

## Лекция №16

**ХИМИЯ**

**d - ЭЛЕМЕНТОВ**

# **Химия металлов**

## **ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ d-ЭЛЕМЕНТОВ**

### **Содержание**

- 1. Общая характеристика d - элементов**
- 2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов**
- 3. Восстановительные и окислительные свойства d-элементов**
- 4. d-элементы - хорошие комплексообразователи**
- 5. Физические свойства. Руды. Способы получения.**
- 6. Ряд напряжения металлов. Химические свойства металлов.**

<b>H</b>	<b>He</b>								
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>		
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>		
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>		
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>
<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>		
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>
<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>		
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>								

# Общая характеристика d - элементов

Валентными электронами являются от 1 до 10 d-е, а также 2, реже 1 s-е на внешнем уровне

**d-элементы** образуют три переходных ряда: в 4, 5, 6 периодах соответственно.

Все **d-элементы** являются металлами с характерным металлическим блеском

**d-элементы** и их соединения имеют характерные свойства: переменные **СО**, способность к образованию комплексных соединений, образование окрашенных соединений

## Две группы d-элементов



Свойственно проявление высших **СО**.

В высших **СО** d-элементы III, IV, V, VI, VII групп проявляют кислотные свойства, как p-элементы.



Проявление высших **СО** маловероятно.

d-элементам VIII, I, II групп характерны **СО** от I до III.

В них проявляются металлические свойства.

**ЭО****ρ****t пл.****t кип.**

<b>Cr</b> [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>1,6</b>	<b>7,19</b>	<b>1857</b>	<b>2672</b>
<b>Mn</b> [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>1,5</b>	<b>7,44</b>	<b>1244</b>	<b>1962</b>
<b>Fe</b> [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>1,8</b>	<b>7,87</b>	<b>1535</b>	<b>2750</b>
<b>Co</b> [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>				
<b>Ni</b> [Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>				
<b>Cu</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>1,9</b>	<b>8,96</b>	<b>1083</b>	<b>2567</b>
<b>Zn</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>1,7</b>	<b>7,13</b>	<b>420</b>	<b>907</b>
<b>Ag</b>	<b>1,9</b>	<b>10,5</b>	<b>962</b>	<b>2212</b>

**d-элементы** характеризуются большой твердостью и высокими  $t_{пл.}$  и  $t_{кип.}$

**d-элементы** характеризуются высокой плотностью, что объясняется малыми радиусами их атомов

**d-элементы** - хорошие проводники электрического тока, особенно те из них, в атомах которых имеется только один внешний **s-электрон**

Электроотрицательности возрастают от хрома к цинку, значит ослабевают металлические свойства

# Химические свойства d-элементов

## Сравнение d- и p-элементов в высших СО

Группа	p-элементы	d-элементы
VII	$\text{HClO}_4$	$\text{HMnO}_4$
VI	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$
V	$\text{HPO}_3$ ( $\text{HNO}_3$ )	$\text{HVO}_3$



На d-подуровне наблюдается повышенная устойчивость конфигурации  $d^0, d^5, d^{10}$



В отличии от s- и p-элементов у d-элементов устойчивость **высшей СО** возрастает вниз по подгруппе:

**VIIB** Mn: II, IV, VI, VII

Tc }  
Re } (IV, V) VII

**VIB** Cr: II, III, VI

Mo }  
W } (IV, V), VI

**VB** V: II, III, IV, V

Nb }  
Ta } (III, IV), V

Устойчивость высшей степени  
окисления в В-подгруппах



# Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов

Низшие  
СО

Кислотные свойства

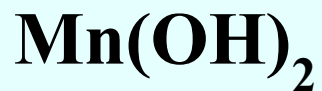
Высшие СО



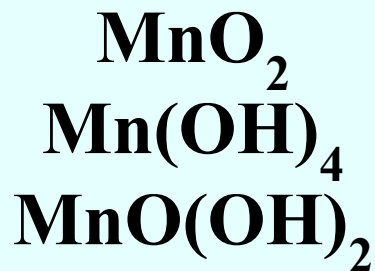
**основные**

**амфотерные**

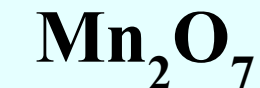
**кислотные**



**основные**



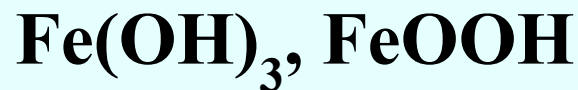
**амфотерные**



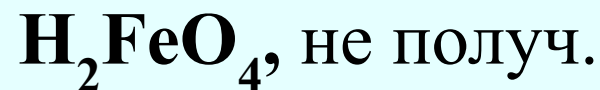
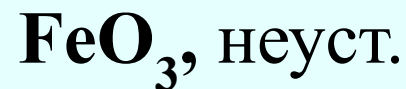
**кислотные**



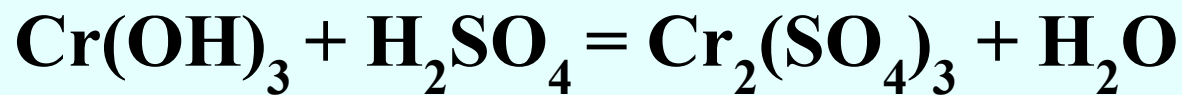
**основные**



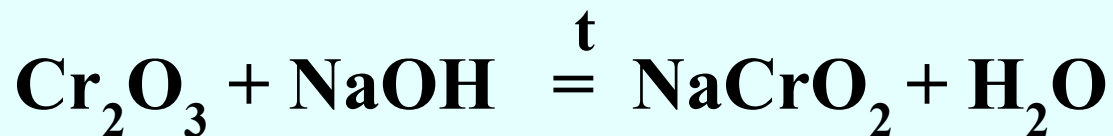
**амфотерные, но в жестких условиях**



**кислотные**

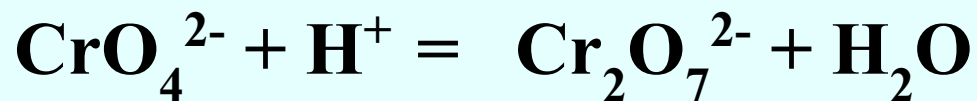


тетрагидроксохромит натрия

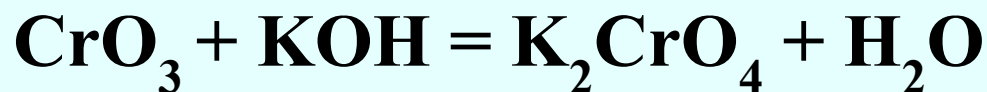


хромит натрия

**В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:**

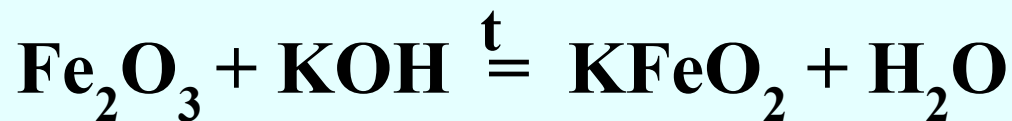
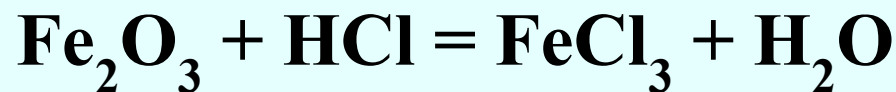


$\text{CrO}_3$  - кислотный оксид



хромат калия

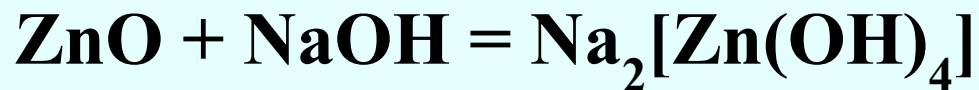
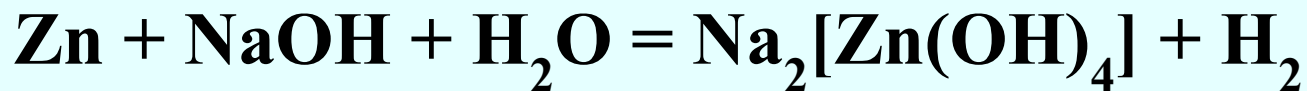
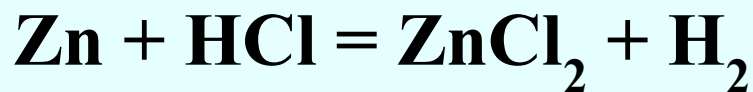
**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:**



феррит калия

Ферриты - соли  
железистой кислоты  $\text{HFeO}_2$

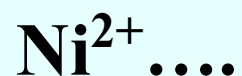
**Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка: ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub>**



# Изменение восстановительных свойств d-элементов



**Энергичные  
восстановители**



**Окисляется только  
сильными  
окислителями**



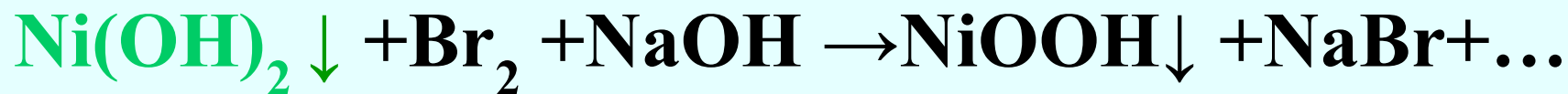
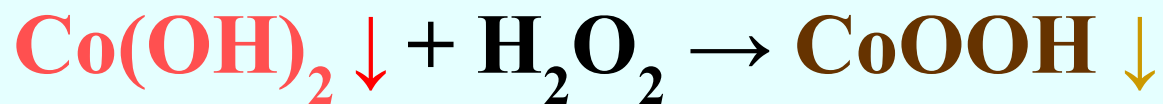
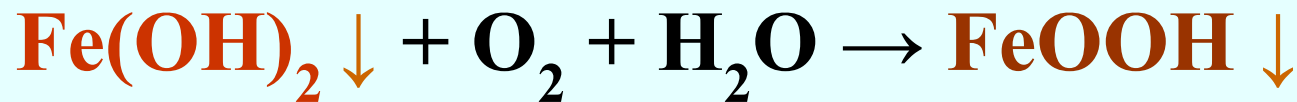
**Восстановителем  
не является**



**Восстановительные свойства**



## Лабораторный опыт



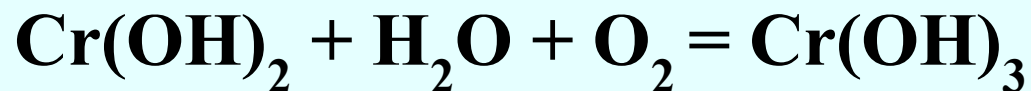
Сила окислителя



Восстановительные свойства  
усиливаются



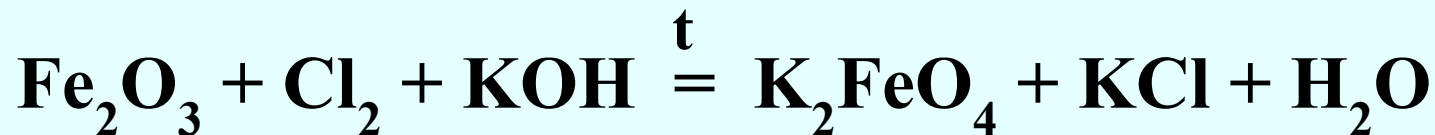
**В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:**



**Соли Fe(II) легко окисляются и переходят в Fe(III)**



**Окисление солей железа (III) в щелочной среде приводит к образованию ферратов - соединений железа (VI)**



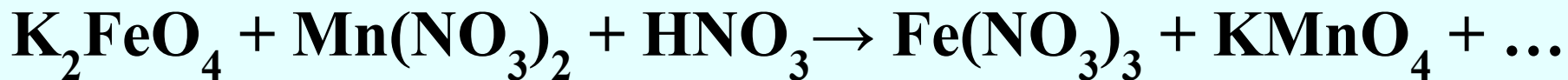
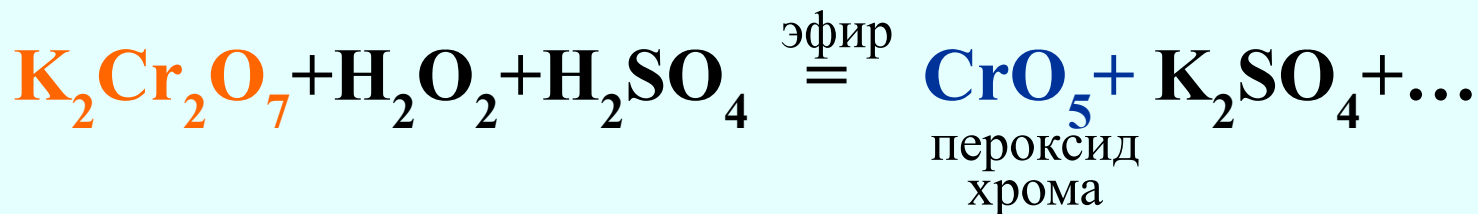
окислительно-щелочное плавление

# Изменение окислительных свойств d-элементов

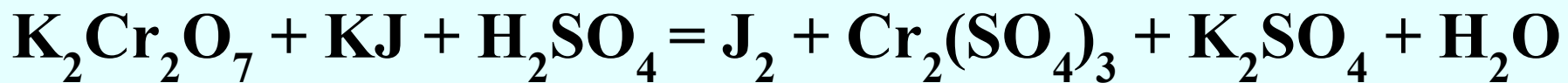
В рамках одной декады:



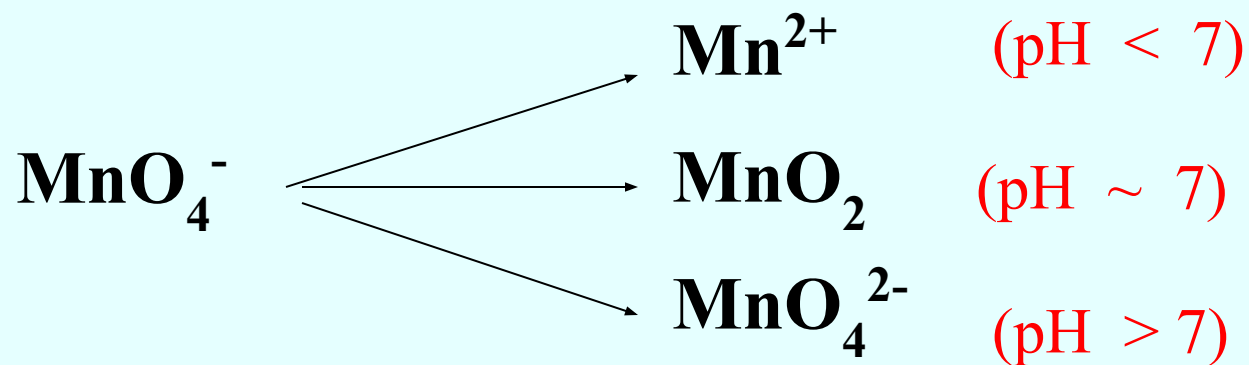
Усиление окислительных свойств



**Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:**



**Перманганаты - сильнейшие окислители:**



**Ферраты - сильнейшие окислители**

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.



Эту способность используют:

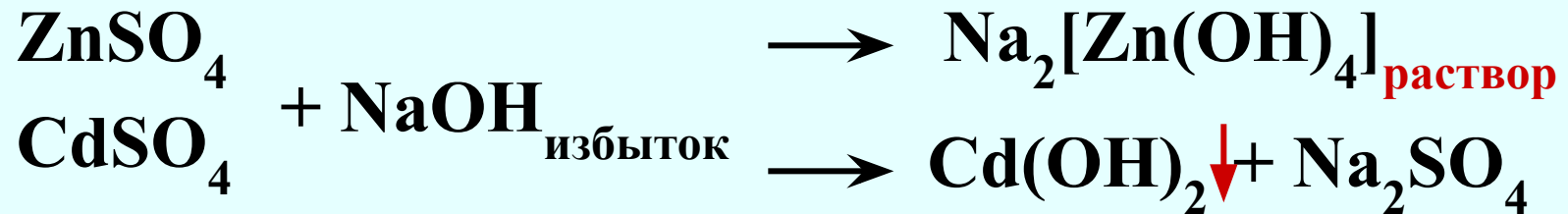
1) для очистки d-элементов от примесей



Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.



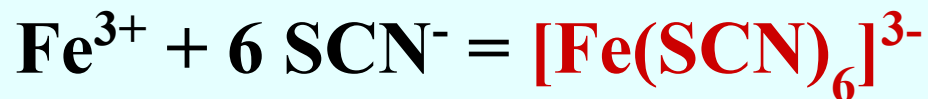
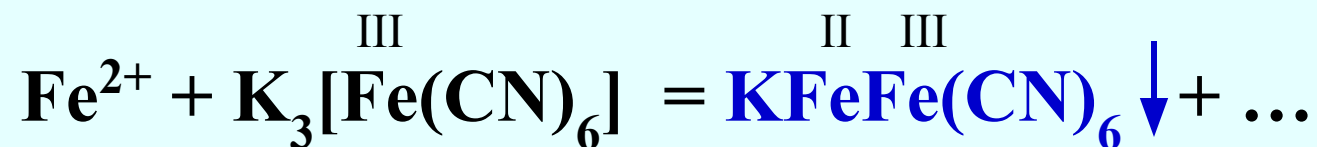
2) Для разделения близких по свойствам элементов:



3) для перевода малорастворимых соединений в раствор:



#### 4) обнаружение ионов металлов в растворе:



Для обнаружения ионов калия

# **ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ**

- высокая электропроводность**
- высокая теплопроводность**
- пластичность**
- твердость**
- тугоплавкость**

# Природные руды металлов

**Руды – это природные соединения металлов.**

**1** Оксидные  
руды:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -гематит;

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  -корунд;

- $\text{MnO}_2$  -пиролюзит

-  $\text{TiO}_2$  – рутил

-  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  - хромистый железняк

**2** Сульфидные  
руды:

-  $\text{FeS}_2$  – пирит (железный колчедан)

-  $\text{CuFeS}_2$  – халькопирит

-  $\text{MoS}_2$  – молибденит

-  $\text{ZnS}$  – сфалерит (цинковая обманка)

-  $\text{PbO}$  - галенит (свинцовый блеск)



**3** Галогенидные руды (в основном щелочных и щелочноземельных металлов):

**NaCl – галит (поваренная соль)**

**KCl – сильвин**

**KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O -карналит**

**4** Сульфатные, фосфатные и карбонатные руды:

**CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – гипс**

**Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – фосфорит**

**CaCO<sub>3</sub> – мрамор, известняк**

**CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub> - малахит**

**MgCO<sub>3</sub> - магнезит**

**Промышленно перерабатываются в основном оксидные, сульфидные и галогенидные руды.**

# РУТИЛ $\text{TiO}_2$



Rutile/Goethite Photo from MII, courtesy of the Smithsonian Institution

# Пиролюзит



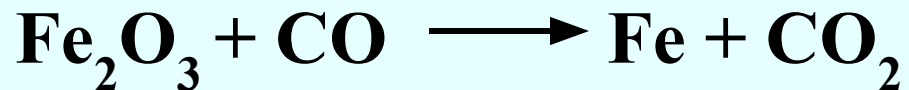
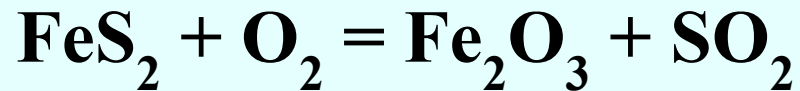
# Пирит



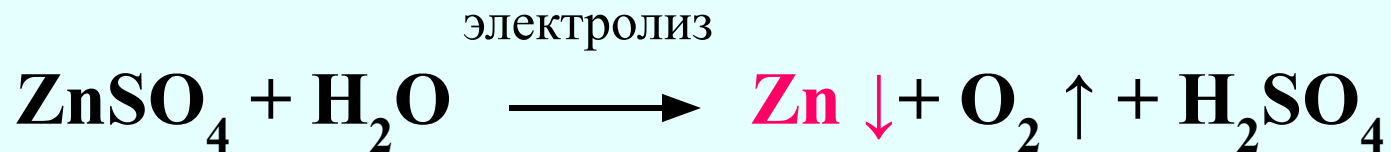
# Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

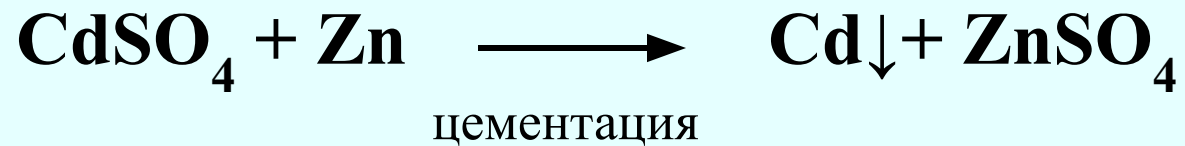
1. **Пирометаллургия** – окислительный обжиг сульфидов и восстановление металлов из оксидов при высокой температуре.



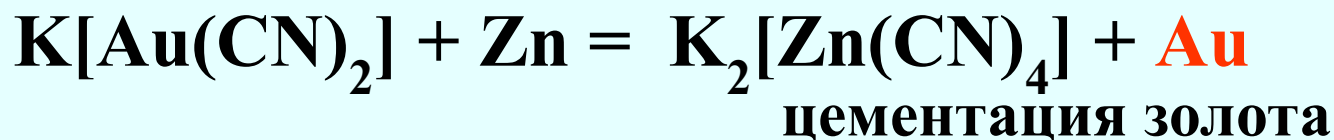
2. **Электрометаллургия** - электролиз расплавов или растворов солей



### **3. Гидрометаллургия - выделение металлов из растворов их солей более активными металлами**



# Гидрометаллургический способ извлечения золота



## ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ



Au

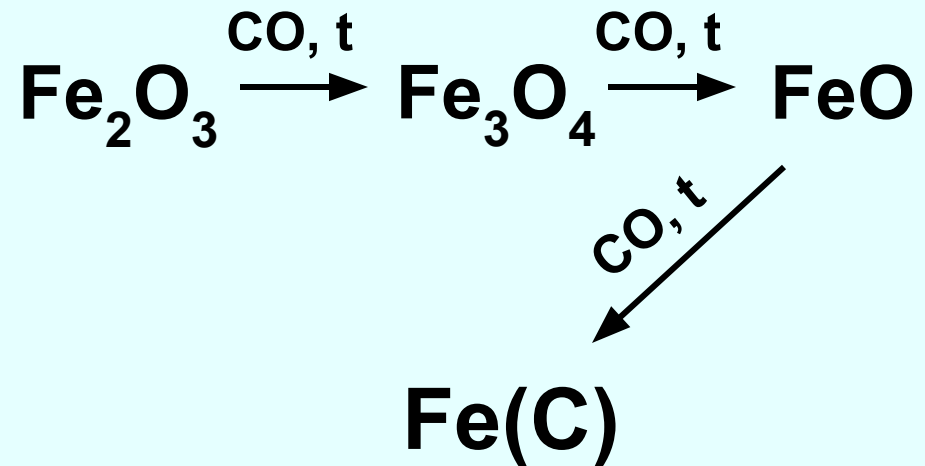
2. Растворение **золота** в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

**Амальгама** – сплав Hg с металлами (Zn, Cu, щелочные металлы).

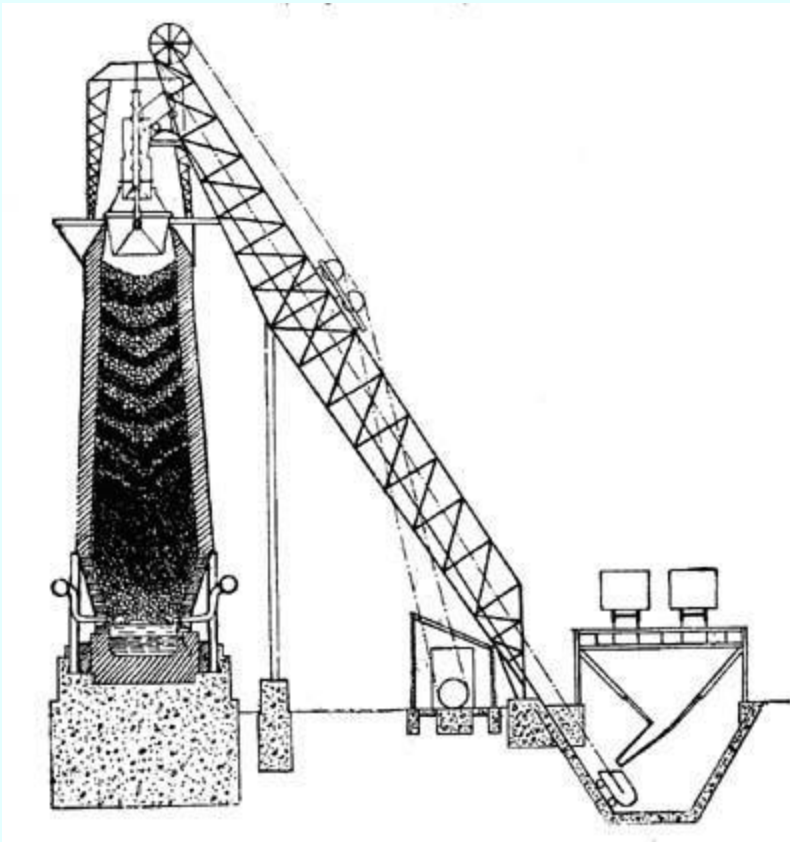
# ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

## 1 Доменный процесс:

Руда → чугун → сталь



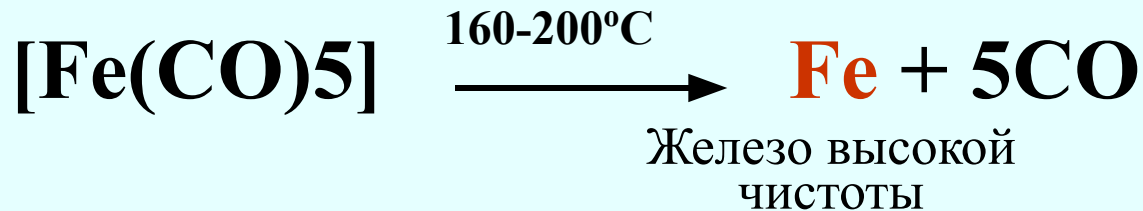
Чугун: Fe + C (1,7-5%)





# Получение металла высокой чистоты

## 1. Разложение карбонильных комплексов (Ni, Co, Cr...)



## 2. Иодидное рафинирование.

## 3. Электролиз водных растворов солей.

# РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Pb  $\text{H}_2$  Cu Ag Hg Au

Усиление восстановительной способности атомов



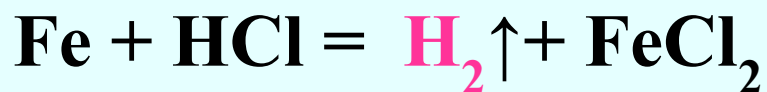
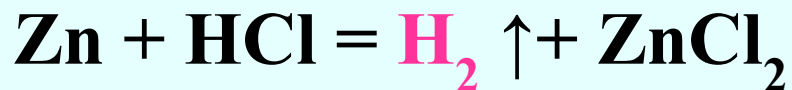
$\text{Li}^+$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^+$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pb}^{2+}$   $\text{H}^+$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ag}^+$   $\text{Hg}^{2+}$   $\text{Au}^{3+}$

Усиление окислительной способности ионов

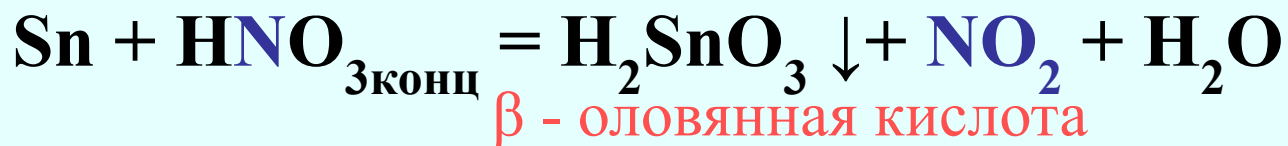


# Растворение металлов в кислотах и щелочах

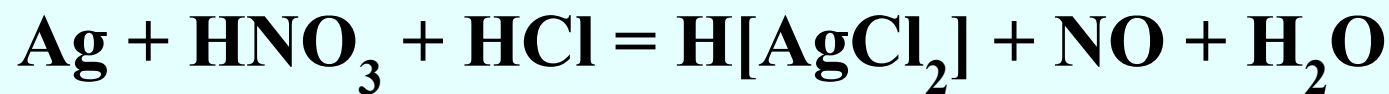
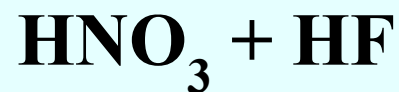
## 1. Кислоты неокислители: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr...



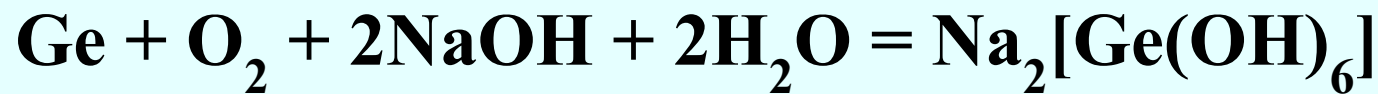
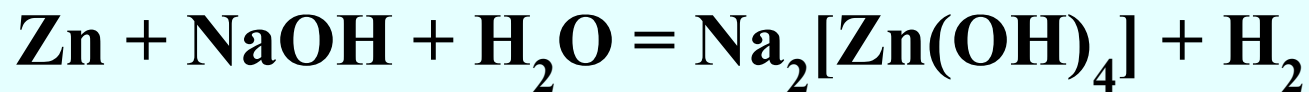
## 2. Кислоты окислители: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, ...



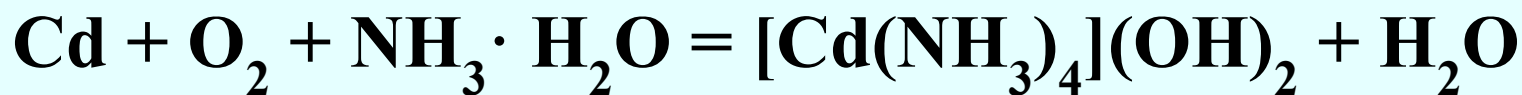
**3. Смеси кислот:  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  – «царская водка»**



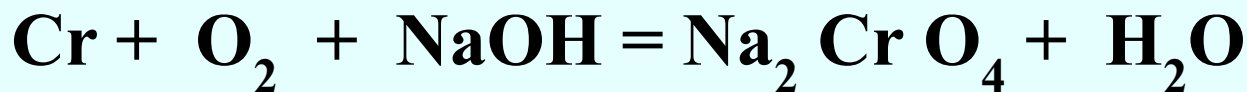
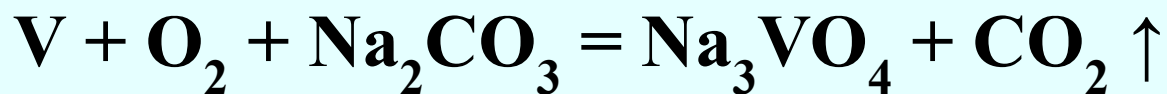
**4. Взаимодействие с щелочами:**



## 5. Взаимодействие с гидратом аммиака:



## 6. Окислительное щелочное плавление (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W...):



Полученные соли легко растворяются в воде