

过渡元素

OCT 3



石英（外层已打磨的透明晶体）内部的金红石（金黄色须状物），金红石化学式为 TiO_2 ，可从中提炼金属钛，用于制造高强度合金

学习内容

- 23.1 概括描述第一过渡系金属的性质
- 23.2 解释提取冶金的两个主要过程：火法冶金和湿法冶金
- 23.3 解释什么是生铁以及它是如何转变成钢的
- 23.4 讨论第一行过渡金属从钪到锰的氧化态的独特性质
- 23.5 描述处于最常见氧化态的铁系元素的电子构型
- 23.6 讨论铜、银和金被称为铸币金属的原因
- 23.7 描述第12族金属的一些用途和它们形成的一些重要化合物
- 23.8 根据它们的反应性和电子构型，讨论为什么镧系元素如此难以彼此分离
- 23.9 识别化学式并描述钇钡铜氧高温超导体的结构

23-1 过渡金属的一般特征

- 过渡元素比主族元素要多，一些过渡金属非常稀有且用途有限，但很多元素在现代生活的很多方面非常有用
- 所有过渡元素都是金属，所以过渡元素也称过渡金属；过渡元素包括铁(Fe)、合金添加剂(V、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、W)、电导体(Ag、Cu)、油漆的成分(Ti、Fe、Cr)
- 银(Ag)的化合物是照相术的基本材料；而荧光粉（用于电视）则含有镧系金属；九种过渡金属是生物必需元素
- d区和f区元素的化学性质有非常重要的意义，这些元素及化合物有助于我们进一步了解化学键、磁性和化学反应
- 过渡金属通常具有高熔点、良好的导电性和中等至极高的硬度，因为源自周围的电子形成金属键
- 过渡元素具有一些相似之处，但每种元素有着自己独特的性质

23-1 过渡金属的一般特征

- 下表列出了第四周期过渡元素——第一过渡系元素的性质

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic number	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Electron config. ^a	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
Metallic radius, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
Ioniz. energy, kJ mol ⁻¹										
First	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Second	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Third	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
E° , V ^b	-2.03	-1.63	-1.13	-0.90	-1.18	-0.440	-0.277	-0.257	+0.340	-0.763
Common positive oxidation states ^c	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
mp, °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Density, g cm ⁻³	3.00	4.50	6.11	7.14	7.43	7.87	8.90	8.91	8.95	7.14
Hardness ^d	—	—	—	9.0	5.0	4.5	—	—	2.8	2.5
Electrical conductivity ^e	3	4	6	12	1	16	25	23	93	27

^aEach atom has an argon inner-core configuration.

^bFor the reduction process, $M^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ [except for scandium, where the ion is $Sc^{3+}(aq)$].

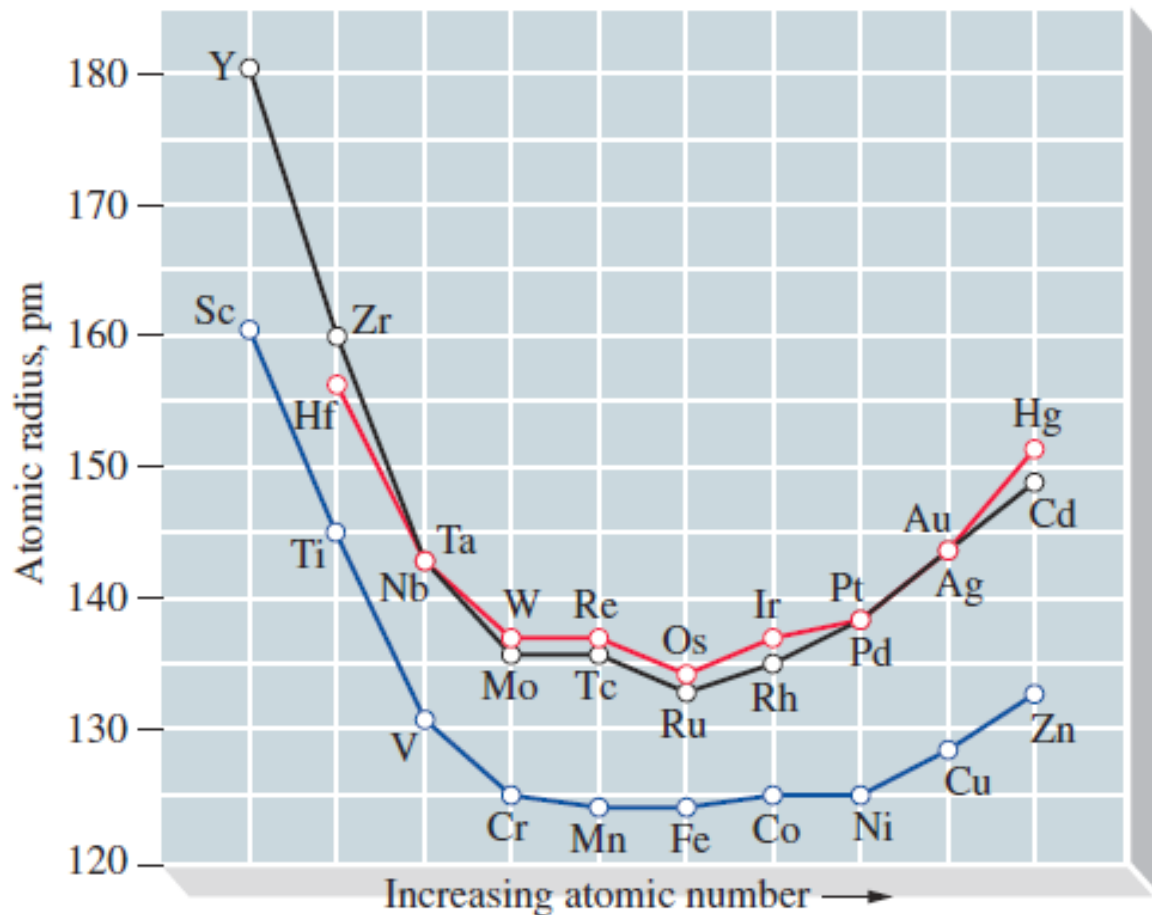
^cThe most important oxidation states are printed in red.

^dHardness values are on the Mohs scale (see Table 21.2).

^eElectrical conductivity compared with an arbitrarily assigned value of 100 for silver.

23-1 过渡金属的一般特征

- 除了Sc和Ti之外，第一过渡系的原子半径几乎没有变化
- 这些元素的电子构型主要区别在于原子核的电荷数，以及内部能级的电子；这些变化不会引起半径发生较大改变，特别是过渡系内部
- 第一过渡系和其他过渡系比较时可以发现，以Cr、Mo和W为例，Mo的半径大于Cr；但W的半径和Mo差不多



23-1 过渡金属的一般特征

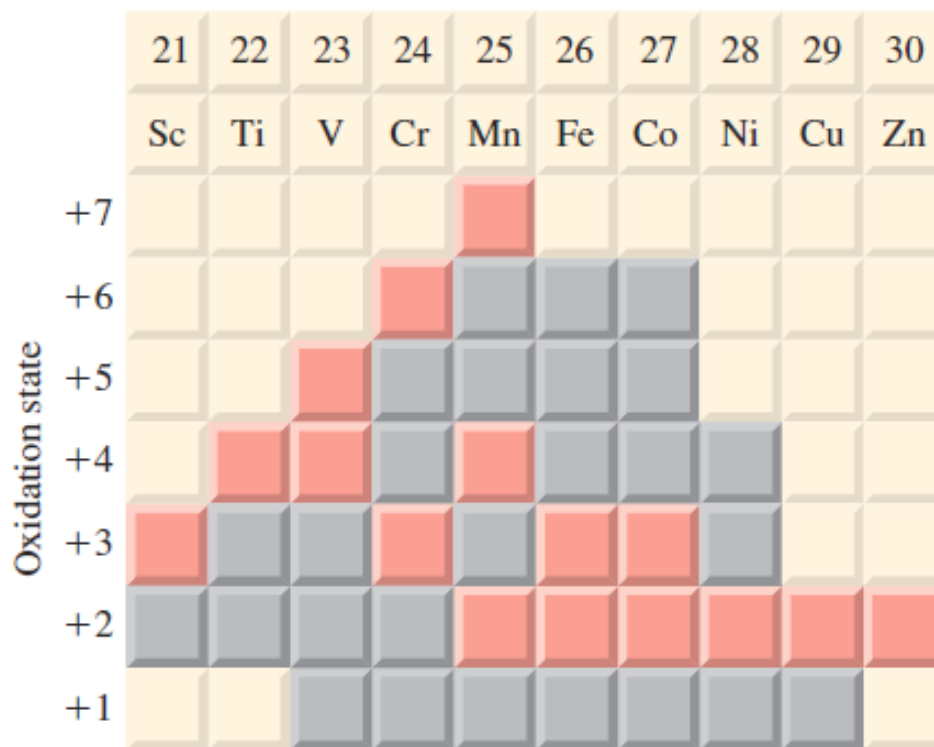
- 根据填充规则，Cr到Mo相差18个电子，填入s, p和d能级，而Mo到W相差32个电子，其中14个电子进入4f能级
- 4f能级对核电荷的屏蔽并不非常有效，导致外层电子受到原子核更强的吸引，原子半径比预计的减少；事实上随着4f电子逐渐填充，半径发生减少，这一现象发生在镧系元素($Z = 58 \sim 71$)，称为**镧系收缩**
- 第一过渡系电子构型：[Ar] 核；8个元素的4s轨道中有两个电子，两个(Cr, Cu)只有一个；多个3d电子，范围从Sc的1个到Cu和Zn中的10个
- 过渡金属通常可以表现出多个氧化数，但一般只有一个是最常见的
- 电子构型为[Ar] $3d^2 4s^2$ 的Ti倾向于失去四个电子得到+4氧化数；但+2价的Ti也是已知的
- V、Cr、Mn也具有多个氧化数，最高氧化数分别为+5、+6和+7，和外层电子数相等

23-1 过渡金属的一般特征

- 但Fe、Co和Ni虽然也有多个氧化态，但其常见氧化态只有少数几个，也无法失去所有的价电子达到+8、+9和+10氧化态
- 随着原子序数增加，核电荷、d电子数量和d电子电离能也逐渐增加
- 因此后过渡元素（8~12族）通常只能达到较低的氧化态
- 尽管过渡元素有多种氧化态，获得这些氧化态的难易程度和稳定性并不一样；有多种因素影响——过渡金属结合何种原子；固体还是溶液中；溶液pH值
- 例如TiCl₂是稳定的固体，但其在水中很容易被水氧化为Ti³⁺；相反Co³⁺可被水还原为Co²⁺同时产生氧气，但Co³⁺的一些络离子是稳定的
- 通常来说，过渡金属和氧或氟结合时，高价氧化态是稳定的

23-1 过渡金属的一般特征

- 过渡金属另一个特征是：重过渡元素（第三过渡系）更易达到较高氧化态，这和主族元素相反
- 考虑第六周期的Cr、Mo和W，它们都具有-2~+6的氧化态
- +6氧化态的Cr较少，通常具有强氧化性；但+6氧化态的Mo、W化合物很多；Cr的+4和+5氧化态是稀少的，但Mo和W有很多这些氧化态的物质



- 另外Cr²⁺是很容易获得的物质，但Mo和W不存在简单的+2价阳离子
- Fe最高只能到+6，而Os可以形成稳定的OsO₄，Ir甚至可以达到+9

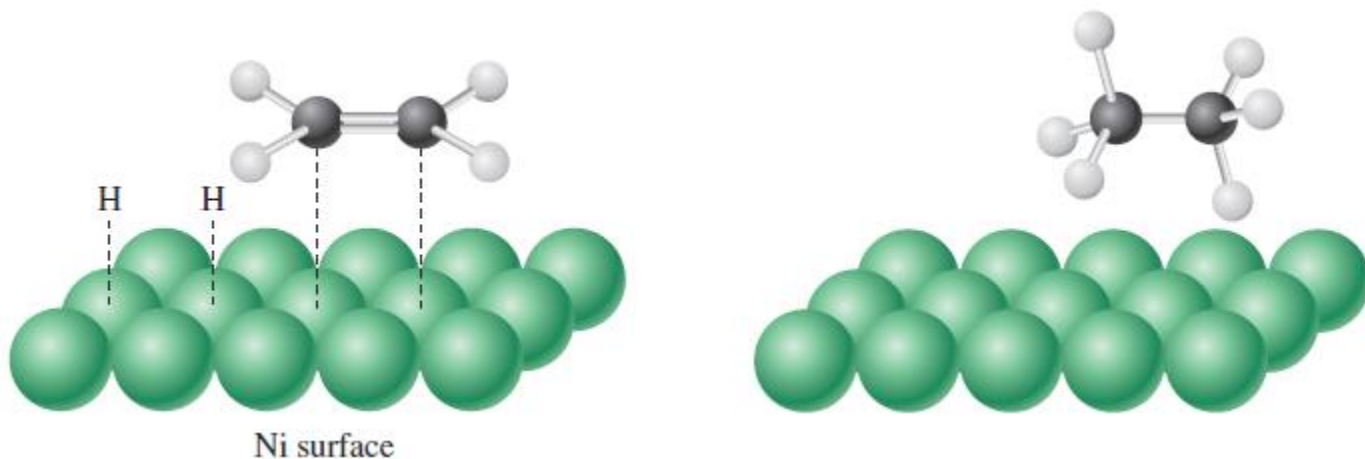
23-1 过渡金属的一般特征

- 第一过渡系的电离能相差不大，和碱土金属接近
- 标准电极电势逐渐增加，除了将Cu氧化为 Cu^{2+} 外，其他元素都比氢更容易氧化，或者说这些金属都能和酸反应放出 H_2
- 我们倾向于认为金属和非金属形成离子化合物，但很多时候并非如此；例如 BeCl_2 和 AlCl_3 都是分子化合物；过渡金属表现出离子性和共价性
- 通常来说，较低氧化态的过渡金属化合物是离子性的；较高氧化态的化合物是共价性的；例如 MnO 是绿色的离子固体，熔点 $1785\text{ }^\circ\text{C}$ ；而 Mn_2O_7 是暗红色油状液体，在室温下会沸腾并可爆炸
- 过渡金属另一个特点是金属原子通常以多原子阳离子或阴离子的形式出现，而不是作为简单的单原子离子；例如 VO^{2+} 、 MnO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- 一些过渡金属具有较好的吸附能力，例如Ni和Pt，因此用于多相催化

23-1 过渡金属的一般特征

- 具有较多氧化态可以解释过渡金属在一些氧化还原反应中充当催化剂的能力；其他的一些催化反应则可能涉及络离子的形成，络合化学将在下一章学习
- 90%的化工生产涉及催化过程，通常过渡金属是催化剂中的关键因素；例如植物油的氢化涉及Ni；汽车尾气处理的三元催化剂含Pt、Pd和Rh； Fe_3O_4 是合成氨催化剂、 V_2O_5 是合成 SO_3 的催化剂、Pt是氧化 NH_3 合成NO的催化剂
- 过渡金属催化剂用于均相和异相催化
- 在均相催化中，反应物、产物和催化剂都处于同一相（通常是液相或气相）中，过渡金属是络合物的一部分；在均相催化中，过渡金属原子或离子充当电子库，在适当的时间借出电子或储存电子以备后用
- 在异相催化中，催化剂与反应物或产物处于不同的相中，并且通常催化剂提供了发生反应的表面；在Ni的表面可以发生乙烯的氢化，这一反应和植物油的氢化没有本质区别

23-1 过渡金属的一般特征

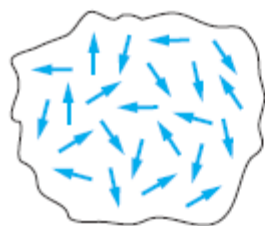


- 乙烯和氢气吸附在Ni的表面，H₂发生解离，以氢原子的形式被吸附
- 乙烯的π键作为Lewis碱，与金属空轨道相互作用
- 金属的满电子轨道与氢分子的σ反键轨道作用，削弱H—H键
- 氢原子转移到乙烯的C上，得到乙烷，并从金属表面离开

23-1 过渡金属的一般特征

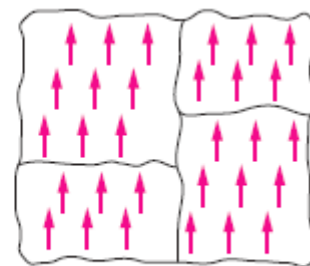
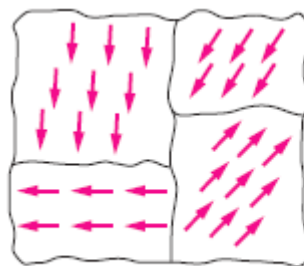
- 很快我们就会学到，在化合物中，过渡金属的五个d轨道能量并不相同；d轨道内部发生电子跃迁将吸收特定波长的光，使得离子具有颜色
- 大多数过渡金属具有部分填充的d能级，因此许多过渡金属及其化合物是顺磁性的——具有未成对电子
- 而Fe、Co、Ni更加特殊，这三种金属可以被制成永磁体，这种特性被称为铁磁性；铁磁性的特点在于，固态下金属被认为是很多小区域组成，被称为磁畴；一个磁畴中磁矩具有相同的方向
- 未磁化的金属中不同磁畴相互抵消；而磁化之后不同磁畴有着共同的方向，从而产生磁性

Magnetic field absent



Paramagnetism

In presence of magnetic field



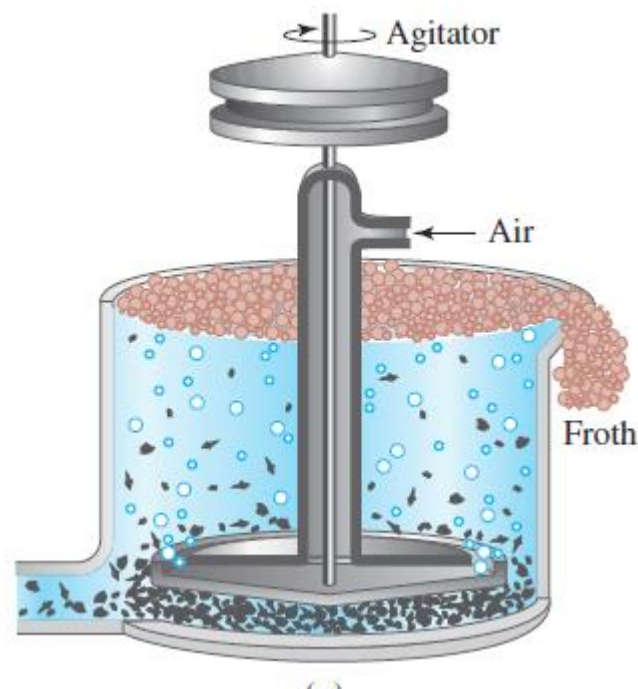
Ferromagnetism

23-1 过渡金属的一般特征

- 铁磁性的关键因素是：
 1. 原子具有不成对的电子（许多原子具有的特性）
 2. 原子间距离的大小恰到好处，可以将原子排列成畴：如果原子太大，它们之间的相互作用太弱而无法产生这种排序；如果原子太小，则倾向于原子配对并抵消磁矩
- Fe、Co、Ni恰好满足这一条件，但我们也可以制造满足这一条件的其他磁性合金，例如Al-Cu-Mn、Ag-Al-Mn和Bi-Mn
- 主族元素外层的s和p轨道是最重要的；而对于过渡金属，d轨道和s，p轨道一样重要
- 过渡元素和主族元素之间的行为差异——氧化态数量、络离子形成、颜色、磁性、催化活性等——等可以追溯到成键相关的轨道上

23-2 冶金原理

- 许多过渡金属具有与其金属特性相关的重要用途——铁的结构强度和铜的优异导电性
- 与主要通过现代电解方法生产的碱金属、碱土金属和铝不同的是，过渡金属的冶炼方法很久以前就被人们所发现
- 冶金是从矿石中提炼金属的过程，没有单一的冶金方法，但多数方法有一定的规律，适用于一些基本操作；我们以Zn的生产为例
- **富集**：矿物通常只占岩石的一小部分，在提炼之前需要分离矿石；有一种办法称为浮选，其利用矿石和普通岩石的性质差异



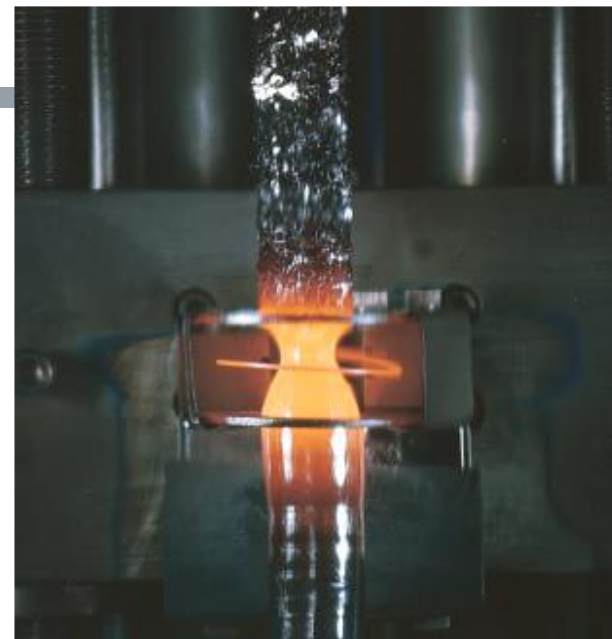
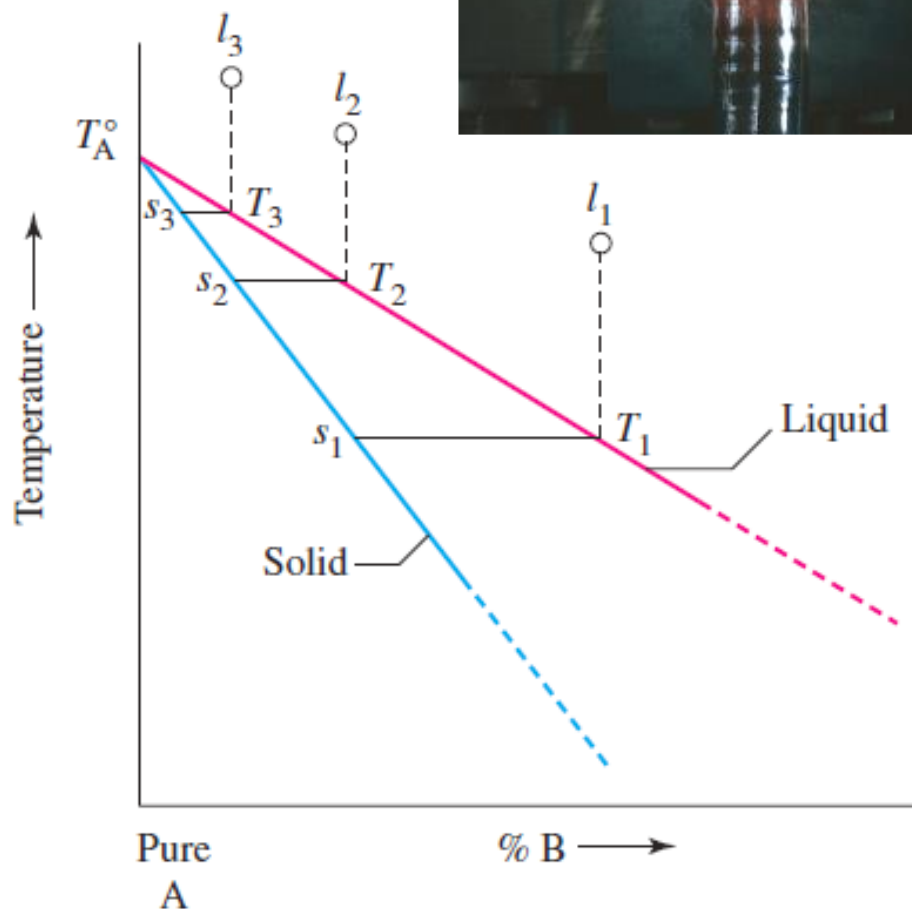
23-2 冶金原理

- **焙烧**: 许多矿物需要在高温下使其变为氧化物; Zn的重要矿物是菱锌矿(ZnCO_3)和闪锌矿(ZnS), 高温下焙烧可将碳酸锌转化为氧化锌和二氧化碳; 硫化锌则和空气中氧气反应, 生成氧化锌和二氧化硫; 二氧化硫被收集后用于生产硫酸
- **还原**: ZnO 与焦炭或煤粉混合后进行加热, 反应中C或CO作还原剂, Zn以蒸汽的形式蒸发并被收集冷凝为锌块
- **精炼**: 上述方法得到的Zn通常含有Pb、Cd等杂质, 需要精炼才能得到纯金属; 例如通过分馏提纯
- 但大多数的Zn是通过电解法精炼的, 焙烧得到的 ZnO 溶解在酸中, 加入少量Zn粉还原除去Pb和Cd后对溶液进行电解



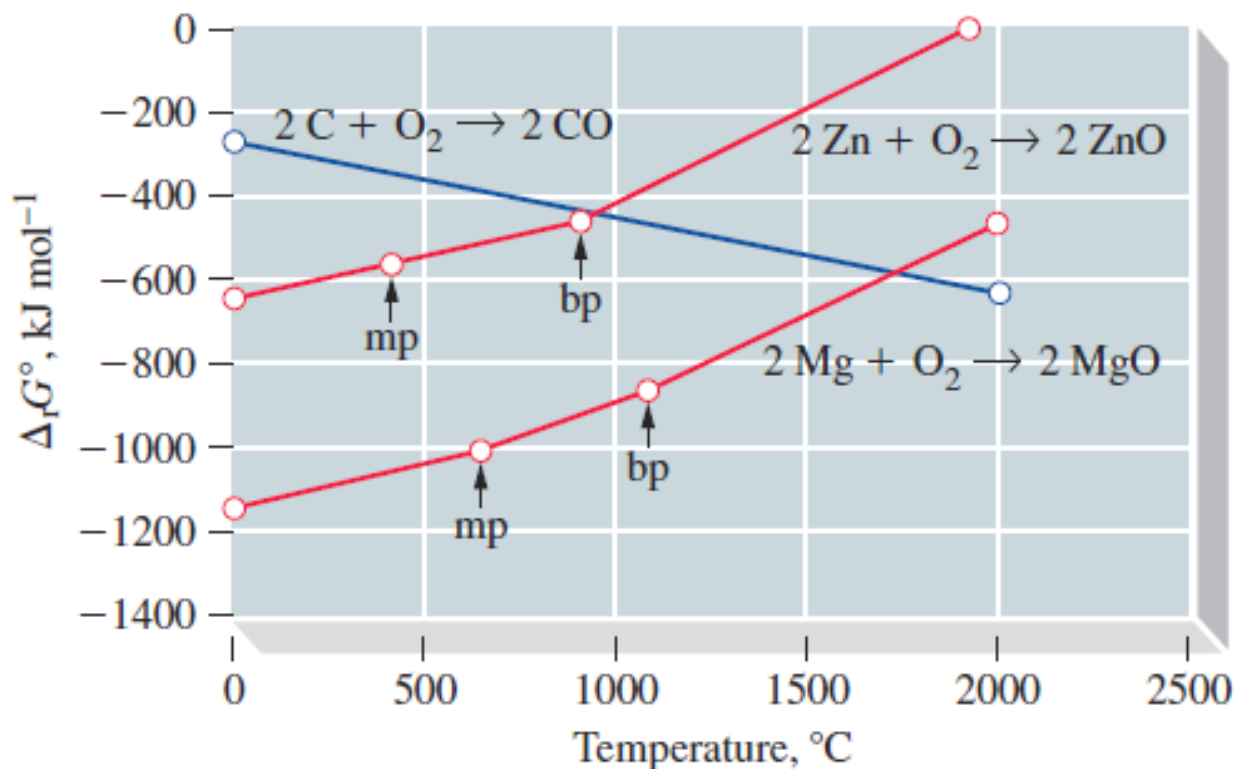
23-2 冶金原理

- **区域精炼**：第14章我们学习到，含有杂质会使得溶液凝固点下降；利用这一性质，有一种特别简单的提纯固体的方法：熔化固体并重新冷冻部分固体，杂质最后才会结晶出来；事实上这一方法是通过**区域熔炼**进行的，提纯物做成一个圆柱，加热线圈沿特定方向不断移动，使得杂质被扫至棒的末端，并在最后被丢弃；这一方法可以获得杂质低于10ppb的材料，用于半导体工业



23-2 冶金原理

- 用C还原ZnO可视为Zn和C对氧原子的竞争
- 反应开始前，Zn拥有O原子；随后C抢夺O原子形成CO；CO也可以继续抢夺O原子得到CO₂
- 我们首先比较Zn和C获得O的趋势，可通过不同温度下的吉布斯能来评估这一趋势
- 只有温度足够高，蓝线比红线更低的时候，C才能更好的夺取O，从而还原金属

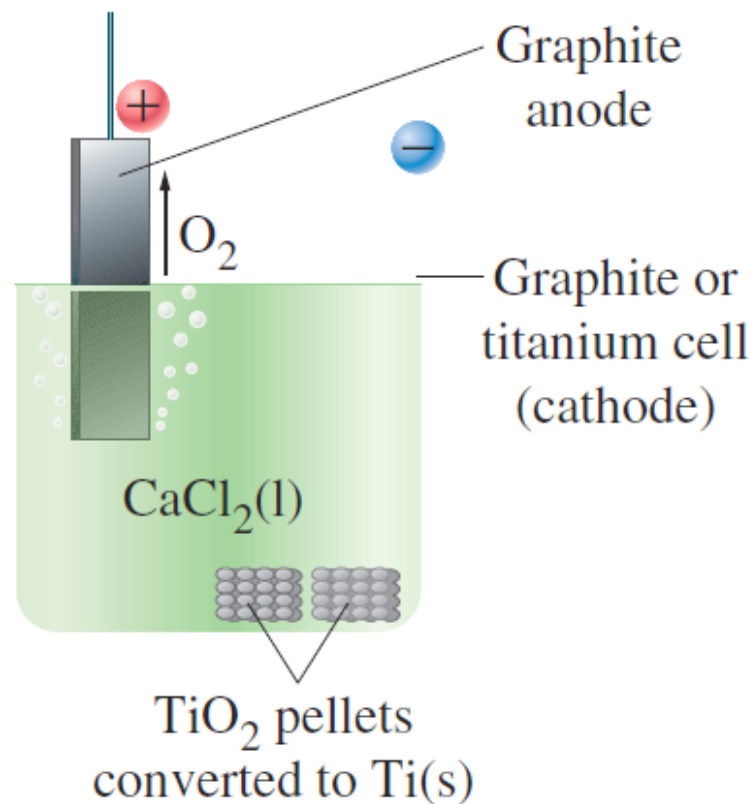


23-2 冶金原理

- 从表格中可以看出，类似的，如果要用C还原MgO为金属镁，需要高达1700 °C的高温，这一温度极高，因此我们不用C还原来获得金属镁
- 并不是所有金属的提炼都用着相同的步骤，某些矿石是多种金属的混合物，如铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ，铬铁矿可直接还原为Fe、Cr的合金，称为铬铁；铬铁主要用于生产合金钢，与其他金属一起添加到铁中
- V和Mn则可以以氧化物 V_2O_5 和 MnO_2 的形式分离，这些氧化物和铁矿石一块被还原则分别得到钒铁和锰铁
- 钛在20世纪下半叶被发展起来，首先受到军事需求的推动；航空工业对钛需求很高，钢太重不适合制造飞机，而铝在高温下失去强度，不适合用于关键部件；钛是良好的代替品，其密度较低，且高温下不会失去强度
- Ti不能通过C还原 TiO_2 获得，因为金属和C反应形成TiC；此外高温下Ti可以和氧气或空气反应

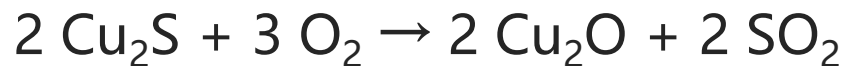
23-2 冶金原理

- Ti生产的第一步是 TiO_2 、C和 Cl_2 反应生成 TiCl_4 ；纯化的 TiCl_4 用Mg还原为金属Ti；产生的 MgCl_2 电解得到 Cl_2 和Mg重复利用；这一方法称为Kroll过程
- Kroll过程很慢，得到纯钛需要高温真空蒸馏才能除去钛中的Mg和 MgCl_2
- 现在Ti可以通过电解工艺从 TiO_2 获得， TiO_2 的多孔颗粒被放在含有熔融 CaCl_2 的电解槽阴极上；阳极是石墨， O^{2-} 被氧化为 O_2 ；Ti在阴极被还原，这一方法成本远低于Kroll过程



23-2 冶金原理

- 从矿石中提取铜相比Zn更加复杂，因为铜矿中通常含有硫化亚铁
- 对于V、Cr和Mn的冶炼，Fe的污染通常不是问题——因为这些金属用于生产铁合金；但Cu的很多特性源于纯金属（高导电性），因此必须获得纯铜
- 铜矿的富集是通过浮选获得的；CuS和FeS的混合物加热焙烧，矿石熔化分为两层，底部称为“冰铜”，主要由铜和铁的熔融硫化物组成；顶部是Fe、Ca和Al的氧化物与二氧化硅反应形成的硅酸盐炉渣
- 下一步骤称为制泡铜，冰铜和空气反应，硫化铁被转化为氧化物，形成FeSiO₃炉渣；除去炉渣后通入适量的空气，发生反应：



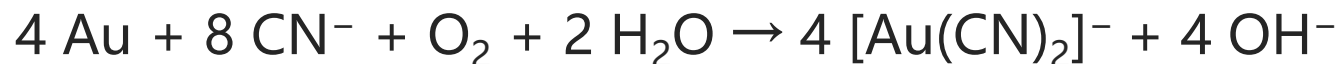
- 反应产物称为泡铜，其中含有SO₂气泡，可用于不需要高强度的场合

23-2 冶金原理

- 粗铜通过电解精炼可获得精铜，高纯度铜用于电气应用
- 火法冶金是基于焙烧矿石，然后将氧化物还原为金属的冶金方法，特点有：低品位矿石选矿过程中会产生大量废料；高能耗以维持焙烧和还原所需的高温；产生污染物如 SO_2
- 而湿法冶金这是在中等温度的水溶液中进行的，通常包括如下步骤
 1. 浸出：通过液体从矿石中提取金属离子；浸出剂包括水、酸、碱或盐的溶液，这一过程可能涉及氧化还原
 2. 提纯和浓缩：分离杂质，并浓缩溶液；方法包括化学反应、活性炭吸附、离子交换等
 3. 沉淀：将金属沉淀为固体，或还原为游离金属，也可以电解
- 湿法冶金主要用于获得银和金

23-2 冶金原理

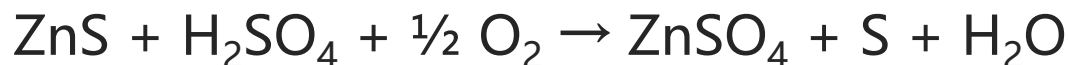
- 典型的金矿石每吨只含10 g金，金矿浸出过程称为氰化：



- 随后浓缩并过滤得到 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 的溶液，之后用活泼金属还原：



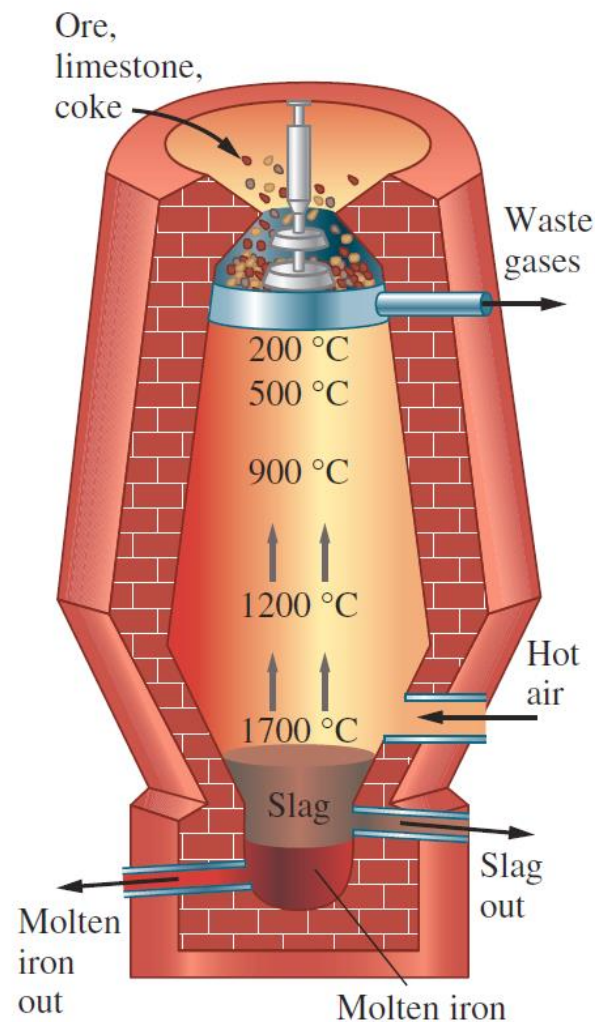
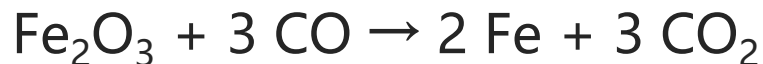
- ZnS也可通过湿法冶金获得Zn单质，首先在150 °C和约7个大气压下用硫酸浸出闪锌矿：



- 这一过程没有 SO_2 排放，此外Hg杂质也保留在溶液中，可以被回收而不是被丢弃
- 浸出完后电解溶液得到Zn以及 H_2SO_4 ，硫酸被回收用于浸出

23-3 炼钢

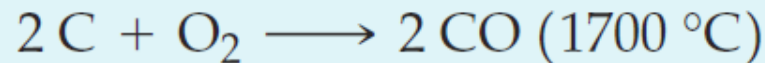
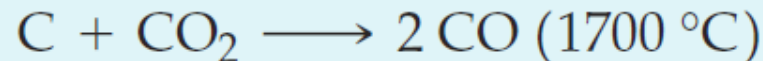
- 铁是使用最广泛的金属，本节学习铁及其合金——钢的冶金
- 最早的铁器源于陨铁；而铁矿石炼铁的技术最早起源于3000年前；炼铁技术在不断进步，公元1300年出现了高炉、1856年发明贝塞麦转炉、1860年代出现平炉和1950年代出现碱性氧气炉
- 然而对炼钢工艺的真正理解是在过去几十年才发展起来的；这种理解基于热力学、平衡和动力学的概念
- 高炉中的反应非常复杂，最简单的形式是：



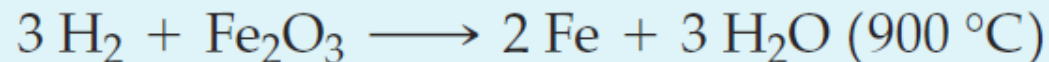
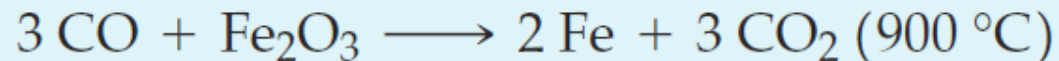
23-3 炼钢

- 高炉炉料（即固体反应物）由铁矿石、焦炭、形成炉渣的助熔剂和一些废铁组成
- 确切的比例取决于铁矿石的成分及其杂质

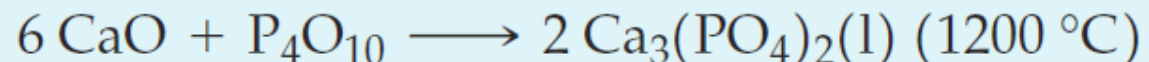
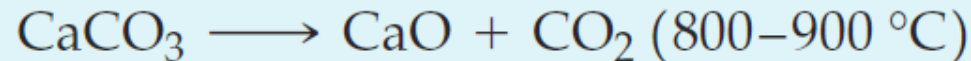
Formation of gaseous reducing agents CO(g) and H₂(g):



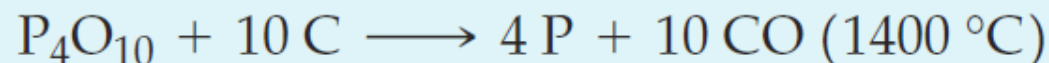
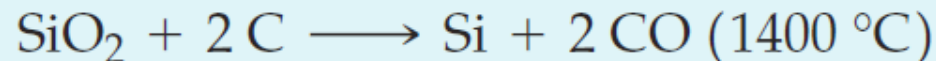
Reduction of iron oxide:



Slag formation to remove impurities from ore:



Impurity formation in the iron:

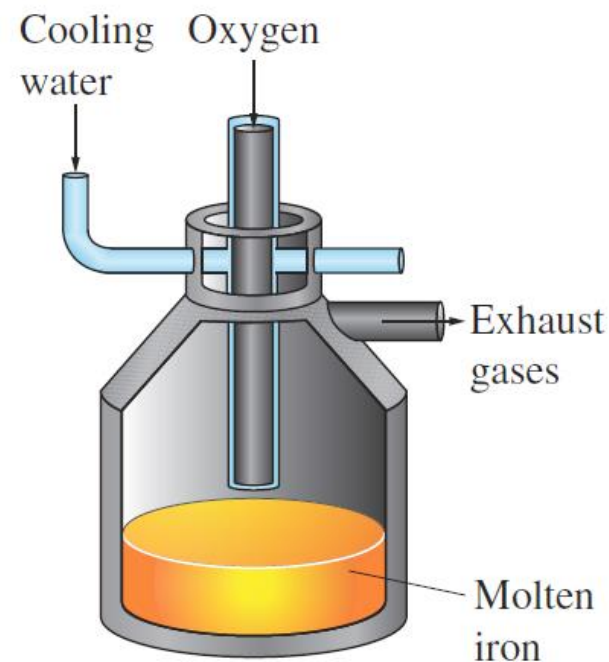


23-3 炼钢

- 常见的铁矿石包括赤铁矿(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)
- 助熔剂的目的是保持酸性氧化物 (SiO_2 、 Al_2O_3 和 P_4O_{10}) 与碱性氧化物 (CaO 、 MgO 和 MnO) 比例适当, 以获得易于液化的硅酸盐、铝酸盐或磷酸盐矿渣
- 大多数矿石以酸性氧化物为主, 因此通常使用的是石灰石 CaCO_3 或白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- 高炉中获得的铁称为生铁 (铸铁), 包含大约95%的Fe、3~4% C和不同数量的其他杂质
- 铸铁可以通过将生铁直接倒入所需形状的模具中来获得
- 铸铁非常硬且脆, 仅用于不受机械或热冲击的地方, 例如发动机缸体、制动鼓和汽车变速箱外壳

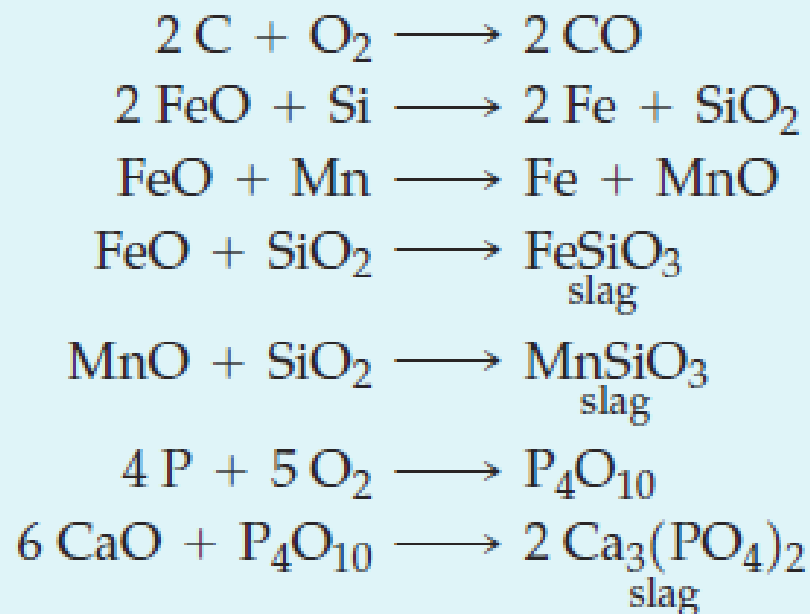
23-3 炼钢

- 要将生铁转化为钢，必须进行三个根本性的改变：
 1. 将碳含量从生铁中的3~4%降低到钢中的0~1.5%
 2. 通过造渣去除Si、Mn和P（生铁中各占1%左右）以及其他少量杂质
 3. 添加合金元素（Cr, Ni, Mn, V, Mo, W等）以赋予钢所需的最终性能
- 最重要的炼钢方法是碱性氧气法，大约 10 个大气压的氧气和粉状CaO通过水冷管（称为喷枪）供给，并从熔融生铁上方排出



23-3 炼钢

- 发生的反应如右表所示，其达到了前两个目标
- 反应完成后将容器倾斜倒掉上方的炉渣，然后往铁中加入合金元素
- 炼钢技术一直在发生重大变革，随着金属回收量的不断增加，现在大量的钢是通过回收获得的

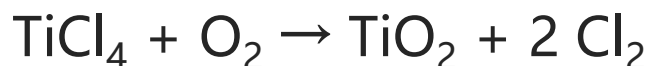


23-4 第一过渡系：钪到锰

- 钪相当不起眼，尽管其并不是非常稀有，其占地壳的0.0025%，比Pb、U、Mo、W、Sb、Ag、Hg、Au
- Sc的主要矿物是钪石 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ，但大多数Sc是从铀矿石中获得的，尽管Sc含量仅为0.01 wt%；Sc的商业用途不多，例如高亮度灯具
- 纯金属Sc通过电解 ScCl_3 和其他氯化物的熔融混合物获得
- Sc^{3+} 缺乏过渡金属离子的一些特征，例如 Sc^{3+} 是无色抗磁性的； Sc^{3+} 和 Al^{3+} 的电子构型接近，性质也差不多；例如水合离子 $[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 水解产生两性氢氧化物 $\text{Sc}(\text{OH})_3$
- Ti是第九丰富的元素，占地壳的0.6%；钛具有低密度、高结构强度和耐腐蚀性而受到关注；前两个特性使其用于航天航空，而第三个特性使其用于化学工业中的管道、泵和反应容器
- Ti也用于牙科和人造骨骼，因为Ti和人体不排斥，可以与身体融合

23-4 第一过渡系：钪到锰

- 四氯化钛是制造其他钛化合物的原料，也是钛冶金过程中的重要物质
- TiCl_4 用于烯烃聚合的催化剂， TiCl_4 是金红石和碳以及氯气反应得到的
- TiCl_4 是无色液体，+4价的Ti所有电子都用于成键，此时其性质和14族元素非常相似，其形状类似 CCl_4 和 SnCl_4 ；和 SnCl_4 一样， TiCl_4 在潮湿空气中水解产生烟雾
- 二氧化钛 TiO_2 呈亮白色、不透明、惰性且无毒，是最广泛用于油漆的白色颜料，其取代了有毒的碱式碳酸铅——白铅； TiO_2 还用作纸张增白剂以及玻璃、陶瓷、地板覆盖物和化妆品
- 纯 TiO_2 是 TiCl_4 和 O_2 的气体混合物在约700 °C下通过石英管获得的



23-4 第一过渡系：钒到锰

- 钒是一种相当丰富的元素（占地壳的0.02%），存在于几十种矿石中；钒矿石成分较为复杂，如钒铅矿 $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$
- 获得高纯度V比较复杂，但多数情况下钒被制成钒铁合金——含有35~95% V的铁；80%的V用于生产钢，钒钢用于需要强度和韧性的应用，例如弹簧和高速机床
- 钒最重要的化合物是 V_2O_5 ，主要用于催化剂，例如接触法氧化 SO_2 为 SO_3 ；其催化活性可能与其在700~1100 °C之间发生的可逆失氧有关

O.S. Change	Reduction Half-Reaction	E°
+5 \longrightarrow +4:	$\text{VO}_2^+(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{VO}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (yellow) (blue)	1.000 V
+4 \longrightarrow +3:	$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (green)	0.337 V
+3 \longrightarrow +2:	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{2+}(\text{aq})$ (violet)	-0.255 V
+2 \longrightarrow 0:	$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.13 V

23-4 第一过渡系：钪到锰

- Cr在地壳中的含量仅为0.0122%，但铬是最重要的工业金属之一
- 可以从铬铁矿 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ 生产铬铁；铬金属很硬，其表面形成透明氧化物膜（闪闪发亮），且其耐腐蚀，因此铬被广泛用于电镀形成镀层
- 钢在含 CrO_3 和 H_2SO_4 的水溶液中镀铬，直接电镀会使镀层薄而多孔，产生裂纹；因此首先在钢表面镀上铜或镍，这是真正的保护层，然后镀铬以提供额外的保护和装饰
- 镀铬的效率不高，因为：Cr(VI)还原为Cr(0)，每摩尔电子仅产生 $1/6$ mol Cr；相对于其他类型的金属镀层，镀铬需要大量的电能
- 铬和钒一样，在水溶液中有多种氧化态，具有不同的颜色
- 铬的氧化物和氢氧化物符合酸碱行为规律：CrO碱性， Cr_2O_3 两性， CrO_3 酸性。

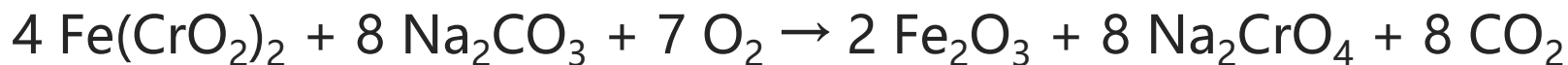
23-4 第一过渡系：钪到锰

O.S. + 2: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, blue

O.S. + 3: (acidic) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, violet (basic) $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, green

O.S. + 6: (acidic) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orange (basic) CrO_4^{2-} , yellow

- 纯铬与稀HCl或H₂SO₄反应生成Cr²⁺；硝酸和其他氧化剂会钝化铬，使金属能够抵抗进一步的腐蚀；比纯金属更好的铬化合物来源是碱金属铬酸盐，其含有Cr(VI)，可以通过以下反应直接从铬铁矿中获得：



- 该反应产生的铬酸钠是许多工业上重要的铬化合物的来源
- 红色的CrO₃也铬也是+6氧化态；该氧化物溶解在水中产生强酸性溶液
- 产物不是预期的铬酸H₂CrO₄，它从未以纯物质分离出来；实际反应为：



23-4 第一过渡系：钪到锰

- 从CrO₃水溶液中可结晶出重铬酸盐；调节溶液至碱性，颜色从橙色变为黄色；碱性溶液中结晶出铬酸盐

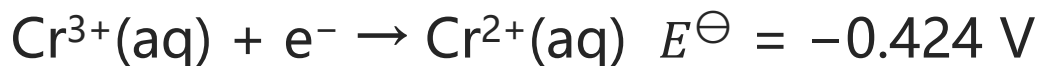
- 因此溶液中的Cr(VI)以Cr₂O₇²⁻或CrO₄²⁻的形式存在取决于pH值：



- 根据Le Châtelier原理，正向反应在酸性溶液中有利的，主要的Cr(VI)以Cr₂O₇²⁻存在；碱性溶液H⁺很少，有利于逆反应，CrO₄²⁻是主要的
- Cr₂O₇²⁻用作氧化剂或CrO₄²⁻用作沉淀剂时，需要控制pH值
- 碱性溶液中的铬酸根离子可用于沉淀剂，如BaCrO₄和PbCrO₄；但铬酸根它不是一种好的氧化剂，其碱性下的标准还原电势为-0.13 V

23-4 第一过渡系：钪到锰

- 重铬酸盐不是好的沉淀剂，是好的氧化剂，可用于各种工业反应；皮革鞣制过程中，动物皮浸入 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，然后用 SO_2 将其还原为可溶的碱式硫酸铬 $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ ；胶原蛋白是生皮中的一种蛋白质，与其应形成不溶性铬络合物，得到皮革——坚韧、柔韧的材料
- 重铬酸盐很容易还原为 Cr_2O_3 ，例如重铬酸铵加热发生剧烈分解
- 铬(II)化合物可以通过在酸性溶液中用锌还原Cr(III)化合物或在铅阴极电解获得；Cr(II)化合物最显著的特征是还原性：



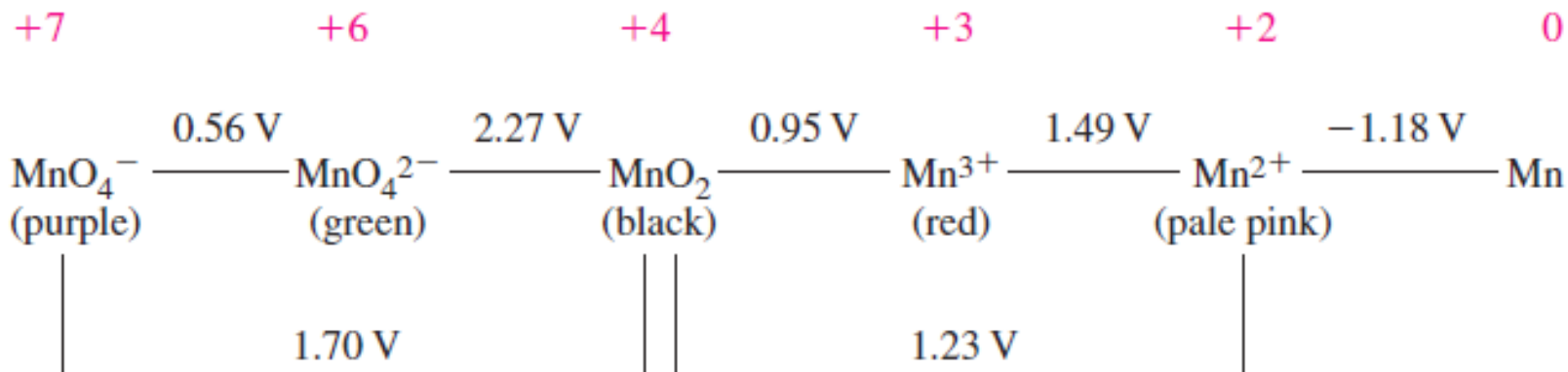
- Cr^{2+} 很容易被氧化，Cr(II)溶液可用于清除气体中的痕量 O_2
- 通过铝热反应用Al还原 Cr_2O_3 可以少量获得纯Cr

23-4 第一过渡系：钪到锰

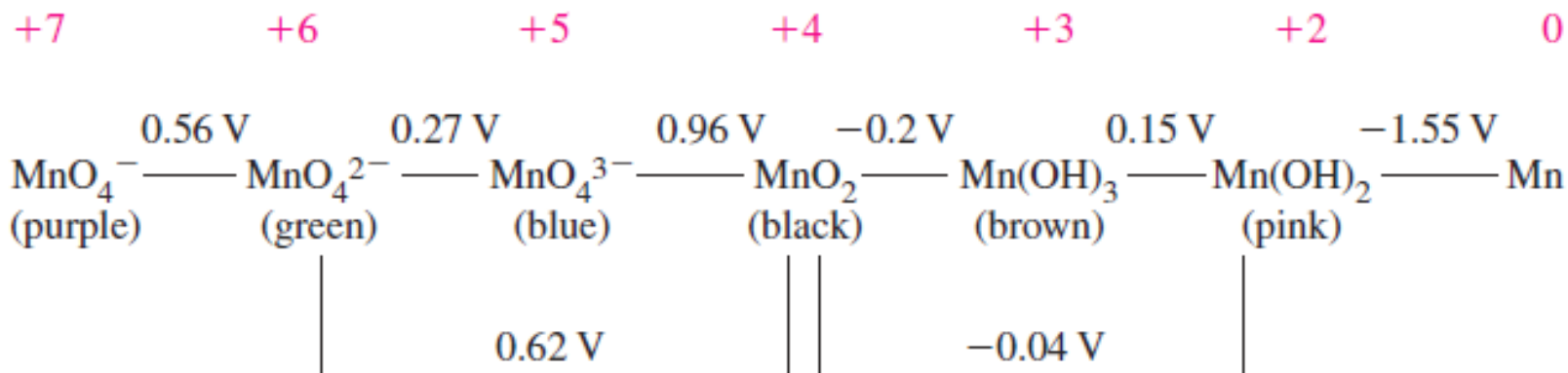
- 锰相当丰富的元素，约占地壳的1%；主要矿石是软锰矿 MnO_2
- Mn主要用于钢铁生产，合成锰铁；锰铁可以通过将软锰矿和赤铁矿的混合物用碳还原来获得
- 锰可以与硫和氧反应，并形成炉渣被除去，从而参与铁的提纯
- Mn还能提高钢的硬度，高含量Mn的钢用于生产铁轨、推土机和铲机，因为锰钢非常坚韧和耐磨。
- Mn的电子构型是 $[\text{Ar}]3d^54s^2$ ，化合物中首先失去两个4s电子，然后可继续失去所有未配对的3d电子；锰表现出从+2到+7的所有氧化态
- 锰化合物最重要的反应是氧化还原反应；标准电极电位图见下页；数据告诉我们如下的信息：

23-4 第一过渡系：钪到锰

Acidic solution ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$):



Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):



23-4 第一过渡系：钪到锰

- Mn^{3+} 不稳定，其发生歧化
- 锰酸根 MnO_4^- 在酸性溶液中不稳定，发生歧化
- 锰酸根离子在强碱性介质中稳定，不歧化
- 二氧化锰用于生产干电池、玻璃和陶瓷釉料以及作为催化剂；它是锰化合物的主要来源；当 MnO_2 在碱和氧化剂存在下加热时，得到锰酸盐：
$$3 \text{MnO}_2 + 6 \text{KOH} + \text{KClO}_3 \rightarrow 3 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- 用水溶解 K_2MnO_4 ，在碱性溶液中可以被氧化为 KMnO_4 （例如用氯气氧化）

23-4 第一过渡系：钪到锰

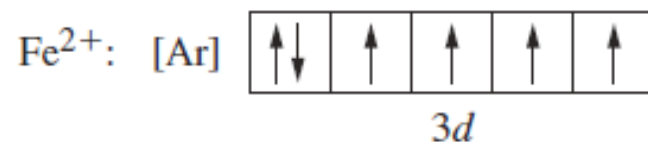
- 高锰酸钾是重要的实验室氧化剂，用于化学分析
- 高锰酸钾通常在酸性溶液中使用，这是它被还原为 Mn^{2+} ；例如高锰酸钾分析铁含量，铁被还原为 Fe^{2+} ，然后用 MnO_4^- 滴定
- Mn^{2+} 是淡粉色的，而 MnO_4^- 是深紫的，滴定终点只需一滴过量的 MnO_4^- ，溶液就会呈现持久的浅红色
- MnO_4^- 不怎么用于碱性溶液中的滴定，因为产物是不溶性的棕色 MnO_2 ，会掩盖终点

23-5 铁系：铁、钴、镍

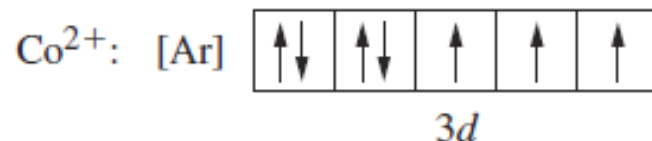
- 铁系的第一过渡系包括铁、钴和镍
- 铁的全球年产量超过11亿吨，是现代文明中最重要金属；铁广泛分布于地壳中，丰度为4.7%；铁的主要商业用途是炼钢
- 钴是稀有元素之一，仅占地壳的0.0020%左右，但它比较密集，因此其年产量可达数千吨；钴主要用于生产合金；钴是铁磁性的， Co_5Sm 可制成特别坚固和轻便的永磁体，用于制造微型电子设备；此外锂离子电池的正极材料也含钴
- 镍在地壳元素中的丰度排名第24；其矿石主要为硫化物、氧化物、硅酸盐和砷化物；大部分Ni用于生产合金，其他主要用于电镀
- 铁、钴和镍常见的氧化态为+2价；Co和Ni的+2价最稳定，而Fe则是+3价

23-5 铁系：铁、钴、镍

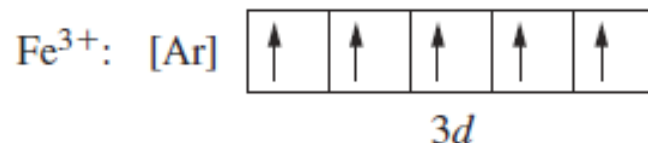
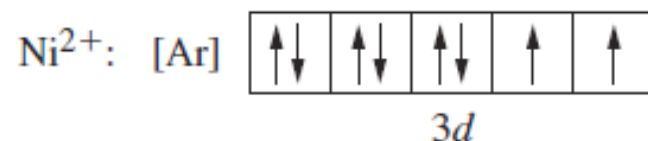
- Fe^{2+} 在酸性溶液中被 O_2 氧化是自发的：



- 而 Co^{3+} 氧化水是非常完全的：



- Ni(III)用于生产电池，例如镍镉电池；镍镉电池含有 $\text{NiO}(\text{OH})$ 和 Cd ，写出电极反应方程式：



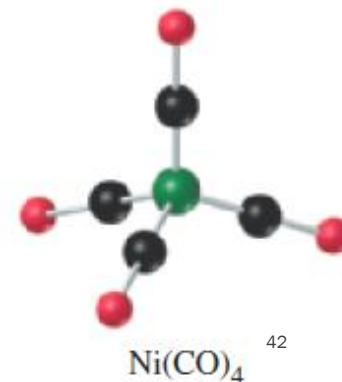
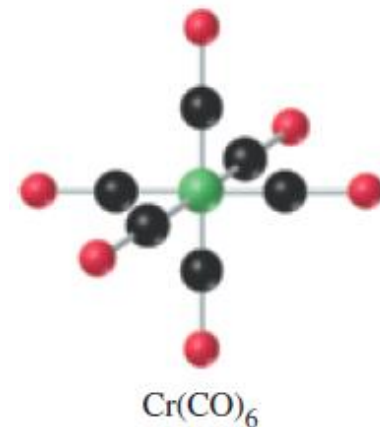
23-5 铁系：铁、钴、镍

- 铁系金属的反应多种多样；三种金属都比氢活泼，与酸反应放出 H_2 ；水合 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 分别为红色和绿色；水合的 Fe^{2+} 呈淡绿色，完全水合的 Fe^{3+} 呈紫色
- 然而一般 Fe^{2+} 的溶液呈黄绿色，因为含有 Fe^{3+} 杂质，且发生水解；和 Al^{3+} 的水解一样， Fe^{3+} 水解会产生酸性溶液
- 复离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 通常分别称为亚铁氰酸根和铁氰酸根
- Fe^{3+} 用亚铁氰化钾处理产生深蓝色沉淀，称为普鲁士蓝； Fe^{2+} 用铁氰化钾处理产生类似的蓝色沉淀，称为特恩布尔蓝

Reagent	$Fe^{2+}(aq)$	$Fe^{3+}(aq)$
NaOH(aq)	Green precipitate	Red-brown precipitate
$K_4[Fe(CN)_6]$	White precipitate, turning blue rapidly	Prussian blue precipitate
$K_3[Fe(CN)_6]$	Turnbull's blue precipitate	Red-brown (no precipitate)
KSCN(aq)	No color	Deep red

23-5 铁系：铁、钴、镍

- 两种和类似的沉淀商业上称为铁蓝，用于颜料、印刷油墨、艺术色彩、化妆品（眼影）和蓝图
- Fe^{3+} 的另一个定性测试是与硫氰酸根离子 SCN^- 形成血红色络离子
- 除了少数例外，过渡金属可与一氧化碳形成化合物，称为金属羰基化合物，通常来说：
 - 每个CO分子都向金属原子的空轨道贡献一个电子对
 - 所有电子都是成对的（大多数金属羰基化合物是抗磁性的）
 - 金属原子获得惰性气体电子构型（称为18电子规则）



23-5 铁系：铁、钴、镍

- 金属羰基化合物以多种方式生产；镍在常温常压下与CO发生可逆反应：



- 上述反应称为蒙德过程，用于从Ni氧化物中获得金属镍；蒙德过程中，CO通过金属氧化物的混合物；镍以Ni(CO)₄形式带走，而其他氧化物则被还原为金属；Ni(CO)₄随后加热至约250 °C，羰基络合物分解，生成Ni
- 铁和CO反应须在更高的温度(200 °C)和CO分压(100 atm)下进行
- 其他金属的羰基化合物是在CO存在下还原金属化合物而获得的
- 一氧化碳中毒是由类似于羰基形成的反应引起的；CO分子与血液中血红蛋白中的Fe原子配位，取代通常由血红蛋白携带的O₂分子；金属羰基化合物本身也有剧毒

23-6 第11族：铜、银、金

- 古往今来，铜、银和金一直是硬币的首选金属，因为它们非常耐用且耐腐蚀
- 这些元素的金属离子容易还原成游离金属，这意味着金属很难被氧化
- 门捷列夫周期表中碱金属和货币金属一起出现在第1族中，这两个族之间唯一的相似之处在于它们的价壳中都有一个s电子
- 但碱金属和货币金属之间的差异非常大，货币金属的第一电离能远大于碱金属，货币金属的标准电极电势 E^\ominus 是正的，而碱金属为负

	Cu	Ag	Au
Electron configuration	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Metallic radius, pm	128	144	144
First ioniz. energy, kJ mol^{-1}	745	731	890
Electrode potential, V			
$\text{M}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$	+0.520	+0.800	+1.83
$\text{M}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$	+0.340	+1.39	—
$\text{M}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$	—	—	+1.52
Oxidation states ^a	+1, +2	+1, +2	+1, +3

23-6 第11族：铜、银、金

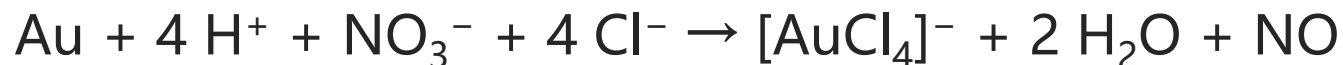
- 第11族金属可以在成键中使用d电子；它们可以以不同的氧化态存在；某些化合物中表现出顺磁性和颜色，并形成络离子；它们在很大程度上还具有金属的某些独特物理特性——延展性、延展性以及出色的导电性和导热性
- 铜、银和金用于珠宝制作和装饰艺术；黄金具有非凡的延展性，可以捣半透明薄片，称为金箔；铸币金属因其导电能力而受到电子行业的重视；所有纯元素中银具有最高的导电性，但铜和金更常用作导体，因为铜价格低廉且金不易腐蚀；黄金最重要的用途是作为世界各国的货币储备
- 货币金属能抵抗空气氧化，但银会因与空气中的硫化物反应生成黑色 Ag_2S 而失去光泽；潮湿空气中铜腐蚀生成绿色碱式碳酸铜；因此铜屋顶、排水沟和青铜雕像是绿色的（青铜是铜和锡的合金。）

23-6 第11族：铜、银、金

- 但铜腐蚀产物会形成一层坚韧的涂层，保护下面的金属；腐蚀反应是复杂的，但可以概括为：



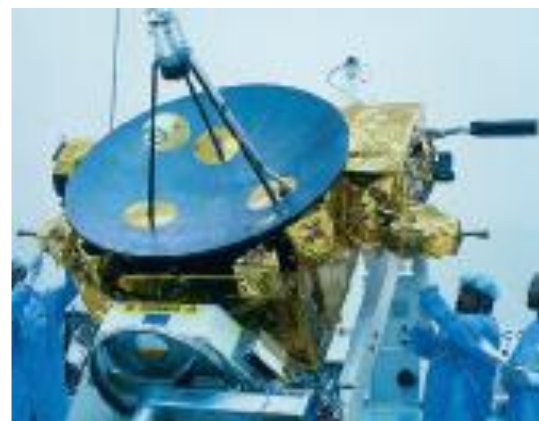
- 第11族金属不与HCl反应，Cu和Ag都与浓H₂SO₄或HNO₃反应；金属分别被氧化为Cu²⁺和Ag⁺，还原产物是SO₂和NO
- Au不与上述酸反应，但会与王水（1份HNO₃和3份HCl）反应；HNO₃氧化金属，而HCl中的Cl⁻形成络离子[AuCl₄]⁻



- 微量的铜是生命所必需的，但大量的铜是有毒的，尤其是对细菌、藻类和真菌；许多杀虫剂含铜化合物，例如碱式醋酸盐、碳酸盐、氯化物、氢氧化物和硫酸盐；商业上最重要的铜化合物是CuSO₄·5H₂O；除了农业应用之外，CuSO₄还用于电池和电镀、其他铜盐的制备以及各种工业过程

23-6 第11族：铜、银、金

- 硝酸银是商业上主要的银化合物，重要的实验室试剂，很多银盐是不溶的，这些沉淀反应可用于阴离子的定量测定
- 大多数Ag化合物从 AgNO_3 获得；银化合物用于电镀、电池制造、催化剂和人工降雨 (AgI)
- 卤化银，如 AgBr ，用于摄影胶片；现在数码相机出现后使用减少
- 金化合物用于电镀、摄影、药物化学（例如作为严重类风湿性关节炎的抗炎剂）以及特殊玻璃和陶瓷（例如红宝石玻璃）的制造



23-7 第12族：锌、镉、汞

- 12族元素的性质与具有完整能级的元素一致，即它们的并不像过渡金属，因此有些化学家认为过渡金属不包含第12族元素

	Zn	Cd	Hg
Density, g cm ⁻³	7.14	8.64	13.59 (liquid)
Melting point, °C	419.6	320.9	-38.87
Boiling point, °C	907	765	357
Electron configuration	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Atomic radius, pm	133	149	160
Ionization energy, kJ mol ⁻¹			
First	906	867	1006
Second	1733	1631	1809
Principal oxidation state(s)	+2	+2	+1, +2
Electrode potential E°, V			
[M ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → M]	-0.763	-0.403	+0.854
[M ₂ ²⁺ (aq) + 2 e ⁻ → 2 M]	—	—	+0.796

23-7 第12族：锌、镉、汞

- 第12族金属具有低熔点和低沸点，可能是因为金属键只由 ns^2 电子参与，强度较弱；汞是唯一在室温下以液体形式存在的金属（尽管液态镓很容易过冷至室温）；除了物理外观外，汞在许多方面与Zn和Cd不同
- 汞几乎没有与氧气结合的趋势，它的氧化物HgO是热不稳定的
- 极少数汞化合物是水溶性的，而且大多数没有水合
- 许多汞化合物是共价的，除HgF₂外，卤化汞是弱电解质
- 汞(I)Hg₂²⁺是双原子离子，含金属-金属共价键
- 汞不与H⁺反应置换H₂
- 这一现象可用相对论效应解释（ $6s^2$ 惰性电子对效应）

23-7 第12族：锌、镉、汞

- 大约三分之一的锌镀在铁表面以防腐蚀，该产品称为白铁皮；20%Zn用于生产合金，黄铜是含有20~45% Zn和少量Sn、Pb和Fe的铜合金；黄铜是良好的电导体并且耐腐蚀
- 锌还用于制造干电池、印刷（光刻）、建筑行业（屋顶材料）以及作为腐蚀保护中的阳极
- 虽然Cd有毒，但在特殊应用中，Cd可以代替锌作为铁上的保护镀层；Cd用于轴承合金、低熔点焊料、铝焊料，并作为添加剂赋予铜强度；Cd对中子吸收能力较强，用于控制棒和核反应堆的屏蔽
- 利用汞的金属+液体特性及其高密度，其用于温度计、气压计、继电器和开关，以及用作电极（氯碱工艺）；汞蒸气用于荧光灯管和路灯；汞合金，称为汞齐，一些汞齐具有商业重要性；补牙用的是汞和银合金（含有约70%的银、26%的锡、3%的铜和1%的锌）形成的合金

23-7 第12族：锌、镉、汞

- 下表列出了12族金属的一些重要化合物及其一些用途
- 最有趣的化合物是半导体ZnO、CdS和HgS，它们也用于制造颜料，分别是锌白、镉黄和朱砂
- 半导体具有价带和导带组成的电子结构；光与这些化合物相互作用时，价带中的电子吸收光子并被激发到导带中；吸收的光的能量等于或超过能带之间的能量差——带隙；这些材料的颜色取决于带隙的宽度

ZnO	Reinforcing agent in rubber; pigment; cosmetics; dietary supplement; photoconductors in copying machines
ZnS	Phosphors in X-ray and television screens; pigment; luminous paints
ZnSO ₄	Rayon manufacture; animal feeds; wood preservative
CdO	Electroplating; batteries; catalyst
CdS	Solar cells; photoconductor in photocopying; phosphors; pigment
CdSO ₄	Electroplating; standard voltaic cells (Weston cell)
HgO	Polishing compounds; dry cells; antifouling paints; fungicide; pigment
HgCl ₂	Manufacture of Hg compounds; disinfectant; fungicide; insecticide; wood preservative
Hg ₂ Cl ₂	Electrodes; pharmaceuticals; fungicide

23-7 第12族：锌、镉、汞

- 汞的积累会影响神经系统并导致脑损伤；“帽匠病”在19世纪相当普遍，汞化合物被用来将毛皮转化为毛毡来制作帽子；许多制帽商在炎热、狭窄的空间工作，并在没有采取特殊预防措施的情况下使用这些化合物；帽匠们在工作时无意中摄入或吸入了有毒的汞化合物。
- 基于汞对硫具有高亲和力这一事实，汞中毒机理可能涉及干扰含硫酶的功能；有机汞化合物通常比无机汞化合物的毒性更大，比元素本身的毒性要大得多；汞中毒的一个阴险方面是某些微生物具有将无机汞(II)化合物转化为甲基汞(CH_3Hg^+)化合物的能力，然后甲基汞化合物会集中在鱼类和其他水生生物的食物链中；汞对环境危害的早期发现是在1950年代的日本；水俣湾沿岸居民发生了数十起汞中毒事件，40多人死亡；汞含量高达20 ppm的当地海鲜是受害者饮食的主要组成部分；污染源被追踪到一家向海湾排放汞废物的化工厂。

23-7 第12族：锌、镉、汞

- 在游离状态下，汞蒸气的毒性最强；超过 0.05 mg Hg/m^3 的汞含量是不安全的；尽管汞的蒸气压较低，但饱和蒸气中的汞浓度远远超过此限值，在使用汞的工厂汞蒸气含量有时会超过安全限值
- 锌是微量的必需元素，与锌非常相似的镉却是有毒的；镉中毒的一个后果是极其痛苦的骨骼疾病，称为itai-itai kyo（日语的痛痛病）；这种疾病是在日本的一个地区发现的；在该地区锌矿的废水与稻田灌溉用水混合，并且在食用大米的人中发现了镉中毒
- 镉中毒会导致肝损伤、肾功能衰竭和肺部疾病；镉中毒的机理可能涉及在某些酶中Cd取代Zn；随着人们意识到一些镉几乎总是存在于具有许多商业应用的锌和锌化合物中，人们对镉中毒的担忧有所增加

23-8 镧系金属

- 镧 ($Z=57$)到镱 ($Z=71$) 的元素被称为镧系元素或稀土元素；稀土元素比碱土金属“稀有”，但它们并不是特别罕见；Ce、Nd和La的含量高于铅，而Tm的含量与碘差不多；镧系元素主要以氧化物的形式存在，很多地方都有它们的矿床
- 镧系元素的氧化物用作彩色显示器和电视机的磷光体
- 镧系元素之间电子构型的差异主要在4f轨道上，而4f电子基本不参与成键，因此这些元素之间非常相似；还原反应 $M^{3+}(aq) + 3 e^{-} \rightarrow M(s)$ 的 E^{\ominus} 差不多，在 -2.38 V (La)和 -1.99 V (Eu) 之间
- 镧系元素之间的性质差异主要源于镧系元素收缩，这种收缩最好用离子 M^{3+} 的半径来说明；原子序数每增加1，其半径就会有规律地减少约1~2 pm，从 La^{3+} 的106 pm到 Lu^{3+} 的85 pm

23-8 镧系金属

- 我们用通用符号Ln表示镧系元素，他们都是活性金属，与热水和稀酸反应放出 H_2 得到 Ln^{3+} ；镧系元素与 O_2 、硫、卤素、 N_2 、 H_2 和碳的反应和活泼金属（碱土金属）大致相同；纯金属可以通过在熔盐中电解还原 Ln^{3+} 来制备。
- 镧系元素最常见的氧化态是+3；大约一半的镧系元素存在+2的氧化态；另一半存在+4氧化态；大多数镧系元素离子是顺磁性的，在水溶液中是有色的。
- 镧系元素极难从其天然来源中提取并彼此分离，因为它们之间的性质差异太小；因此需要通过非常多次的分步结晶、分步沉淀、溶剂萃取和离子交换等方法进行分离

23-9 高温超导体

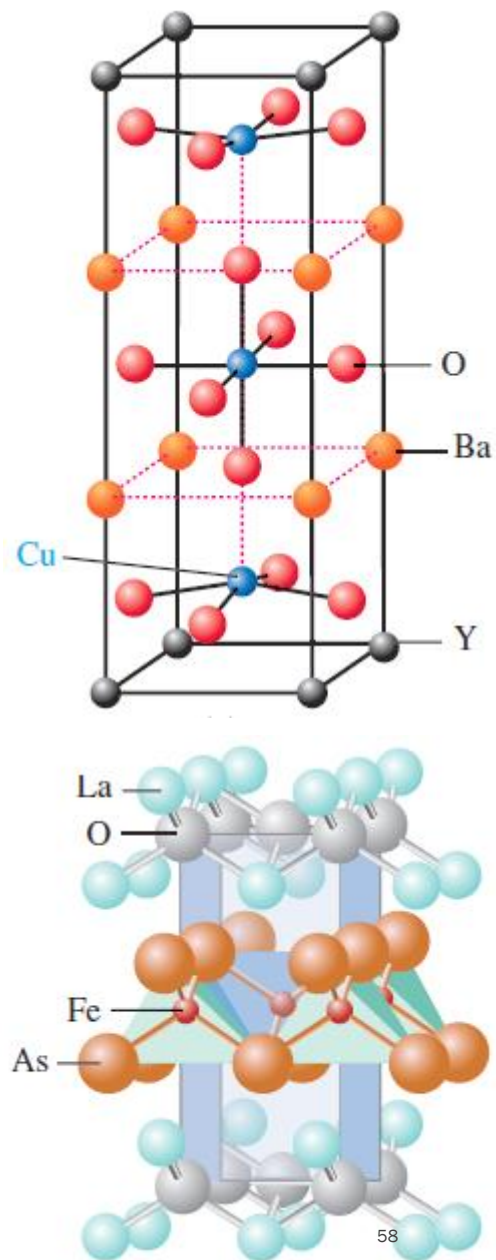
- 磁悬浮列车、磁共振成像、粒子加速器都需要由超导电磁体产生的强磁场；超导体对电流没有阻抗，因此可以在没有能量损失的情况下传导电流
- 如果冷却到接近绝对零度，所有金属都会变成超导体；几种金属和合金在10~15 K下也能超导；要在这些极低的温度下保持超导体，需要液氮(bp, 4 K)作为冷却剂
- 1980年代中期，发现由镧、锶、铜和氧制成的材料在30 K时变得超导；这比以前达到的超导温度要高得多；更令人惊讶的是，新材料不是金属而是陶瓷
- 氧化钇(Y_2O_3)、碳酸钡和氧化铜的化学计量混合物在 O_2 流中加热时，得到化学式近似为 $YBa_2Cu_3O_x$ (其中x略小于7)的陶瓷；这种YBCO陶瓷在92 K以下超导；虽然92 K的温度仍然很低，但它远高于He的沸点；甚至高于氮气的沸点 (77 K)；因此液氮可以用作超导材料的冷却剂

23-7 镧系金属

- YBCO存在许多变体；几乎任何镧系元素都可以代替钇，第2族元素的组合可以代替钡；所有这些变化产生的材料在相对较高的温度下超导，但钇化合物在最高温度下超导
- YBCO创下的记录很快就被含铋和铜的陶瓷（如 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ）所打破；后者在110 K以下的超导，随后人们发现一种含有铋和铜的陶瓷，其近似为 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ （其中y略大于10）在125 K下超导
- 人们人在继续寻找可能在室温（约293 K）下超导的材料
- 迄今为止，许多陶瓷超导体都含有铜并具有一个共同的结构特征：铜和氧原子在平面片中结合在一起；YBCO超导体中，Cu—O平面是分离的；在铋超导体中，Cu—O平面以“三明治”形式出现，由两个间隔很近的薄片组成，中间被一层第2族离子隔开；这些三明治由几层氧化铋相互隔开；在铋超导体中，Cu—O平面以三个为一组堆叠，就像三层三明治一样

23-7 镧系金属

- 此外还发现了无铜陶瓷超导体，这种新型的材料近似化学式为 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$
- 这一材料以铁为基础，铁是一种比铜丰富得多的金属；其基于 LaOFeAs ，一些 O^{2-} 离子被 F^- 离子取代
- LaOFeAs 具有一系列交替的 LaO 和 FeAs 层； LaO 层带正电，由 La^{3+} 和 O^{2-} 离子组成， FeAs 层带负电， Fe 和 As 之间主要是共价键；用 F^- 离子代替一些 O^{2-} 离子可以该材料，其超导温度高达约26 K
- 虽然这个温度不是特别高，但它为开发高温超导体开辟了新的可能性



23-7 镧系金属

- 1950年代发展起来的当前超导理论解释了金属在极低温度下的超导行为，但不能解释陶瓷在高温下的超导行为；似乎所有已知超导体中的电子都是成对穿过材料的——一种允许电子无阻力移动的同伴系统
- 高温超导体中电子对形成的机制与低温超导体明显不同；缺乏合适的理论使寻找更高温度的超导体变得复杂；更好地理解高温超导体的机理时，新的突破可能更容易实现，也许此时室温超导材料将成为可能
- 尽管对高温超导体的了解还不完全，但工程师们已经在建造使用新材料的设备；现在已经有在液氮温度下超导的导线，现在正在生产使用陶瓷超导体进行精确磁场测量的新设备；最终，陶瓷超导体可能会应用于低成本、高能效的电力传输