Лекция №16

ХИМИЯ

d -ЭЛЕМЕНТОВ

Лекция №16

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	[illegible]	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

$$(n-1)d^{1-5}\ ns^2$$

Свойственно проявление высших СО.

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

$$(n-1)d^{6-10}\ ns^2$$

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}

Ti:[Ar]$3d^2 4s^2$ **Fe**:[Ar]$3d^6 4s^2$ **Zn**:[Ar]$3d^{10} 4s^2$

Ti: (II),III,<u>IV</u> **Fe**: II, <u>III</u>, (VI) **Zn**: II

Ti^{+IV}: [Ar]$3d^0 4s^0$ Fe^{+III}: [Ar]$3d^5 4s^0$ Zn^{+II}: [Ar]$3d^{10} 4s^0$

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

VIIB Mn: II, <u>IV</u>, VI, VII

Tc, Re } (IV,V) <u>VII</u>

VIB Cr: II, <u>III</u>, VI

Mo, W } (IV, V), <u>VI</u>

VB V: II, III, <u>IV</u>, V

Nb, Ta } (III,IV), <u>V</u>

Устойчивость высшей степени окисления в B-подгруппах

Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов

Низшие СО → **Кислотные свойства** → **Высшие СО**

CrO	Cr_2O_3	CrO_3
$Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_3$	H_2CrO_4
основные	амфотерные	кислотные

MnO	MnO_2	Mn_2O_7
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_4$	$HMnO_4$
	$MnO(OH)_2$	
основные	амфотерные	кислотные

FeO	Fe_2O_3	FeO_3, неуст.
$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$, $FeOOH$	H_2FeO_4, не получ.
основные	амфотерные, но в жестких условиях	кислотные

$$Cr(OH)_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$$

тетрагидроксохромит натрия

$$Cr_2O_3 + NaOH \overset{t}{=} NaCrO_2 + H_2O$$

хромит натрия

В кислой среде хроматы переходят в дихроматы:

$$CrO_4^{2-} + H^+ = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

CrO_3 - кислотный оксид

$$CrO_3 + KOH = K_2CrO_4 + H_2O$$

хромат калия

Fe_2O_3 **- обладает амфотерными свойствами, но в жестких условиях:**

$$Fe_2O_3 + HCl = FeCl_3 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + KOH \overset{t}{=} KFeO_2 + H_2O$$

феррит калия

Ферриты - соли железистой кислоты $HFeO_2$

Амфотерными являются оксид и гидроксид цинка: ZnO, $Zn(OH)_2$

$$Zn + HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$ZnO + NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Изменение восстановительных свойств d-элементов

V^{2+}, Cr^{2+}…	Ni^{2+}….	Zn^{2+}
Энергичные восстановители	Окисляется только сильными окислителями	Восстановителем не является

V^{2+} Cr^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+} … Ni^{2+} …Zn^{2+}

Восстановительные свойства

$\longleftarrow$

Лабораторный опыт

$Fe(OH)_2 \downarrow + O_2 + H_2O \rightarrow FeOOH \downarrow$

$Co(OH)_2 \downarrow + H_2O_2 \rightarrow CoOOH \downarrow$

$Ni(OH)_2 \downarrow + Br_2 + NaOH \rightarrow NiOOH \downarrow + NaBr + \ldots$

Сила окислителя ↓

$Fe(OH)_2$ $Co(OH)_2$ $Ni(OH)_2$

←

Восстановительные свойства усиливаются

В степени +II соединения хрома являются сильными восстановителями:

$$Cr(OH)_2 + H_2O + O_2 = Cr(OH)_3$$

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

$$FeSO_4 + Cl_2 = FeCl_3 + Fe_2(SO_4)_3$$

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

$$Fe_2O_3 + Cl_2 + KOH \overset{t}{=} K_2FeO_4 + KCl + H_2O$$

окислительно-щелочное плавление

Изменение окислительных свойств d-элементов

В рамках одной декады:

Ti^{IV} V^{V} Cr^{VI} Mn^{VII} Fe^{VI}

Усиление окислительных свойств →

$$K_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{эфир}} \underset{\text{пероксид хрома}}{CrO_5} + K_2SO_4 + \ldots$$

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + \ldots$$

$$K_2FeO_4 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + KMnO_4 + \ldots$$

Дихроматы и хроматы являются сильными окислителями:

$$K_2Cr_2O_7 + KJ + H_2SO_4 = J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Перманганаты - сильнейшие окислители:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} \quad (pH < 7)$$

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_2 \quad (pH \sim 7)$$

$$MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-} \quad (pH > 7)$$

Ферраты - сильнейшие окислители

Для d-элементов характерно образование комплексных соединений.

$$CoCl_2 + 4KSCN \rightarrow K_2[Co(SCN)_4] + 2KCl$$

Эту способность используют:

1) для очистки d-элементов от примесей

$$Ni + 4CO = [Ni(CO)_4]$$

Тетракарбонил никель

Карбонилы являются особым типом комплексных соединений.

$[Fe(CO)_5]$ пентакарбонил железа

$[Co(CO)_4]$ тетракарбонил кобальта

2) Для разделения близких по свойствам элементов:

$$\begin{matrix} ZnSO_4 \\ CdSO_4 \end{matrix} + NaOH_{\text{избыток}} \begin{matrix} \longrightarrow Na_2[Zn(OH)_4]_{\text{раствор}} \\ \longrightarrow Cd(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4 \end{matrix}$$

3) для перевода малорастворимых соединений в раствор:

$$AgCl\downarrow + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

4) обнаружение ионов металлов в растворе:

$$Fe^{2+} + K_3[\overset{III}{Fe}(CN)_6] = K\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}(CN)_6\downarrow + \ldots$$

$$Fe^{3+} + 6\ SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

$$CoSO_4 + KNO_2 = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO + \ldots$$

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
- $FeO \cdot Cr_2O_3$ - 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

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ -карналит

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

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс

$Ca_3(PO_4)_2$ – фосфорит

$CaCO_3$ – мрамор, известняк

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ - малахит

$MgCO_3$ - магнезит

Промышленно перерабатываются в основном оксидные, сульфидные и галогенидные руды.

РУТИЛ TiO_2

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

Пиролюзит

MnO_2

Пирит

FeS_2

Способы получения металлов

Определяются характером сырья (рудой)

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

$$FeS_2 + O_2 = Fe_2O_3 + SO_2$$

$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

2. Электрометаллургия - электролиз расплавов или растворов солей

$$ZnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Zn\downarrow + O_2\uparrow + H_2SO_4$$

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

$$CdSO_4 + Zn \xrightarrow[\text{цементация}]{} Cd\downarrow + ZnSO_4$$

Гидрометаллургический способ извлечения золота

1. $Au + KCN + O_2 + H_2O = K[Au(CN)_2] + KOH$

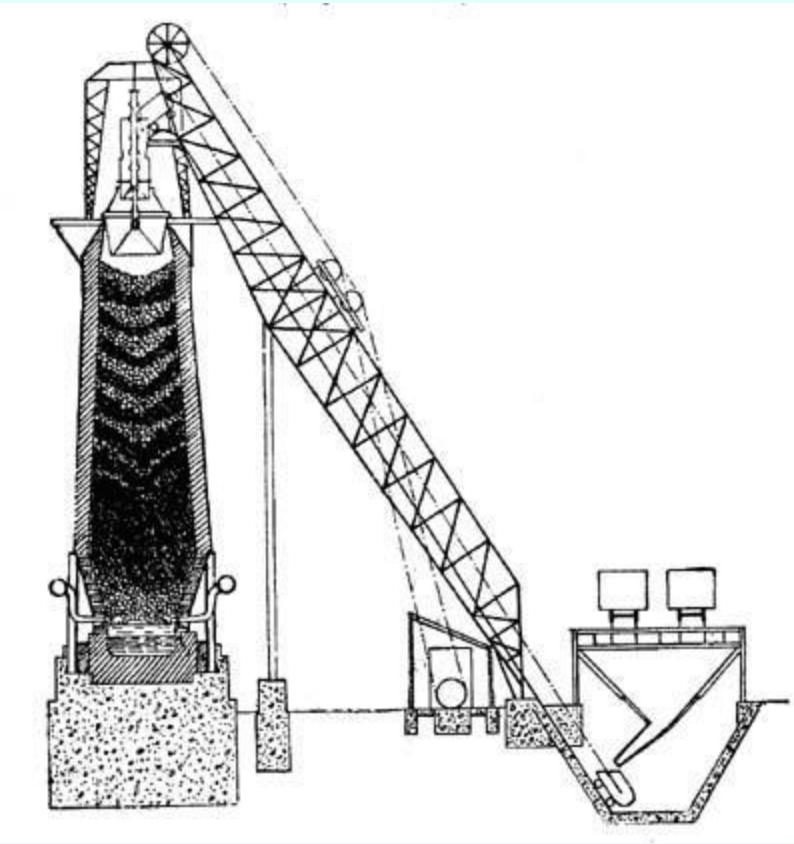
$$K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + Au$$

цементация золота

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

$$Fe_2O_3 \xrightarrow{CO,\ t} Fe_3O_4 \xrightarrow{CO,\ t} FeO$$

$$FeO \xrightarrow{CO,\ t} Fe(C)$$

Чугун: Fe+ C (1,7-5%)

Получение металла высокой чистоты

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

$$Fe + 5CO = Fe(CO)_5$$

Порошок P_t, t

желтая жидкость
пентакарбонил железо

$$[Fe(CO)5] \xrightarrow{160\text{-}200^oC} Fe + 5CO$$

Железо высокой чистоты

2. Иодидное рафинирование.

3. Электролиз водных растворов солей.

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li Cs Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Pb H_2 Cu Ag Hg Au

Усиление восстановительной способности атомов

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

Усиление окислительной способности ионов

Растворение металлов в кислотах и щелочах

1. Кислоты неокислители: HCl, H_2SO_4, HBr…

$$Zn + HCl = H_2\uparrow + ZnCl_2$$

$$Fe + HCl = H_2\uparrow + FeCl_2$$

2. Кислоты окислители: HNO_3, $H_2SO_{4конц}$, …

$$Hg + HNO_{3изб} = Hg(NO_3)_2 + NO + H_2O$$

$$Cd + H_2SO_{4конц} = CdSO_4 + SO_2 + H_2O$$

$$Sn + HNO_{3конц} = H_2SnO_3\downarrow + NO_2 + H_2O$$

β - оловянная кислота

3. Смеси кислот: $HNO_3 + HCl$ – «царская водка»

$HNO_3 + HF$

$$Nb + HNO_3 + HF = H_2[NbF_7] + NO + H_2O$$

$$Ag + HNO_3 + HCl = H[AgCl_2] + NO + H_2O$$

4. Взаимодействие с щелочами:

$$Zn + NaOH + H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

$$Ge + O_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Ge(OH)_6]$$

5. Взаимодействие с гидратом аммиака:

$$Zn + NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow$$

$$Cd + O_2 + NH_3 \cdot H_2O = [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + H_2O$$

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

$$V + O_2 + Na_2CO_3 = Na_3VO_4 + CO_2 \uparrow$$

$$Cr + O_2 + NaOH = Na_2 Cr O_4 + H_2O$$

Полученные соли легко растворяются в воде