化时还原性很强

钝化：不溶于王水、 HNO_3

不锈钢：12Cr%

4-2 铬及其重要化合物

1. 铬单质

- 灰白色，熔点沸点高，硬度大（最高）
- 活泼金属，表面因形一层氧化膜，
活泼性下降，甚至不溶于 HNO_3 和

王水

- **无膜金属与酸的反应**
$$2\text{Cr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

2. 氧化数为+6的铬化合物

(1) 三氧化铬 (CrO₃)

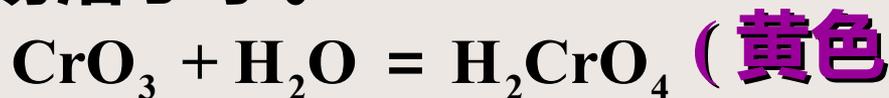
CrO₃ 俗名“铬酐”，有毒。

向 Na₂Cr₂O₇ 的饱和溶液中加入过量浓硫酸，即可析出暗红色的 CrO₃ 晶体：



性质：

☆ 易溶于水。



☆ **热不稳定性。**



☆ **CrO₃ 有强氧化性，与有机物（如酒精）剧烈反应，甚至着火、爆炸。**

酸性条件下：**Cr³⁺**最稳定，**Cr₂O₇²⁻**强氧化剂

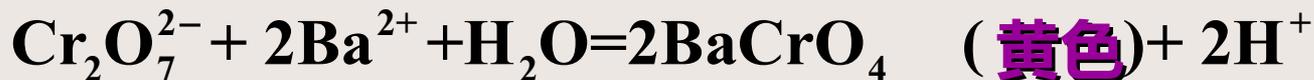
碱性条件下：**Cr³⁺**为较强还原剂，被氧化为+6

(2) 铬酸盐与重铬酸盐

i) 存在形式



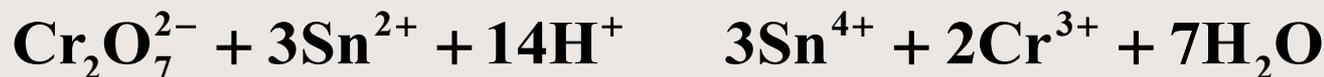
ii) 沉淀作用：得到 K_{sp} 较小的沉淀



重铬酸盐大都易溶于水；而铬酸盐，除 K^+ 盐、 Na^+ 盐、 NH_4^+ 盐外，一般都难溶于水。

iii) 强氧化性

重铬酸盐在酸性溶液中有强氧化性。



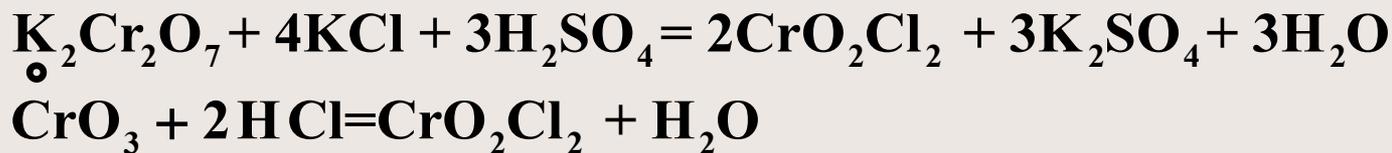
与乙醇作用



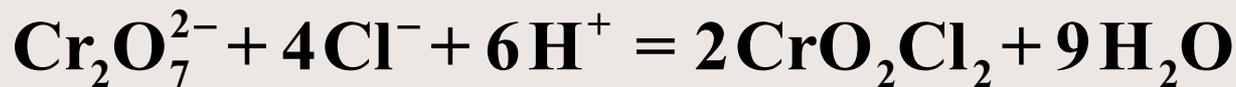
铬酸洗液：重铬酸钾饱和液 + 浓硫酸 \Rightarrow 棕红
强氧化性，去油污
绿色 \rightarrow 失效

(3) 氯化铬酰 (CrO_2Cl_2)

CrO_2Cl_2 四面体共价分子，深红色液体，
b. p. 390K, 可与 CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 共互溶



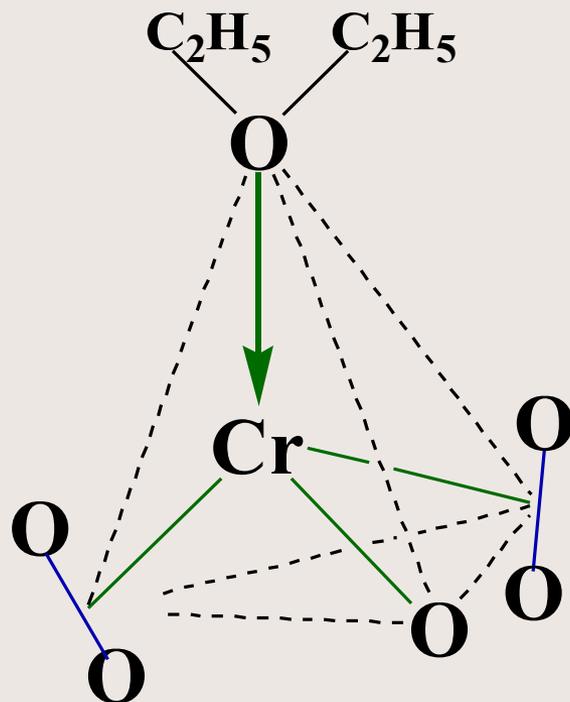
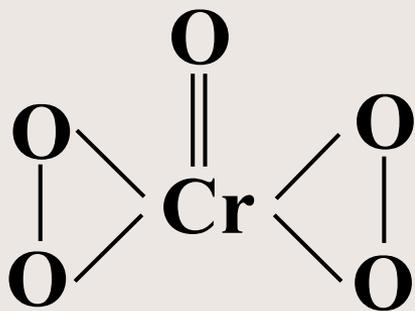
钢铁分析中排除 Cr 的干扰时：



CrO_2Cl_2 遇水即水解



(4) 过氧基配合物



2. 氧化数为 +3 的铬化合物

通性：

1、 Cr^{3+} : 电子结构, $\begin{array}{c} \uparrow \uparrow \uparrow \\ - - - - - \end{array}$ σ 小, 有效电荷较大

2、硬酸：易与 H_2O 、 Cl^- 、 NH_3 等硬碱结合

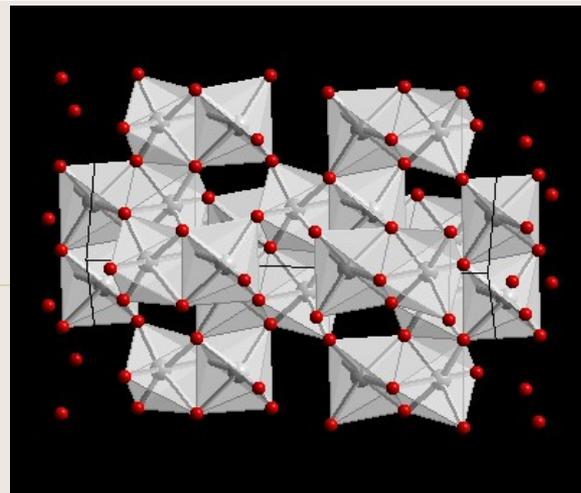
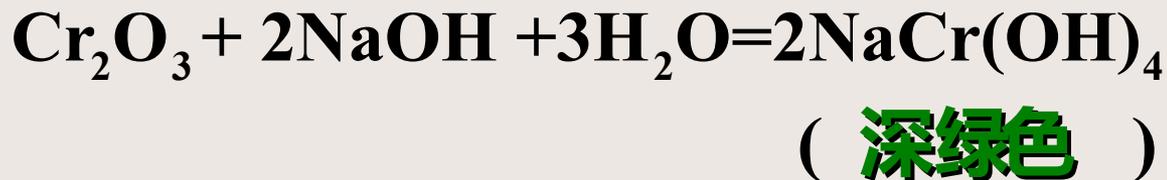
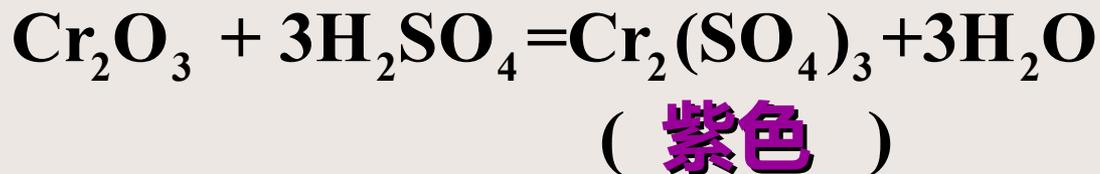
3、水合离子： $Cr(H_2O)_6^{3+}$ $\left\{ \begin{array}{l} - - \quad e_g \\ \uparrow \uparrow \uparrow \\ - - - \quad t_{2g} \end{array} \right.$ 半充满, 稳定

4、颜色： $d-d$ 跃迁易进行, 显色

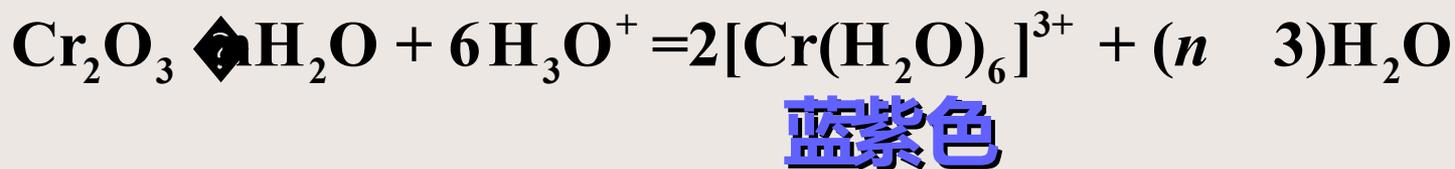
(1) 铬绿 (Cr_2O_3)



Cr_2O_3 具有两性。

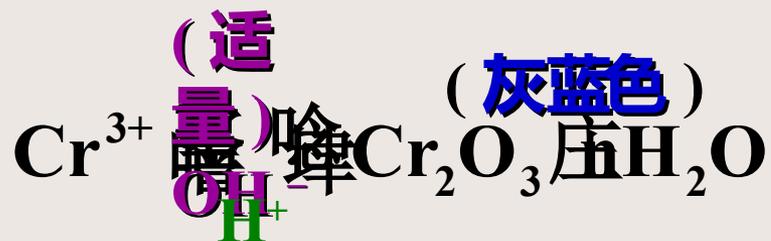


- 铬(III) 盐溶液中加入碱，可得**灰蓝色**胶状沉淀： $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，也具有两性，即溶于酸也溶于碱。



通常将 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 简写为 Cr^{3+}
 CrO_2^-

，
 将 $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ 简写为

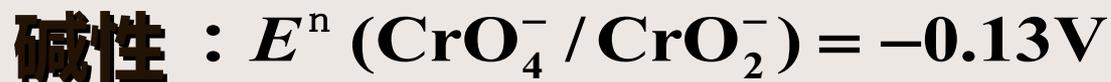
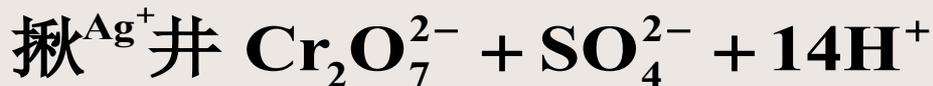


(2) Cr (III)

● 水 解

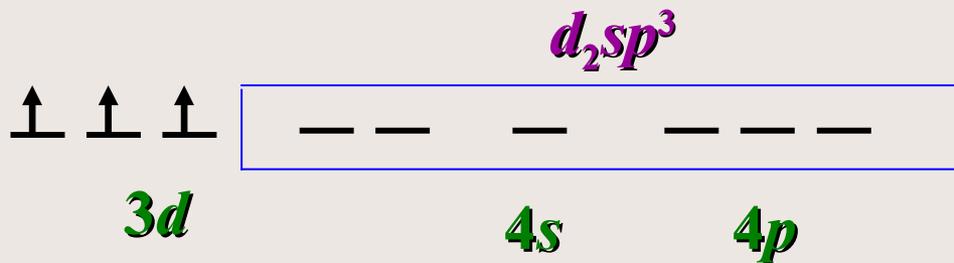


● 还 原 性

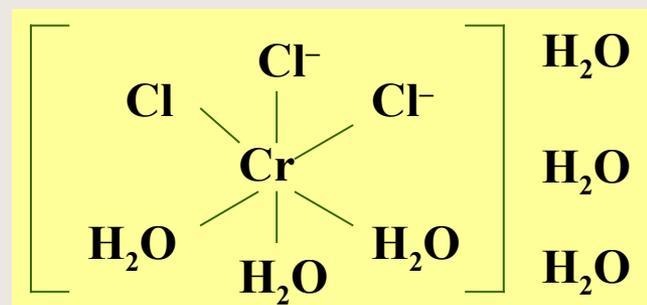
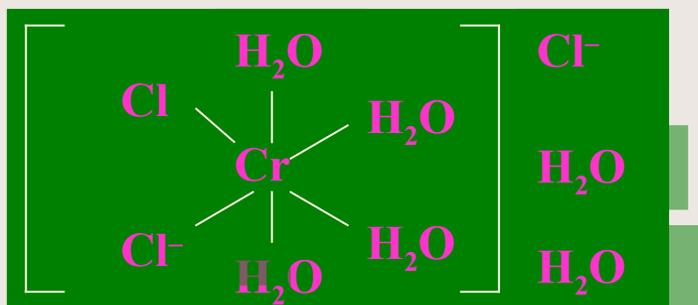
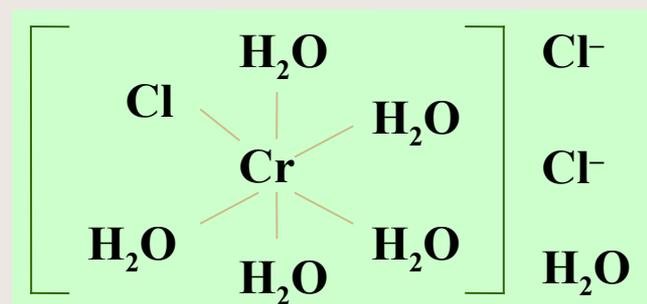
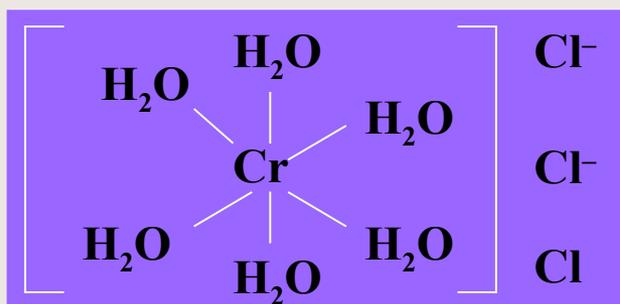


(7) Cr (III) 的配合物

Cr(III) 形成配合物的能力特强，主要通过 d^2sp^3 杂化形成六配位八面体配合物：



由于 Cr(III) 配合物中的配体交换进行得十分缓慢，往往会出现多种稳定的水合异构体。例如 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ：



Cr^{3+} 与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 性质异同

相同点：电荷、半径相近、硬酸



4-3 钼和钨的重要化合物

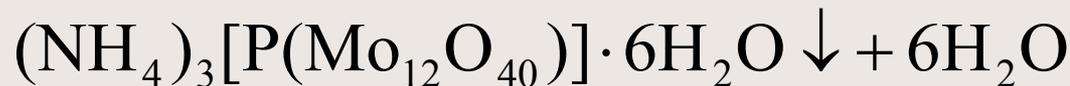
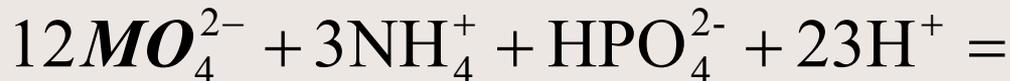
1、结构： MO_4^{2-} 四面体



2、性质：

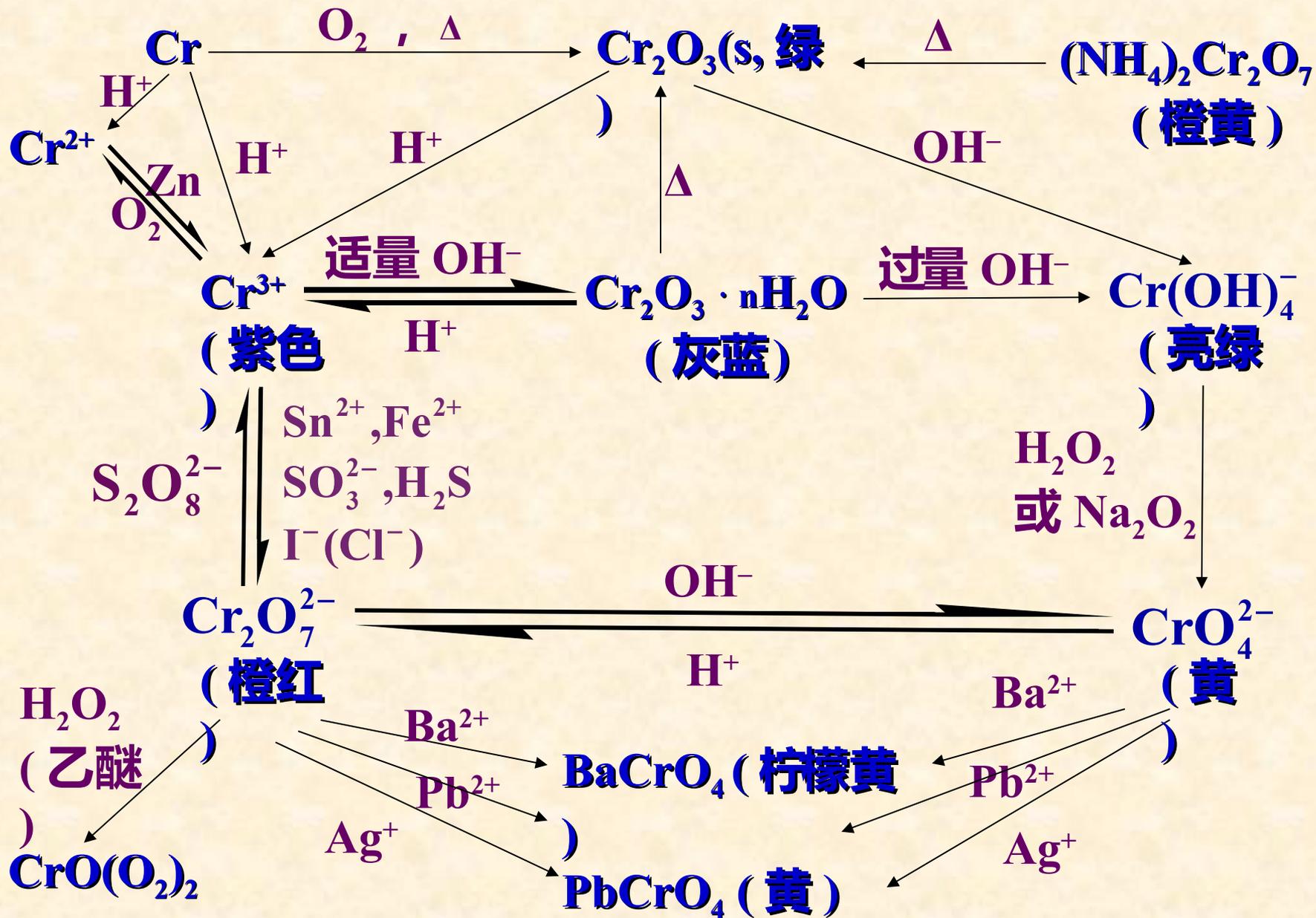


3、杂多酸：



12-钼磷酸铵黄色晶体析出，鉴别 MO_4^{2-}

铬及其化合物反应小结



§20 - 4 锰副族

锰(Mn)、锝(Tc)、铼(Re)：VI B 族

5-1 锰副族概述

一、价电子： $Mn:3d^5 4s^2$ $Tc:4d^6 5s^1$ $Re:5d^5 6s^2$

氧化态： $+2 \sim +6, +7$

稳定性：高价态： $Mn < Tc < Re$

低价态： $Mn > Tc > Re$

二、性质递变

最高氧化物酸性： $HMnO_4 > HTcO_4 > HReO_4$

氧化性： $HMnO_4 > HTcO_4 > HReO_4$

三、Mn的各氧化态 *page*974 ~ 975 *Table*20-12

- 1、酸性
- 1) Mn^{2+} 最稳定
 - 2) Mn^{3+} 歧化 $2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2 \downarrow + 4H^+$
 - 3) MnO_4^{2-} 歧化 $3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2 \downarrow + 2H_2O$
 - 4) MnO_2 归中 $2H_2O + 2MnO_4^- + 3Mn^{2+} = 5MnO_2 \downarrow + 4H^+$

- 2、碱性 $\begin{cases} 1) Mn(OH)_3 \text{ 歧化 } 2Mn(OH)_3 = Mn(OH)_2 + MnO_2 + 2H_2O \\ 2) MnO_2 \text{ 最稳定} \end{cases}$

一、锰单质

① 白色金属，硬而脆。

② 活泼金属： $\varphi^{02}(Mn^{+}/Mn) = -1.18V$



二、高锰酸盐和锰酸盐

Mn(VII)、Mn(VI) 最常见的含氧酸盐是其钾盐和钠盐。铵盐中并存着还原性 NH_4^+ 和强氧化性酸根阴离子，非常易爆。

颜色： MnO_4^- : 紫 MnO_4^{2-} : 绿 Mn^{2+} :

无色

原理： L-MCT d-d 水合物 d-

d¹ 禁阻 不稳定性

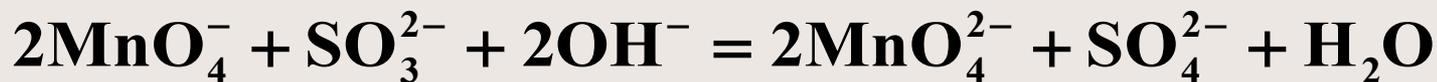
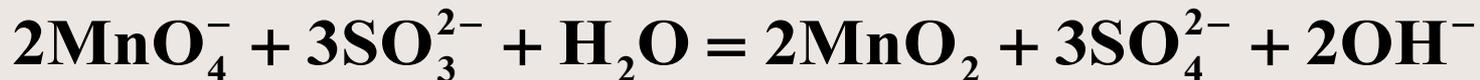
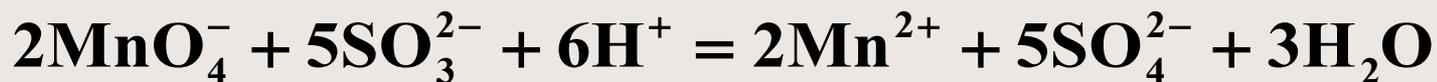
类似： VO_4^{3-} CrO_4^{3-}
见光或遇酸 $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ (\text{微酸}) = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

浓 碱 $4\text{MnO}_4^- + 4\text{OH}^- = 4\text{MnO}_4^{2-} + \text{O}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

加 热 $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{>220^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$

2、强氧化性 $E^{\theta}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}) = 1.51 \text{ V}$

介质 酸碱性	酸性	中性 (或 微碱性)	强碱介质
MnO_4^- 的还 原产物	Mn^{2+} 粉红色 或无色	$\text{MnO}_2 \downarrow$ 棕色	MnO_4^{2-} 绿色





- ▼ 暗绿色晶体
- ▼ 在酸性溶液中易歧化，
在 $pH > 13.5$ 的碱性溶液中稳定存在



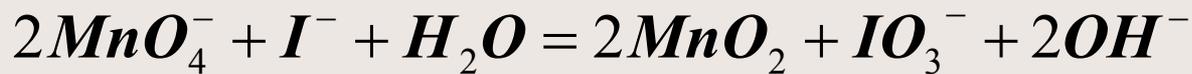
三、氧化数为 +4 的锰的化合物

MnO_2 为棕黑色粉末，是锰最稳定的氧化物，在酸性溶液中有强氧化性。

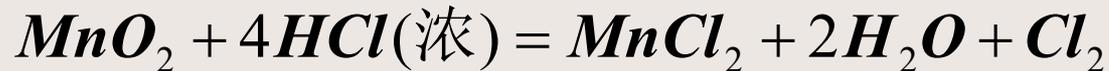
锰盐(

MnO
IV) 不稳定。

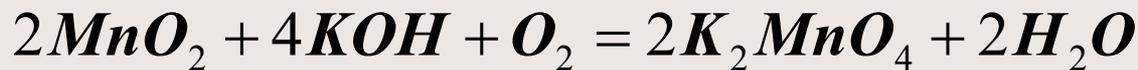
1、制备：



2、酸性条件下：强氧化剂，得 Mn^{2+}



3、碱性条件下：还原剂，得 MnO_4^-

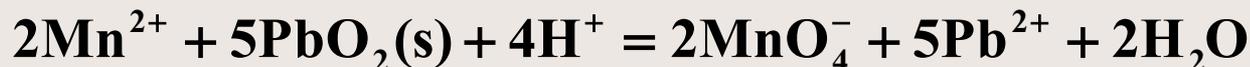
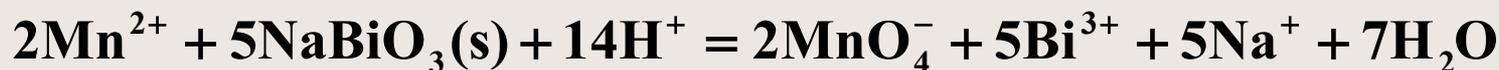


4、配合物： $MnO_2 + 2KHF_2 + 2HF = K_2[MnF_6] + 2H_2O$

四、氧化数为 +2 的锰的化合物

● Mn^{2+} 价电子构型： $3d^5$

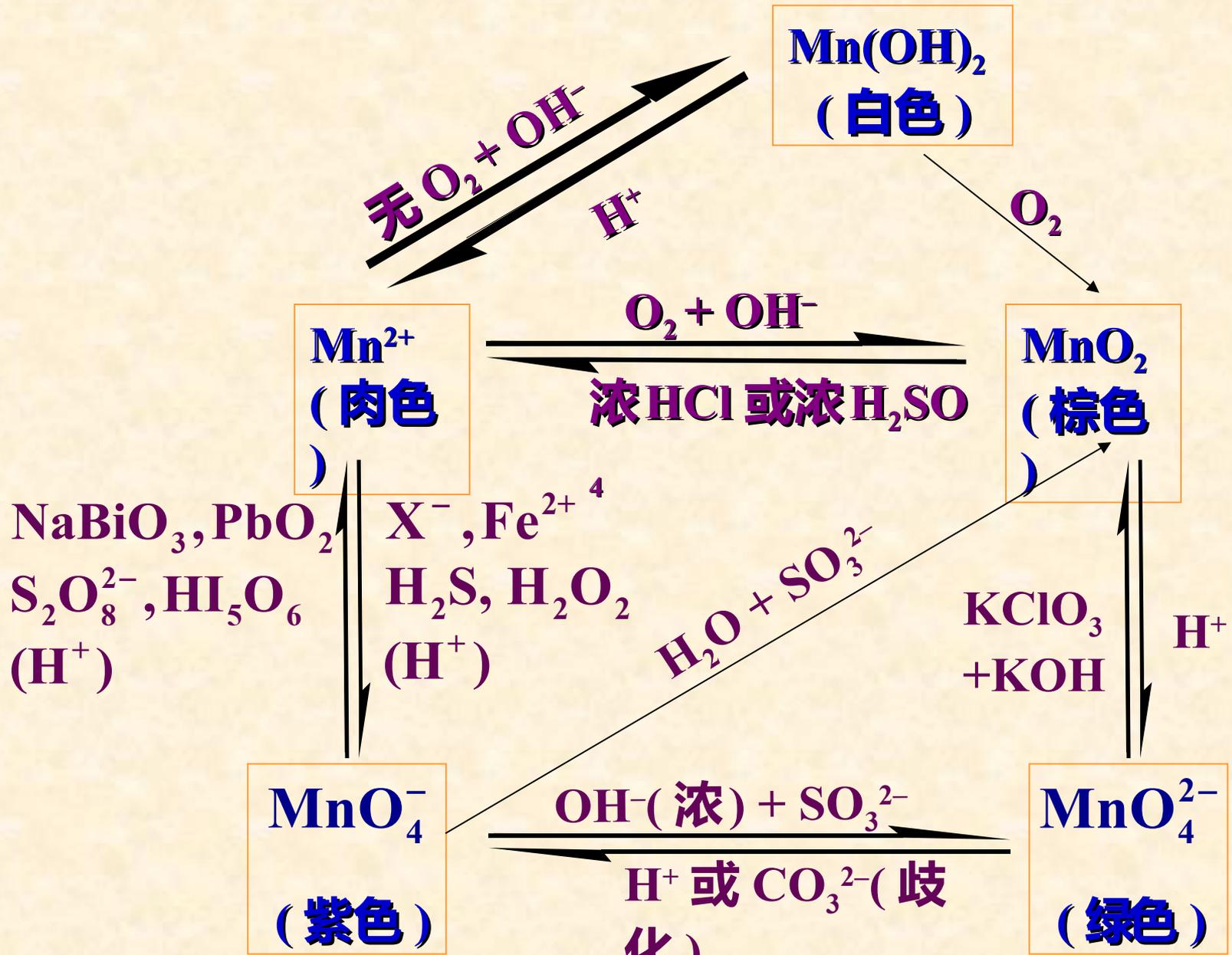
$$\varphi^{\ominus}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{V} \quad \varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$$



● $\text{Mn}(\text{II})$ 在碱性条件下不稳定（还原性强），
在酸性条件下稳定（还原性差）。



锰及其化合物反应小结



Color Of Inorganic Compound

I. the reason of coloration

i. ultimate reason

light absorbed \Rightarrow *visible light* $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \in [400, 730 \text{nm}] \\ \nu \in [25000, 13800 \text{cm}^{-1}] \end{array} \right.$

ii. other reasons

i) liquid, gas : interval among molecules \Rightarrow *reflection*

ii) solid : superficial area, or surface

II. Coloration Law Of Matter And Its Theoretical Explanation

Law 1 : Most of the transitional elements with $d^{1\sim 9}$ *and rare earth elements with $f^{1\sim 13}$ configuration will colorate. And ions with d^5, f^7 are usually light – colored or colorless.*

example : $Ti(H_2O)_6^{3+}$: violet

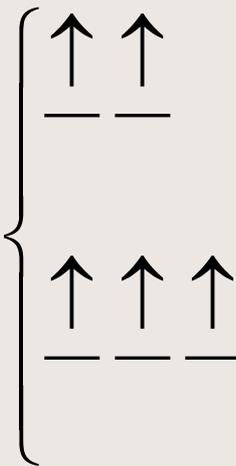
explanation : d - d or f - f transition

1. absorption frequency : $E = h\nu = \Delta$

ligand field stronger, $\Delta \uparrow, \Rightarrow \nu \uparrow$

2. *absorption strength* :

$Fe(H_2O)_6^{3+}$ 、 $Mn(H_2O)_6^{2+}$:



Law 2: for halide

1) ***Most of fluoride but CuF (red) is colorless***

2) bromide and iodide are colored

3) halide of Zn, Cd, Hg are white but HgI_2 (red)

4) Compound of Cu, Ag, Au are colored but CuCl , AgCl (white)

explanation : ions with d^0 or d^{10} , no $d-d$ Page 1002

Charge Transfer : The absorption band caused by transferring of electrons from one atom to the other.

AgCl AgBr AgI color darker

reason : ligand \rightarrow Metal Charge Transfer : easier

$M^{n+} : \frac{z}{r} \uparrow$, easier to accept electrons, to absorb light of low frequency

$L^{n-} : r \uparrow$, easier to lose electrons, to absorb light of low frequency

for example

Try to explain the absorption frequency of coordinated ions

HgCl_4^{2-} , HgBr_4^{2-} , HgI_4^{2-} , with $\pi \rightarrow 6s$: 45000cm^{-1} , 39000cm^{-1}
, and 31000cm^{-1} .

Explanation: $\left\{ \begin{array}{l} r \uparrow, L \rightarrow MCT, \nu \downarrow \\ \nu \notin [25000\text{cm}^{-1} \sim 13800\text{cm}^{-1}], \text{colorless} \end{array} \right.$

Law 3: Most of the oxo-acid radical of main group elements are colorless, but that of transition elements are colored.

1. subgroup elements: $\left\{ \begin{array}{l} \text{LMCT} \left\{ \begin{array}{l} \text{VO}_4^{3-} : \text{yellow}; \text{NbO}_4^{3-}, \text{TaO}_4^{3-} \text{ colorless} \\ \text{CrO}_4^{3-} : \text{orange yellow}; \text{MoO}_4^{3-}, \text{WO}_4^{2-} : \text{faint yellow} \\ \text{MnO}_4^- : \text{violet}; \text{TcO}_4^-, \text{ReO}_4^- : \text{faint red} \end{array} \right. \\ \text{Explanation: } \frac{Z}{r} \downarrow, \text{LMCT} : \nu \uparrow, \text{colour} : \text{lighter} \end{array} \right.$

2 main group : colorless but NaBiO_3 (yellow), KBiO_3 (violet red)
have no d electrons, no d – d transition

Law4 : The compound composed of one element with two different oxidation state will be darker color.

example : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: light violet or light green

$\text{KFe}^{+III}[\text{Fe}^{+II}(\text{CN})_6]$: dark blue

Law5 : Color of covalent compound caused by $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, etc

covalent compound $\left\{ \begin{array}{l} \text{no } d - d, \text{ no charge transfer} \\ \text{but occupied orbital} \rightarrow \text{empty orbital} \end{array} \right.$

examples :

i) $\sigma \rightarrow \sigma^$: $\lambda < 150\text{nm}$, colorless, $\text{SiCl}_4, \text{PCl}_5$*

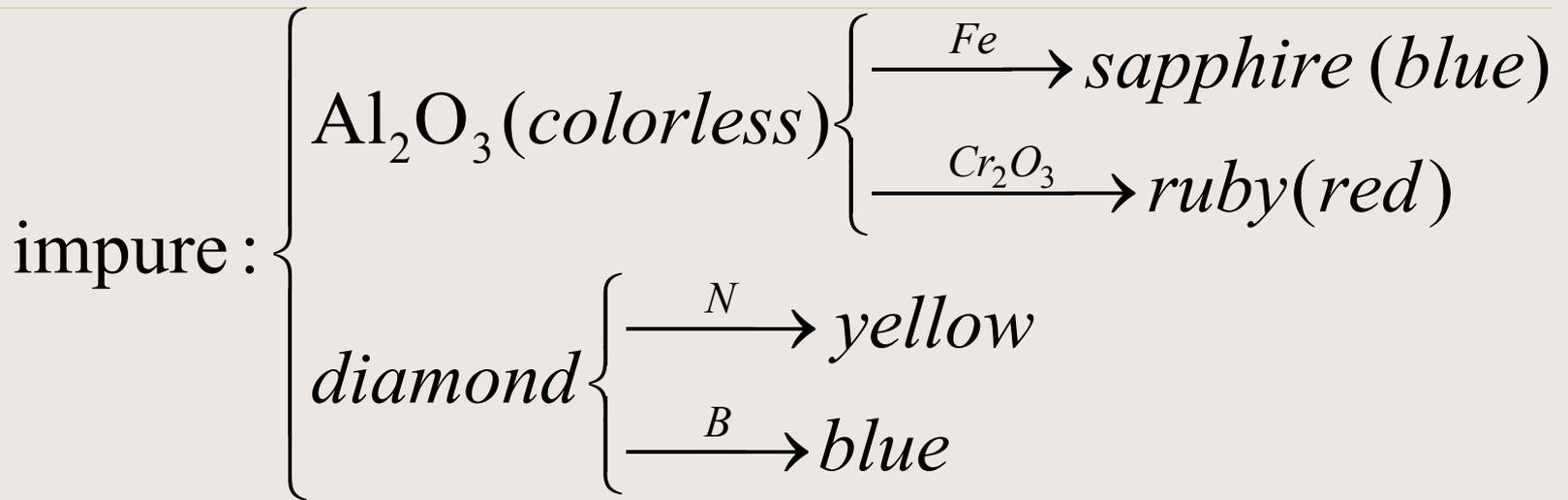
ii) $n \rightarrow \sigma^$: $\lambda > 250\text{nm}$, near ultraviolet, colorless,
 $\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{S}$*

iii) $n \rightarrow \pi^$ and $\pi \rightarrow \pi^*$:*

*{ containing : double bond, triple bond
 $\lambda \approx 200\text{nm}$, colorless,*

*Law 6 : { cis - isomer has the higher splitted energy than trans -
tetrahedron } energy higher than octhedron
square }*

Law 7 : impurity or lattice defect will always colorate



lattice defect : CaF₂