

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.**

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

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

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	HClO_4	HMnO_4
VI	H_2SO_4	H_2CrO_4
V	HPO_3 (HNO_3)	HVO_3

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



В отличие 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

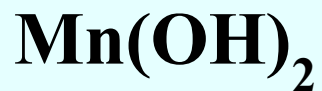
Высшие СО



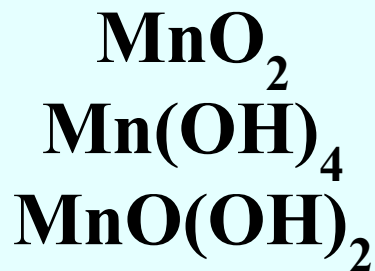
основные

амфотерные

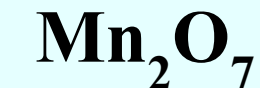
кислотные



основные



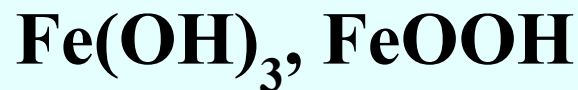
амфотерные



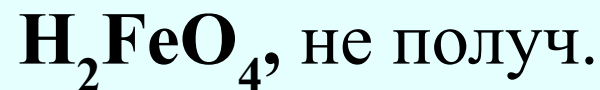
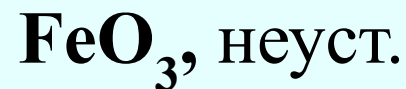
кислотные



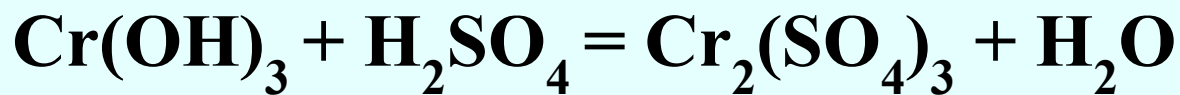
основные



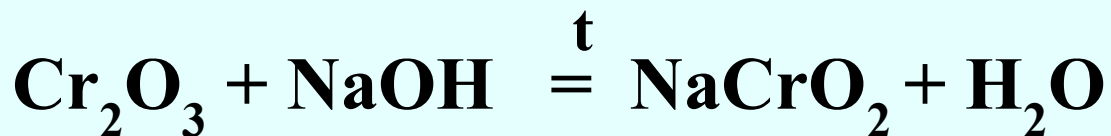
амфотерные, но в жестких условиях



кислотные

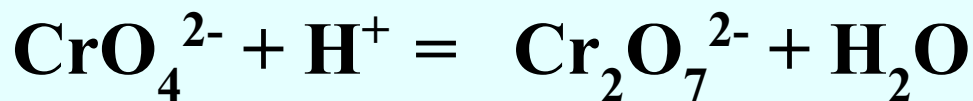


тетрагидроксохромит натрия

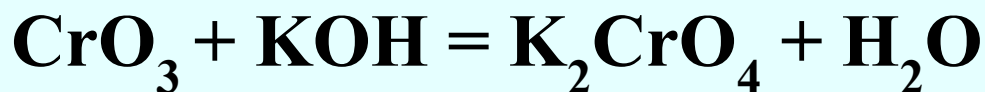


хромит натрия

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

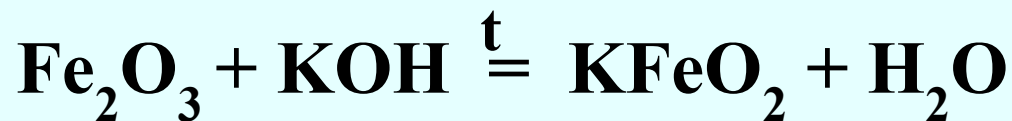
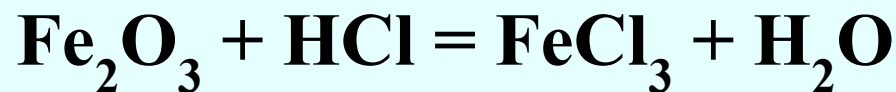


CrO_3 - кислотный оксид



хромат калия

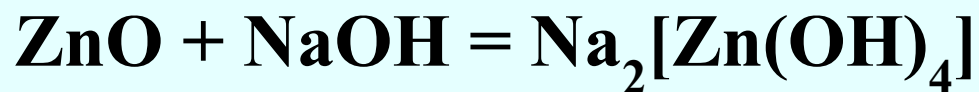
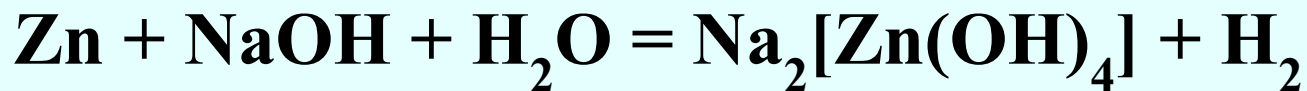
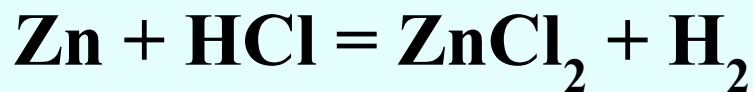
Fe₂O₃ - обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:



феррит калия

Ферриты - соли
железистой кислоты HFeO_2

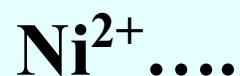
Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка: ZnO, Zn(OH)₂



Изменение восстановительных свойств d-элементов



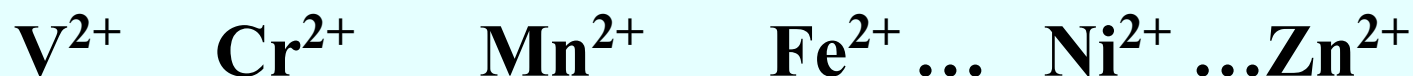
**Энергичные
восстановители**



**Окисляется только
сильными
окислителями**



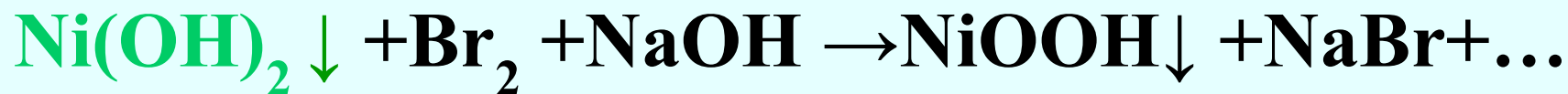
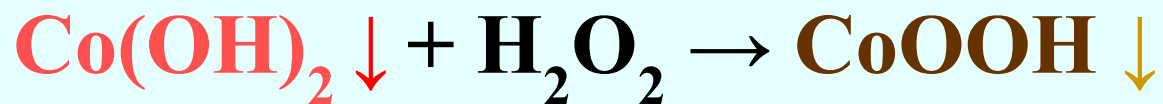
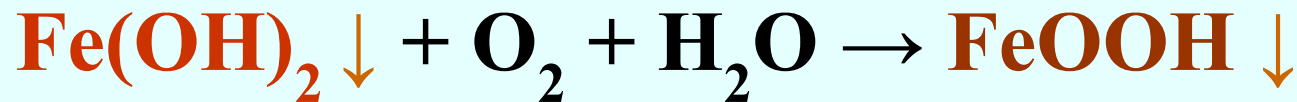
**Восстановителем
не является**



Восстановительные свойства



Лабораторный опыт

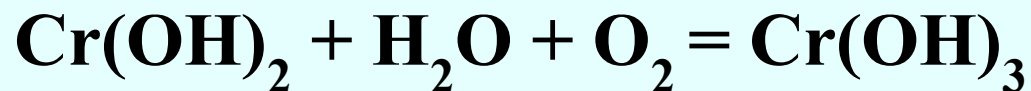


Сила окислителя



Восстановительные свойства
усиливаются

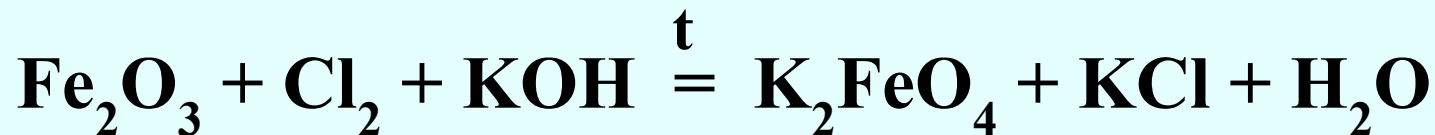
В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:



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



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



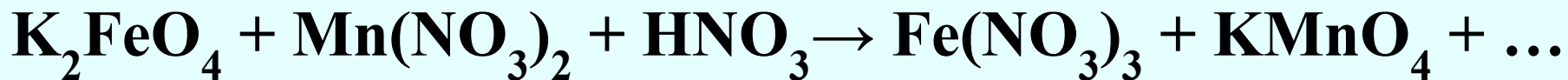
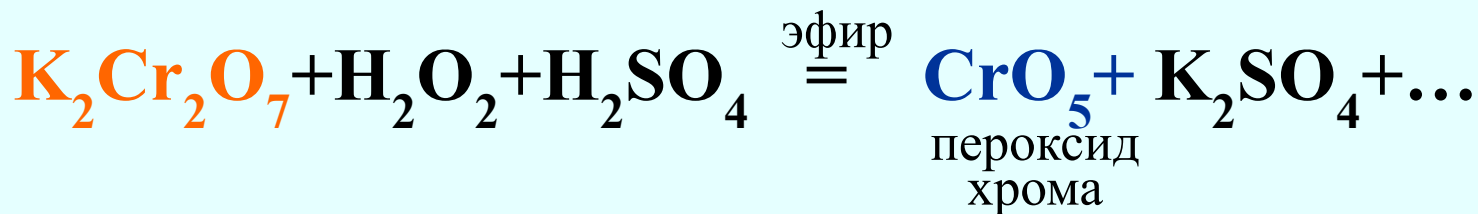
окислительно-щелочное плавление

Изменение окислительных свойств d-элементов

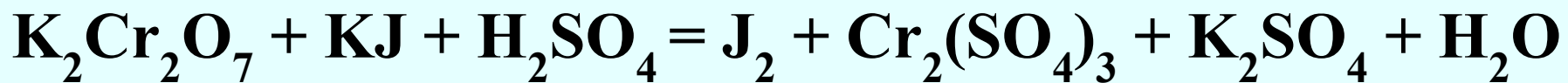
В рамках одной декады:



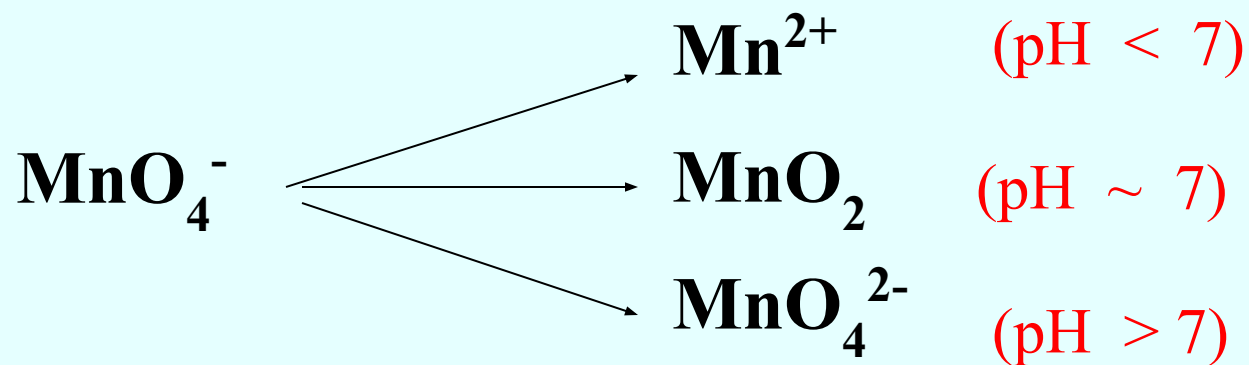
Усиление окислительных свойств



Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:



Перманганаты - сильнейшие окислители:



Ферраты - сильнейшие окислители

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.



Эту способность используют:

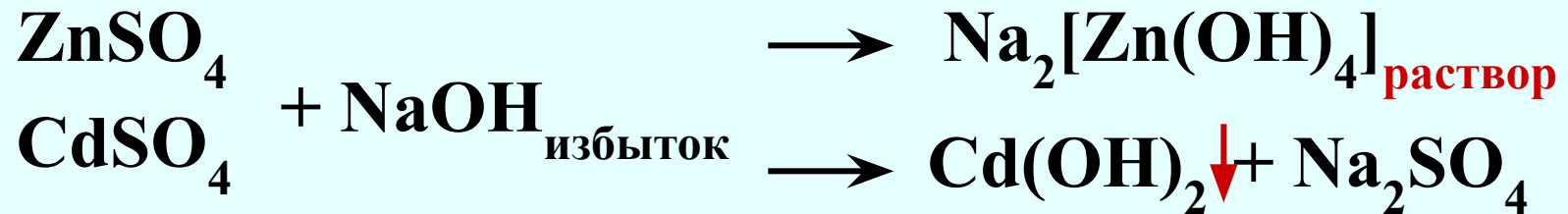
1) для очистки d-элементов от примесей



Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.



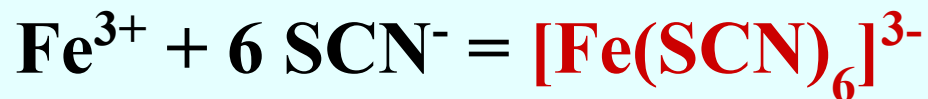
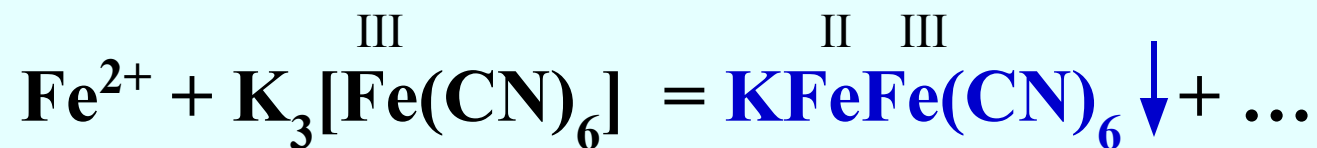
2) Для разделения близких по свойствам элементов:



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:

- Fe_2O_3 -гематит;

- Al_2O_3 -корунд;

- MnO_2 -пиролюзит

- TiO_2 – рутил

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

2 Сульфидные
руды:

- FeS_2 – пирит (железный колчедан)

- CuFeS_2 – халькопирит

- MoS_2 – молибденит

- ZnS – сфалерит (цинковая обманка)

- PbO - галенит (свинцовый блеск)

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

NaCl – галит (поваренная соль)

KCl – сильвин

KCl·MgCl₂·6H₂O -карналит

4 Сульфатные, фосфатные и карбонатные руды:

CaSO₄·2H₂O – гипс

Ca₃(PO₄)₂ – фосфорит

CaCO₃ – мрамор, известняк

CuCO₃·Cu(OH)₂ - малахит

MgCO₃ - магнезит

Промышленно перерабатываются в основном оксидные, сульфидные и галогенидные руды.

РУТИЛ TiO_2



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

Пиролюзит



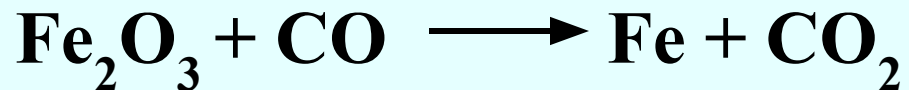
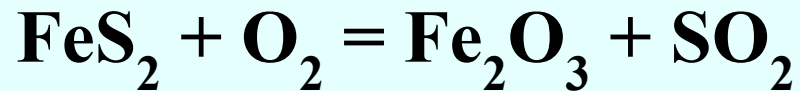
Пирит



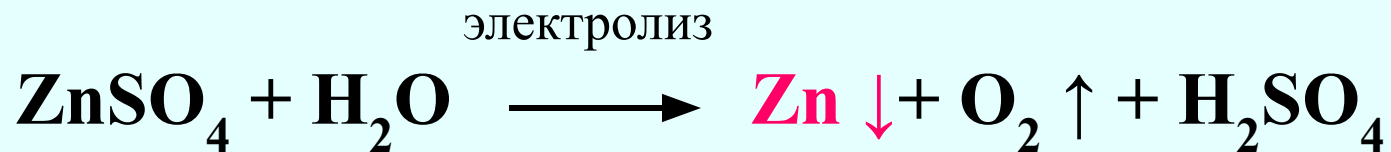
Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

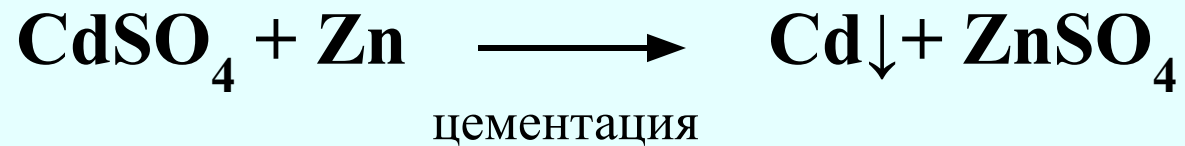
1. **Пиromеталлургия** – окислительный обжиг сульфидов и восстановление металлов из оксидов при высокой температуре.



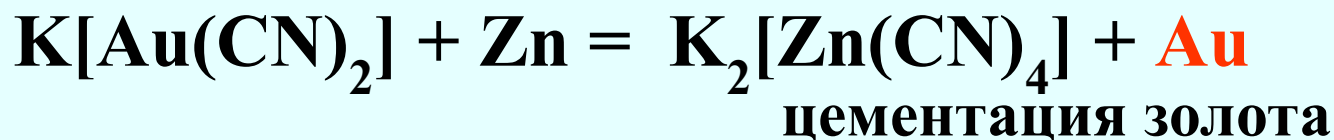
2. **Электрометаллургия** - электролиз расплавов или растворов солей



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



Гидрометаллургический способ извлечения золота



ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ



Au

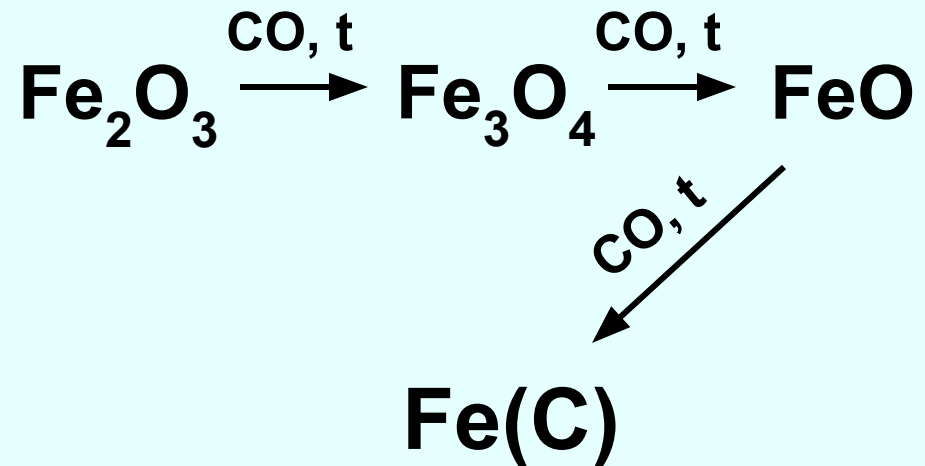
2. Растворение **золота** в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

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

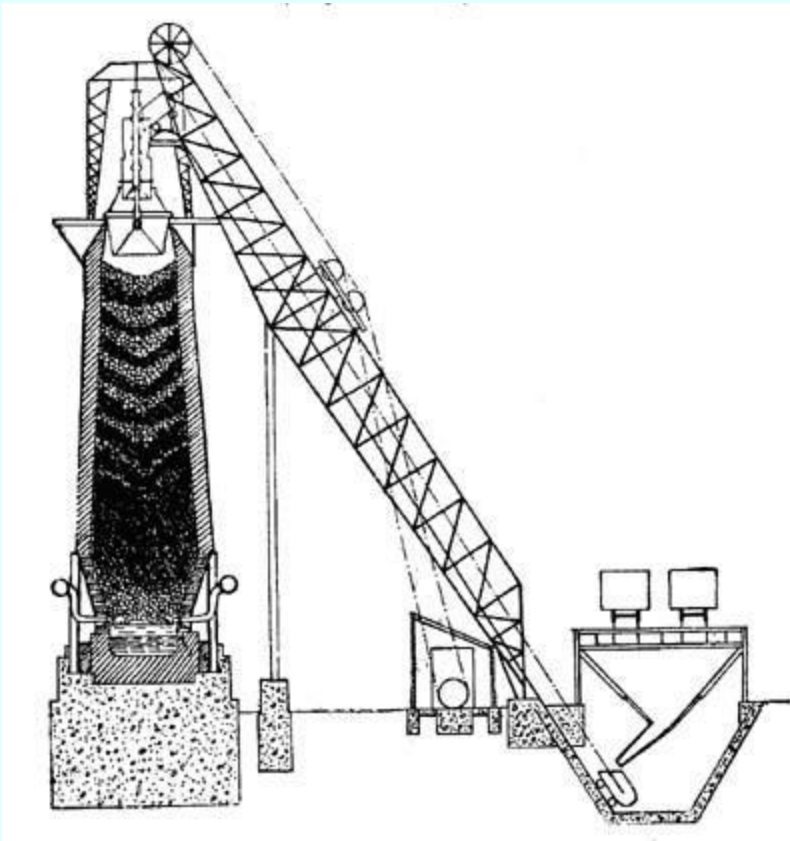
ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

1 Доменный процесс:

Руда → чугун → сталь

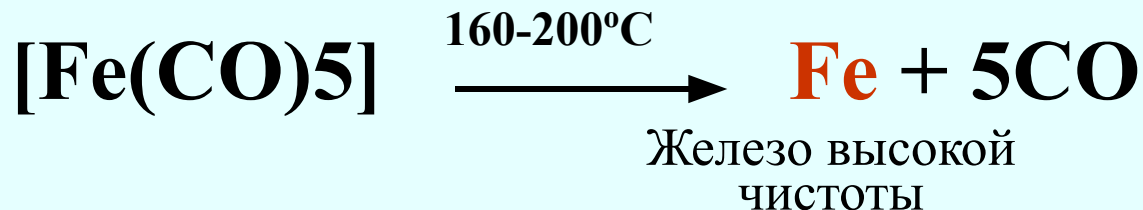


Чугун: Fe + C (1,7-5%)



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 **H₂** Cu Ag Hg Au

Усиление восстановительной способности атомов



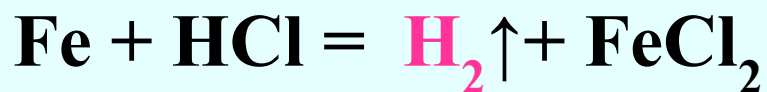
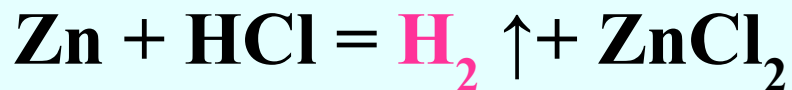
Li⁺ **Ca²⁺** **Na⁺** **Mg²⁺** **Al³⁺** **Zn²⁺** **Fe²⁺** **Ni²⁺** **Pb²⁺** **H⁺** **Cu²⁺** **Ag⁺** **Hg²⁺** **Au³⁺**

Усиление окислительной способности ионов

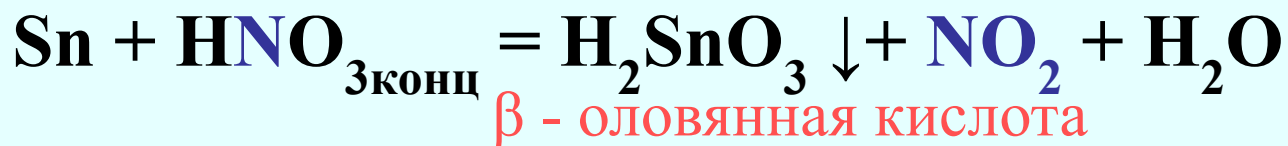


Растворение металлов в кислотах и щелочах

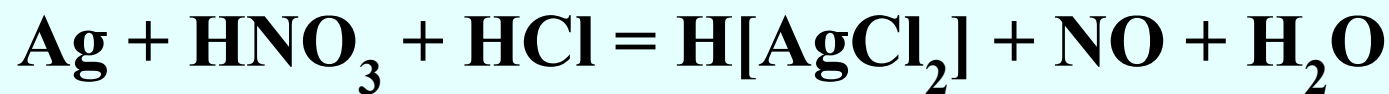
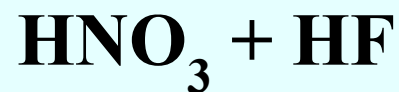
1. Кислоты неокислители: HCl, H₂SO₄, HBr...



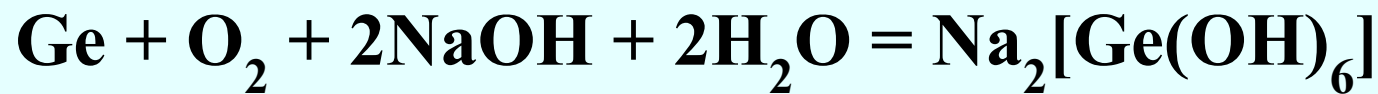
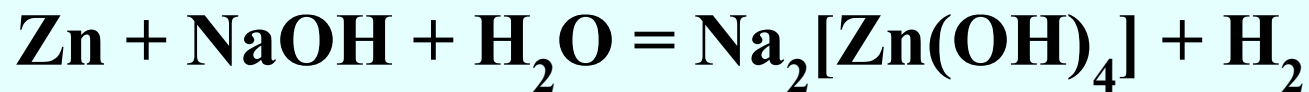
2. Кислоты окислители: HNO₃, H₂SO_{4конц}, ...



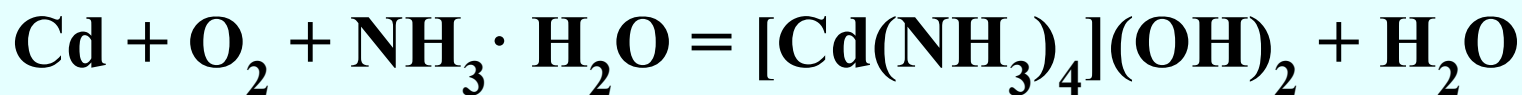
3. Смеси кислот: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ – «царская водка»



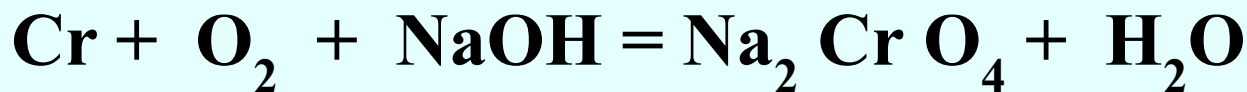
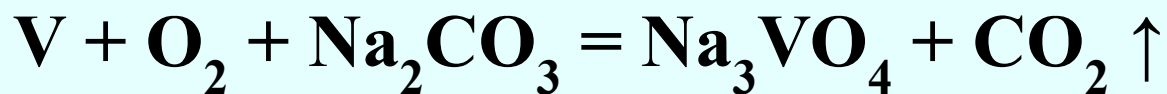
4. Взаимодействие с щелочами:



5. Взаимодействие с гидратом аммиака:



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



Полученные соли легко растворяются в воде