

Общие свойства d-металлов

В периодической системе d-элементы или переходные металлы расположены в побочных подгруппах (или В подгруппах) всех восьми групп.

Это элементы, которые при образовании соединений имеют незаполненную d-орбиталь.

Под определение не подпадают скандий ($3d^0$ в соединениях) и цинк ($3d^{10}$ в соединениях); медь же входит в группу указанных соединений, если имеет в них конфигурацию $3d^9$.

Принято, однако, относить эти металлы к d-металлам на основании химического сходства их соединений.

Общую электронную формулу валентного слоя d-элементов можно выразить формулой:



III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
Y $4d^15s^2$	Zr $4d^25s^2$	Nb $4d^45s^1$	Mo $4d^55s^1$	Tc $4d^55s^2$	Ru $4d^75s^1$	Rh $4d^85s^1$	Pd $4d^{10}5s^0$	Ag $4d^{10}5s^1$	Cd $4d^{10}5s^2$
La $5d^16s^2$	Hf $5d^26s^2$	Ta $5d^36s^2$	W $5d^46s^2$	Re $5d^56s^2$	Os $5d^66s^2$	Ir $5d^76s^2$	Pt $5d^96s^1$	Au $5d^{10}6s^1$	Hg $5d^{10}6s^2$
Ac $6d^17s^2$	Rf $6d^27s^2$	Db $6d^37s^2$	Sg $6d^47s^2$	Bh $6d^57s^2$	Hn $6d^67s^2$	Mt $6d^77s^2$	–	–	–

В периоде слева направо происходит некоторое **уменьшение атомного радиуса** элементов. Это обусловлено эффектом «d-сжатия», вызванного постепенным увеличением заряда ядер и усилением кулоновского притяжения электронов к ядру.

В подгруппах сверху вниз (кроме IIIВ группы) **атомный радиус несколько уменьшается или остается практически неизменным** за счет сокращения размеров внутренних f-орбиталей («лантаноидное сжатие»). При этом химическая активность металлов уменьшается, что отличает их от металлов главных подгрупп.

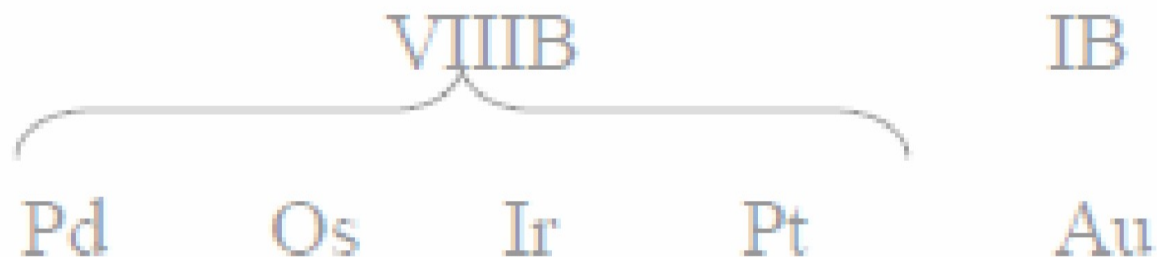
VIВ $J_{\text{ион}}, \text{эВ}$	IV $J_{\text{ион}}, \text{эВ}$	IIВ $J_{\text{ион}}, \text{эВ}$	
Mn 7,44	Cu 7,72	Zn 9,38	↑ возрастание энергии ионизации, уменьшение металлических свойств и восстановительной активности. ↓
Tc 7,28	Ag 7,57	Cd 8,99	
Re 7,88	Au 9,22	Hg 10,43	

У элементов IIIВ группы атомные радиусы возрастают, химическая активность увеличивается, благодаря чему они проявляют большее сходство с элементами главных подгрупп, чем побочных. По реакционной способности элементы подгруппы скандия уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам.

В периодах слева направо металлические свойства уменьшаются.

Минимальные восстановительные свойства проявляют тяжелые металлы VIIIВ и IB – групп. За свою инертность они названы благородными.

Группа



В химических реакциях электроны d-орбиталей участвуют после того, как оказываются использованными s-электроны внешнего энергетического уровня.

В образовании связей могут участвовать все или только часть d-электронов предпоследнего энергетического уровня, поэтому образуются соединения с различной валентностью или степенью окисления (кроме d-элементов II и III групп).

Например, характерными для элементов **VIIIВ группы** являются следующие степени окисления (в скобках – наиболее устойчивые):

Fe	Co	Ni	<i>семейство железа</i>
+2,(+3),+6	+2,(+3)	+2,(+3)	
Ru	Rh	Pd	<i>легкие платиновые металлы</i>
+3,(+4),+6,+8	(+3),+4	(+2),(+4)	
Os	Ir	Pt	<i>тяжелые платиновые металлы</i>
+4,(+6),+8	+3,(+4)	+2,(+4),+6	

Таким образом,

особенностями электронного строения d-элементов обусловлены и их свойства:

- а) большое разнообразие проявляемых валентностей и степеней окисления;***
- б) способность образовывать различные комплексные соединения;***
- в) каталитическая активность.***

Физические свойства d-металлов

Физические свойства переходных металлов зависят от электронного строения, от числа неспаренных d-электронов, которые могут участвовать в образовании связей.

- Металлы, у которых по **3–4 неспаренных** d-электрона (VB и VIB группы), имеют максимальную температуру плавления и кипения.
- Переходные металлы, имеющие **на внешнем s-подуровне один электрон**, как правило, имеют более высокую электрическую проводимость (Cr, Mo и особенно Cu, Ag, Au).
- Элементы III-B группы, имеющие всего **один d-электрон**, по своим свойствам близки к соседним щелочноземельным металлом,
- а металлы II-B группы **с полностью заполненным d-подуровнем** близки по свойствам к соседним p-элементам.

Химические свойства d-металлов

Все d-элементы являются восстановителями.
Восстановительная способность в растворах в пределах периода уменьшается.

Наиболее сильными восстановителями являются металлы IIIВ группы.

У большинства d-элементов образуются защитные **оксидные пленки**, вызывающие их пассивацию и предохраняющие их от коррозии. Наиболее склонны к пассивации металлы IVВ–VIВ групп.

Элементы IIIВ и IIВ групп (кроме ртути) легко взаимодействуют с разбавленными кислотами, а лантан взаимодействует и с водой.

Не взаимодействуют с разбавленными кислотами металлы IB группы, ртуть и платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Сравнение некоторых свойств металлов

Характеристика	<i>s</i> -металлы	<i>p</i> -металлы	<i>d</i> -металлы
Физические свойства	Мягкие, легкоплавкие	Более твердые и тугоплавкие, чем <i>s</i> -металлы	Еще более твердые и тугоплавкие, чем <i>p</i> -металлы
Реакция с водой	Реагируют бурно	Реагируют медленно с холодной водой	
Реакция с неметаллами	Реагируют бурно	Реагируют не так активно, как <i>s</i> -металлы	
Реакция с водородом	Образуют ионные гидриды	Не образуют гидридов	Некоторые образуют гидриды
Связь	Обычно ионная	Как правило ковалентная или комплексные ионы	
Свойства ионов	Образуют простые ионы	Простые ионы с заполненной <i>d</i> -оболочкой. Легко образуют комплексные ионы	Некоторые образуют простые ионы, чаще – разнообразные комплексные ионы
Комплексные ионы	Бесцветные	Бесцветные	Часто ярко окрашенные
Степень окисления	Ст. ок. равна номеру группы	Ст. ок. равна номеру группы <i>N</i> или <i>N</i> -2	Разная, отличающаяся на 1, обычная +2 или +3

Строение и свойства соединений d-элементов зависят от степени окисления металла

Степень окисления элемента	Низшая +1,+2	Промежуточная +3,+4	Высшая +4,+5,+6,+7,+8
Свойства соединений	Основные, восстановительные	Амфотерные, окислительно-восстановительные	Кислотные, окислительные
Тип связи	Ионный	Ковалентно-полярный	Преимущественно ковалентный
Примеры	Mo^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+}	Mo^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	Mo^{6+} , V^{5+} , Mn^{7+} , Cr^{6+}

Оксиды и гидроксиды d-элементов

Переходные металлы реагируют с кислородом, образуя оксиды (искл. Ag, Au). Почти все они нерастворимы в воде, черного или иного цвета. Обладают заметной ковалентностью связей.



Оксид железа (II) FeO ,
магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4
и красный железняк (гематит) Fe_2O_3 (в чашке).



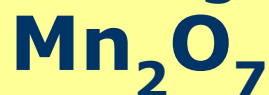
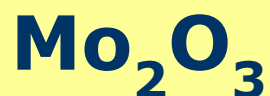
Оксид хрома Cr_2O_3

Гидроксиды переходных металлов получают добавлением щелочей к растворам, содержащим соответствующие ионы металла. Цвет образующегося осадка часто используют для идентификации присутствующего металла. Все осадки гелеобразны вследствие гидратации и обладают основными свойствами. Некоторые амфотерны, а некоторые образуют растворимые комплексы с аммиаком:

Осадок	Цвет	Реакция	
		с NaOH (водн.)	с NH₃ (водн.)
Cr(OH)₃	зеленый	CrO₃³⁻	-
Mn(OH)₂	бежевый	-	-
Fe(OH)₂	зеленый	-	-
Fe(OH)₃	ржавый	-	-
Co(OH)₂	розовый	[Co(OH)₄]²⁻	[Co(NH₃)₆]²⁺
Ni(OH)₂	зеленый	-	[Ni(NH₃)₄]²⁺
Cu(OH)₂	голубой	-	[Cu(NH₃)₄]²⁺
Zn(OH)₂	бесцветный	[Zn(OH)₄]²⁻	[Zn(NH₃)₄]²⁺

Свойства соединений d-элементов

С ростом степени окисления атома металла кислотные свойства соответствующих соединений усиливаются:



*Основные
свойства*

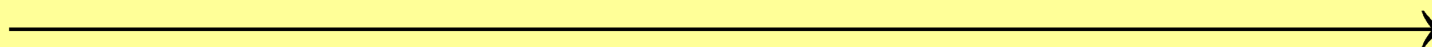
*Амфотерные
свойства*

*Кислотные
свойства*

Усиление

кислотных

свойств



*В пределах одной подгруппы для гидроксидов и оксидов d-элементов в одинаковой степени окисления характерно **увеличение основных свойств:***

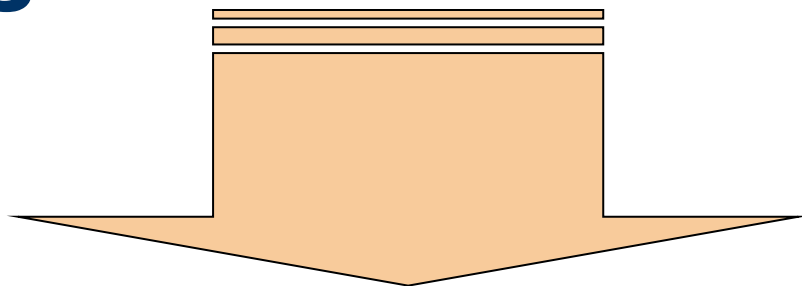
Группа IIIB



*Слабое
основание*



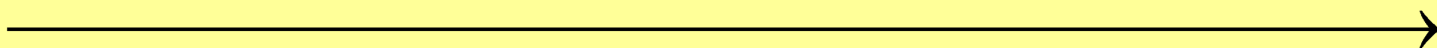
*Сильное
основание*



В периоде кислотные свойства гидроксидов в высшей степени окисления металла усиливаются:



Усиление кислотных свойств



Общая электронная формула:



VIII B 1	VIII B 2	VIII B 3
Fe [Ar] $4s^2 3d^6$	Co [Ar] $4s^2 3d^7$	Ni [Ar] $4s^2 3d^8$
Ru [Kr] $5s^1 4d^7$	Rh [Kr] $5s^1 4d^8$	Pd [Kr] $5s^0 4d^{10}$
Os [Xe, $4f^{14}$] $6s^2 5d^6$	Ir [Xe, $4f^{14}$] $6s^2 5d^7$	Pt [Xe, $4f^{14}$] $6s^1 5d^9$

Степени окисления

Рост уст. высш. ст.ок. ↓

VIII B 1	VIII B 2	VIII B 3
Fe II, III (I-IV, VI, VIII)	Co II, III (I-IV)	Ni II (I-IV)
Ru II, IV (I-VIII)	Rh III (I-IV, VI)	Pd II (I-IV)
Os VIII (II-VIII)	Ir III, IV (I-VI)	Pt II, IV (I-IV)

→ Рост устойчивости низших ст.ок.

Распространение в природе и важнейшие минералы



- 4. Fe – 4,65%
- 22. Ni – 0,015%
- 30. Co – 0,0037%
- 71. Ru
- 72. Os
- 73. Pd
- 76. Pt
- 79. Ir
- 80. Rh

Редкие рассеянные
элементы



ЛИМОНИТ



Гематит

- Гематит Fe_2O_3
- Магнетит $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$
- Гётит $FeO(OH)$
- Сидерит $FeCO_3$
- Лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$



Сидерит



Гётит