

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**

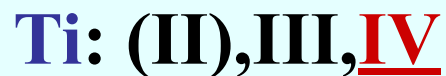
Электроотрицательности возрастают от хрома к цинку, значит ослабевают металлические свойства

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 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

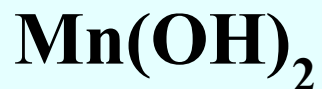
Высшие СО



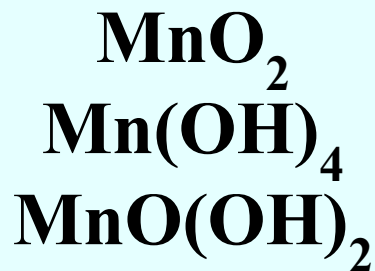
основные

амфотерные

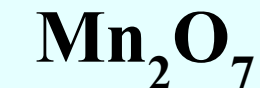
кислотные



основные



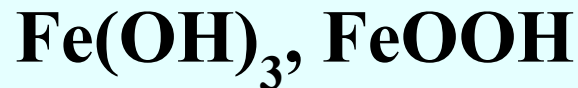
амфотерные



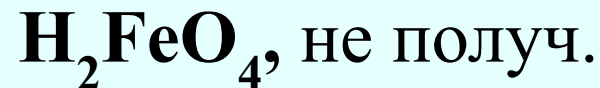
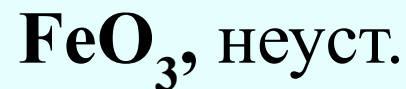
кислотные



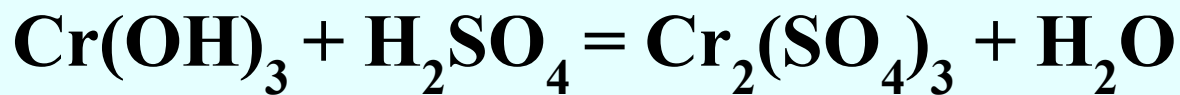
основные



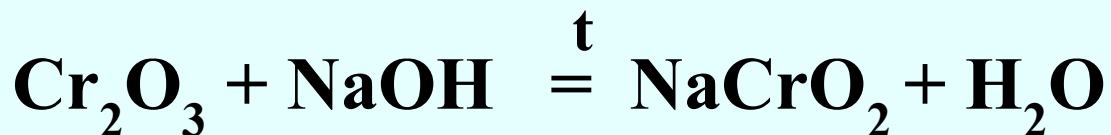
амфотерные, но в жестких условиях



кислотные

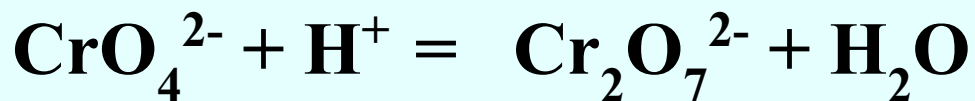


тетрагидроксохромит натрия

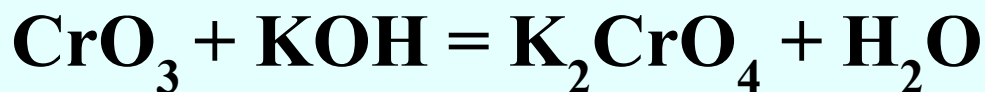


хромит натрия

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

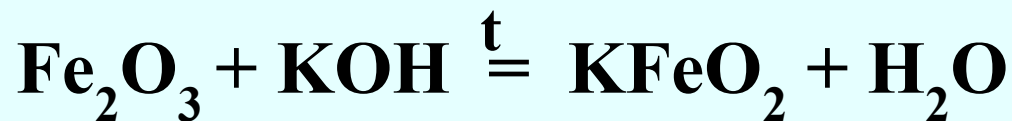
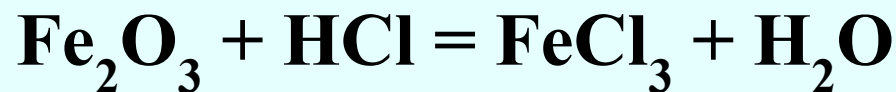


CrO_3 - кислотный оксид



хромат калия

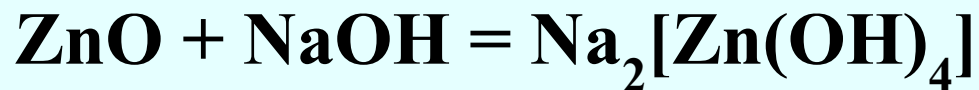
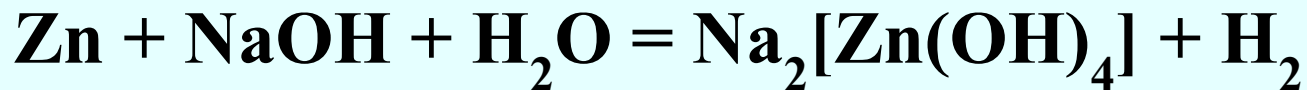
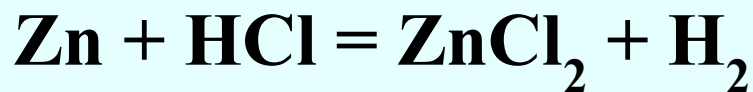
Fe₂O₃ - обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:



феррит калия

Ферриты - соли
железистой кислоты HFeO_2

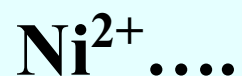
Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка: ZnO, Zn(OH)₂



Изменение восстановительных свойств d-элементов



**Энергичные
восстановители**



**Окисляется только
сильными
окислителями**



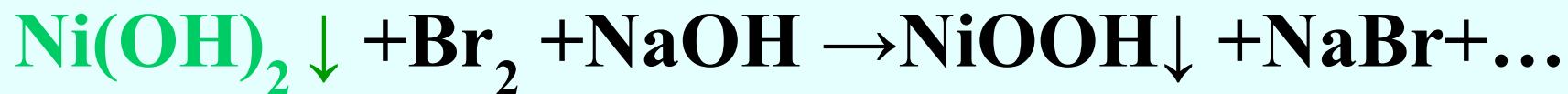
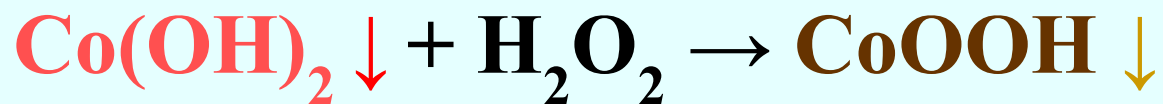
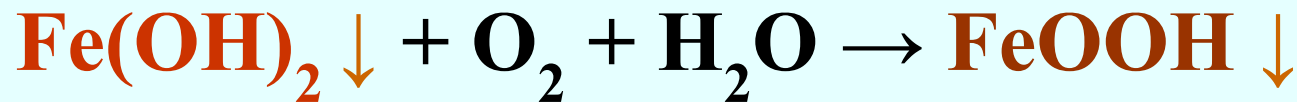
**Восстановителем
не является**



Восстановительные свойства



Лабораторный опыт

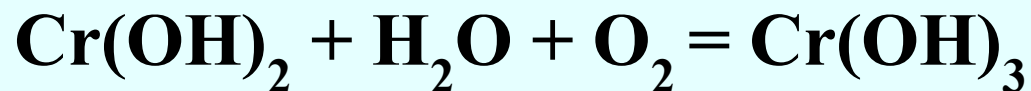


Сила окислителя



Восстановительные свойства
усиливаются

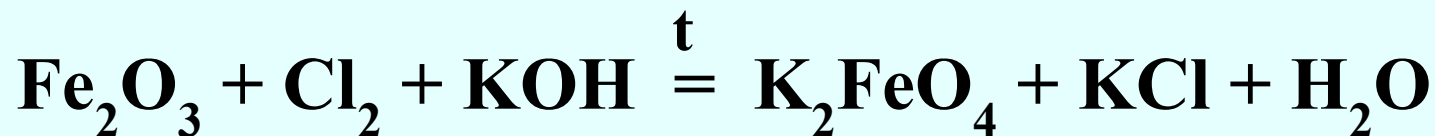
В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:



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



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



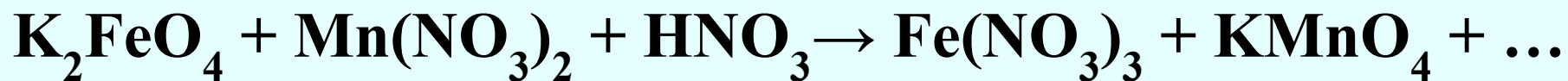
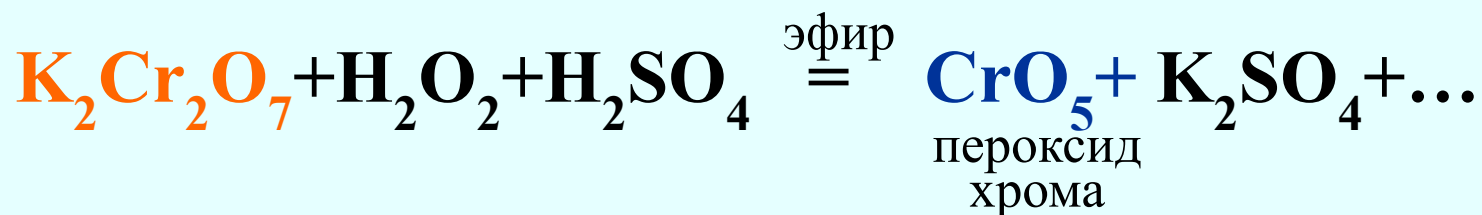
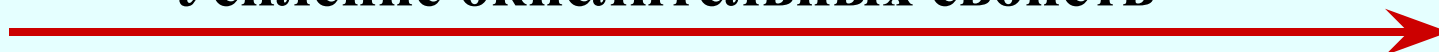
окислительно-щелочное плавление

Изменение окислительных свойств d-элементов

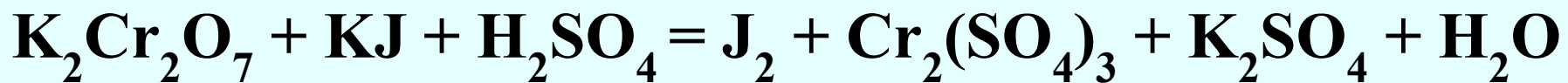
В рамках одной декады:



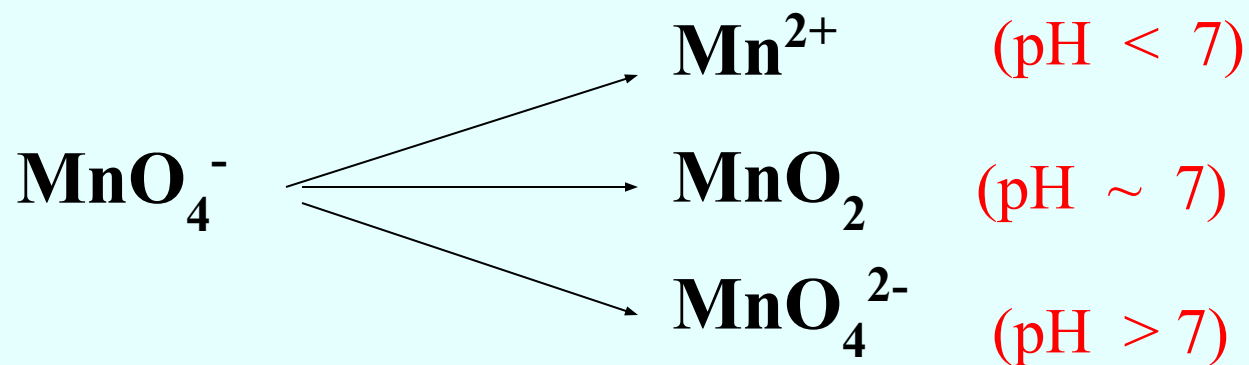
Усиление окислительных свойств



Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:



Перманганаты - сильнейшие окислители:



Ферраты - сильнейшие окислители

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.



Эту способность используют:

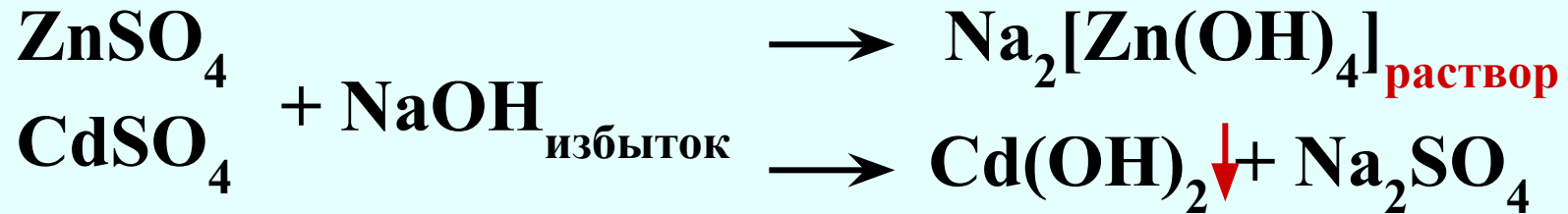
1) для очистки d-элементов от примесей



Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.



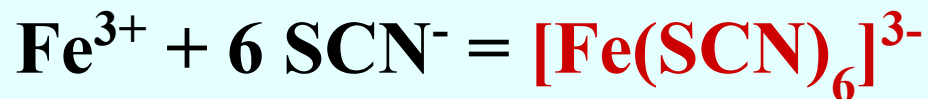
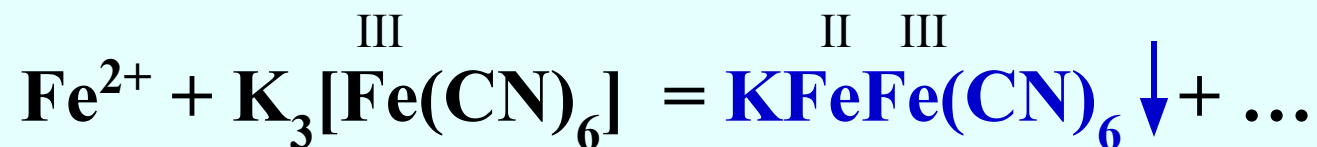
2) Для разделения близких по свойствам элементов:



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



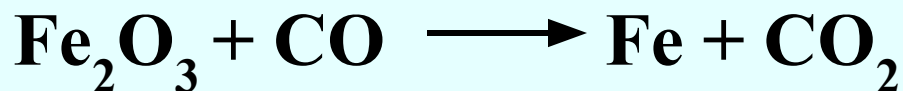
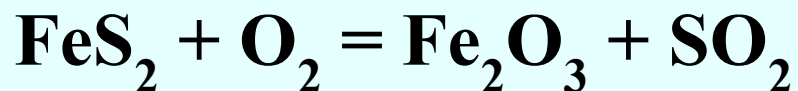
Пирит



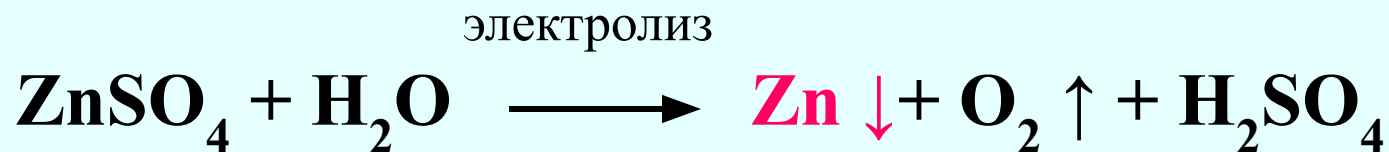
Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

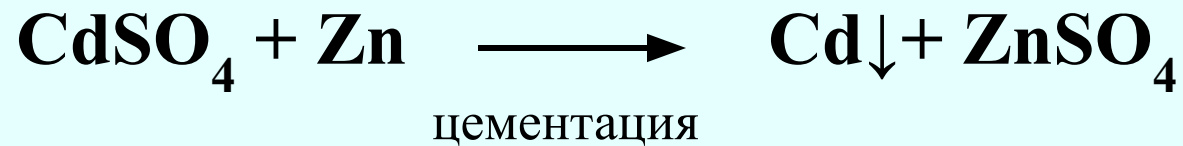
1. **Пирометаллургия** – окислительный обжиг сульфидов и восстановление металлов из оксидов при высокой температуре.



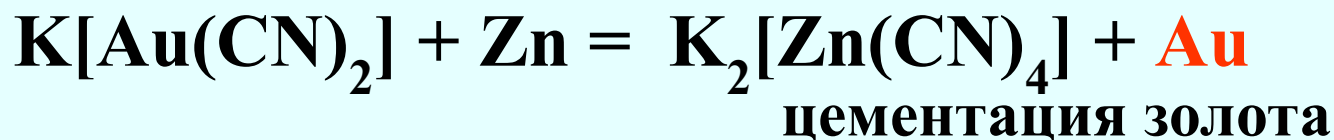
2. **Электрометаллургия** - электролиз расплавов или растворов солей



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



Гидрометаллургический способ извлечения золота



ЗОЛОТО САМОРОДНОЕ



Au

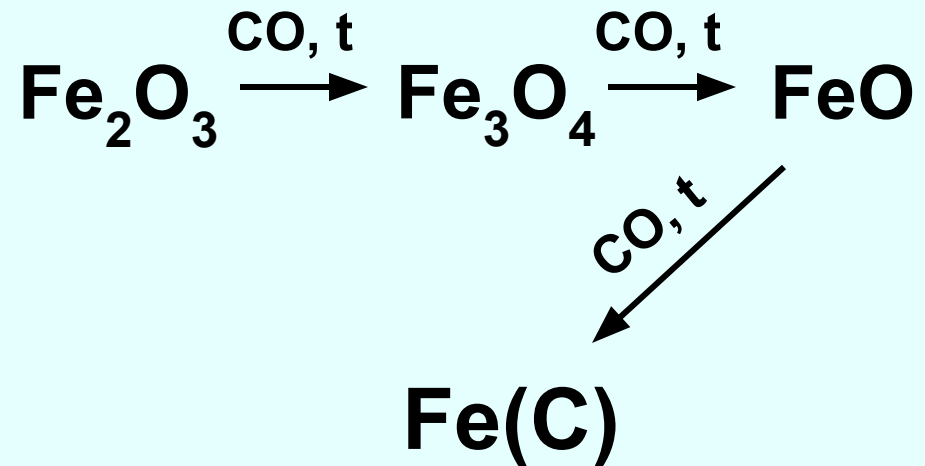
2. Растворение **золота** в ртути с последующей разгонкой амальгамы.

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

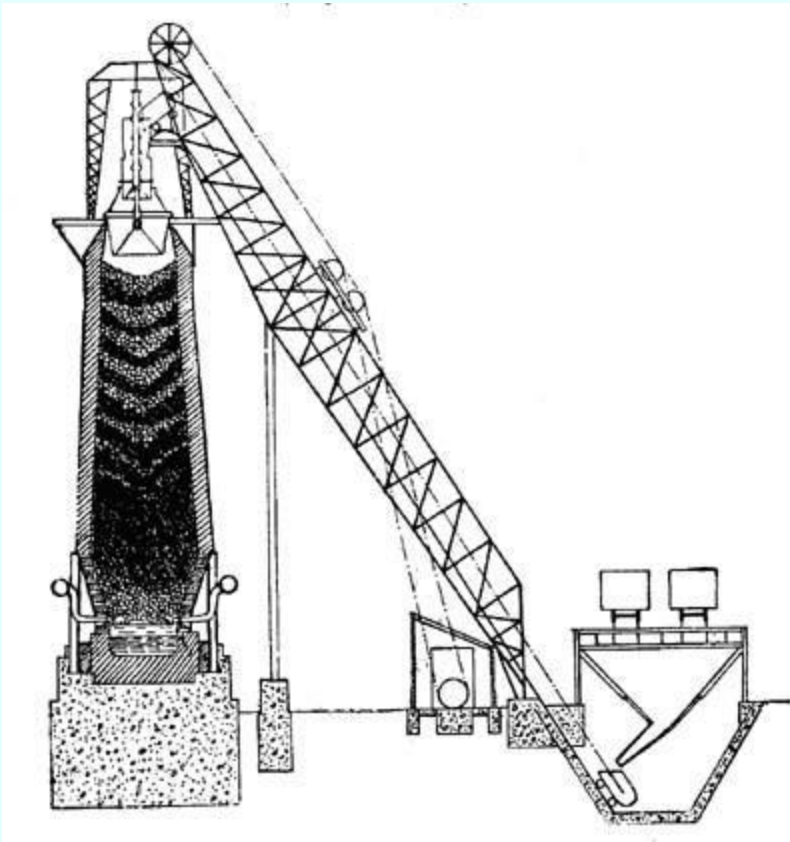
ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

1 Доменный процесс:

Руда → чугун → сталь

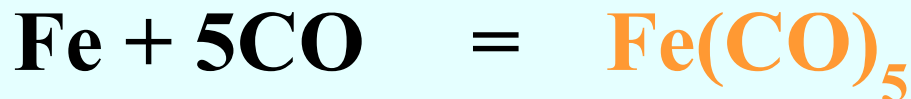


Чугун: Fe + C (1,7-5%)



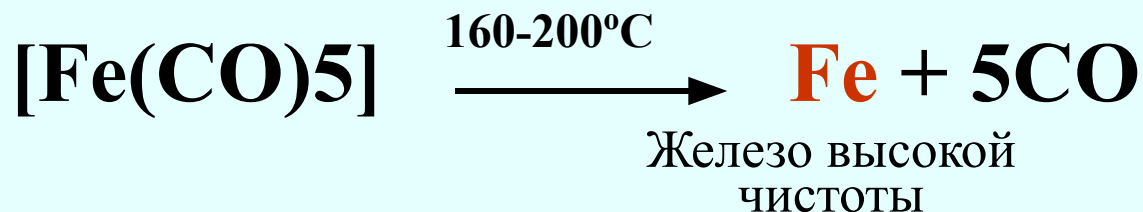
Получение металла высокой чистоты

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



Порошок, t

желтая жидкость
пентакарбонил железа



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



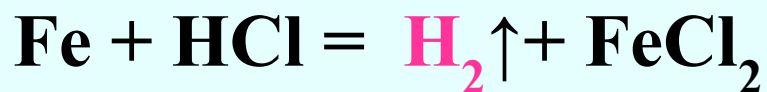
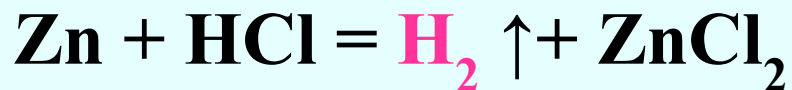
Li⁺ **Ca²⁺** **Na⁺** **Mg²⁺** **Al³⁺** **Zn²⁺** **Fe²⁺** **Ni²⁺** **Pb²⁺** **H⁺** **Cu²⁺** **Ag⁺** **Hg²⁺** **Au³⁺**

Усиление окислительной способности ионов

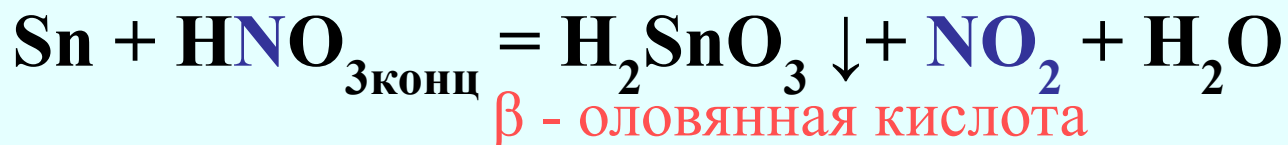


Растворение металлов в кислотах и щелочах

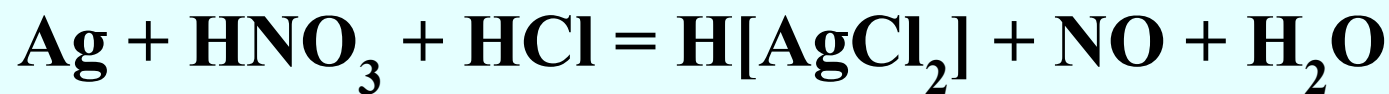
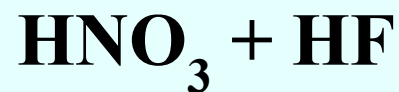
1. Кислоты неокислители: HCl, H₂SO₄, HBr...



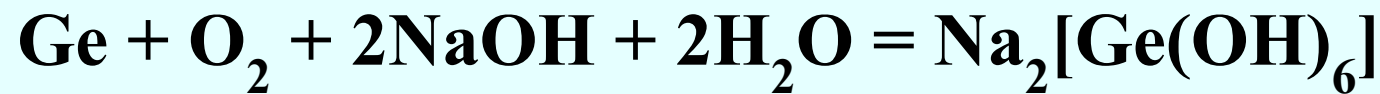
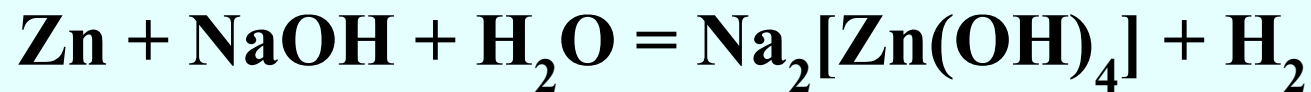
2. Кислоты окислители: HNO₃, H₂SO_{4конц}, ...



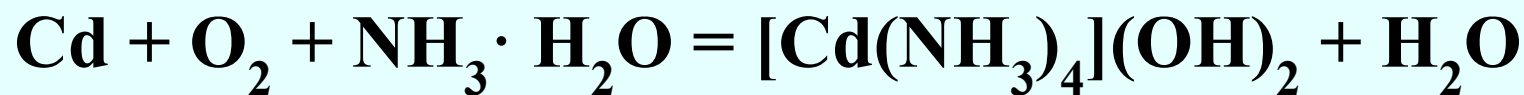
3. Смеси кислот: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ – «царская водка»



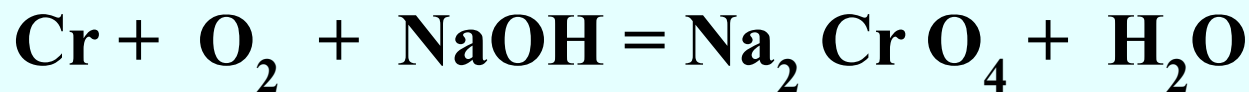
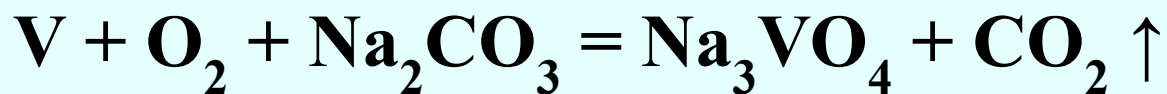
4. Взаимодействие с щелочами:



5. Взаимодействие с гидратом аммиака:



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



Полученные соли легко растворяются в воде