

Лекция 14

Химия переходных элементов

Рассматриваемые вопросы:

1. Переходные металлы — элементы побочных подгрупп
2. Непереходные и переходные металлы - сравнение
3. Физические свойства переходных металлов
4. Соединения d-элементов
5. Степени окисления d-элементов
6. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов переходных металлов
7. Общие свойства d-элементов
8. Устойчивость высших степеней окисления d-элементов
9. f-элементы — общие свойства
10. Распространенность переходных элементов в природе и в живых организмах

Переходные элементы — элементы побочных подгрупп

Все переходные элементы — металлы

Общая электронная конфигурация валентного уровня: $(n-1)d^{1-10} ns^{0-2}$ - для d-элементов

$(n-2)f^{2-14} (n-1)d^{0-1} ns^2$ - для f-элементов

Переходные элементы — элементы 3-12 групп в длиннопериодном варианте ПСХЭ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Лантаноиды

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Актиноиды

Непереходные и переходные металлы

s-элементы

Все валентные электроны делокализованы

Связь — чистая металлическая

Достаточно мягкие, отличаются невысокими t°

плавл

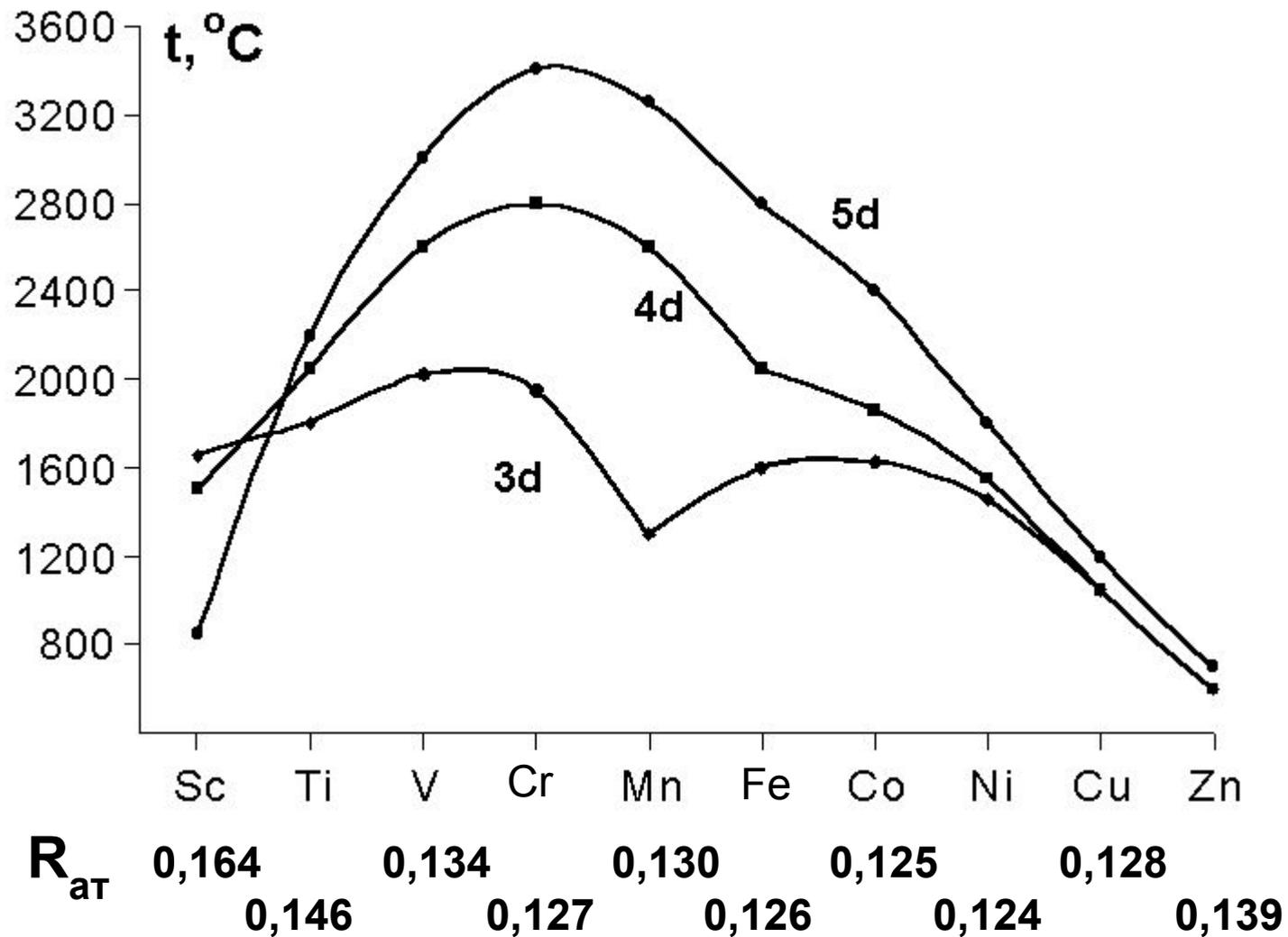
d-элементы

Часть валентных электронов делокализована, часть — образует ковалентные связи с соседними атомами

Связь — ковалентно-металлическая

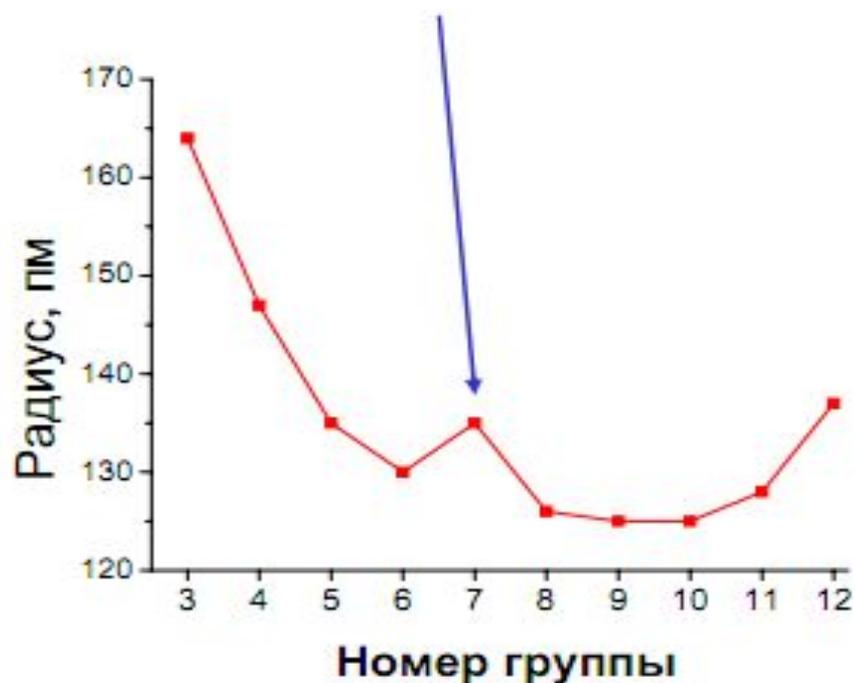
Твердые, отличаются высокими t° _{плавл} (кроме Hg, Zn, Cd)

Температуры плавления d-элементов



Изменение радиусов атомов и свойств элементов в ряду 3d-металлов

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^{10}$	$3d^{10}$
$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^2$	$4s^1$	$4s^2$



Соединения d-элементов

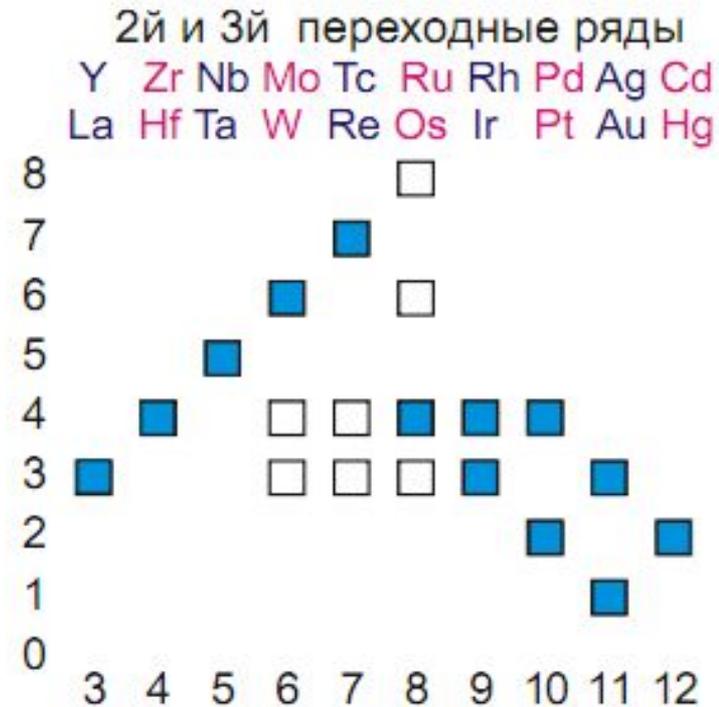
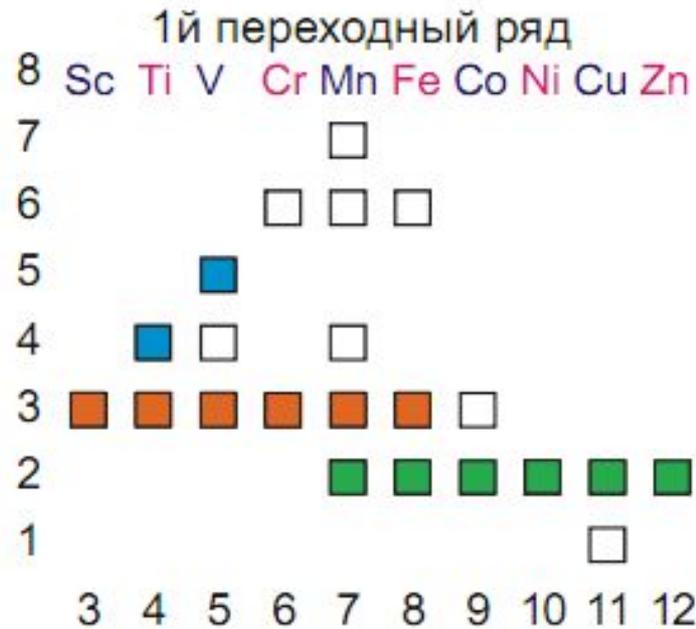
Самые тугоплавкие металлы VI и VII групп побочных подгрупп — у них максимально возможное число неспаренных электронов.

Незаполненность d-оболочек, близость вакантного p-подуровня — склонность d-элементов к комплексообразованию

d-элементы образуют:

- **комплексные соединения** $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]OH$, $[Ni(CO)_4]$
- **соединения переменного состава (бертоллиды):** $Ti_{0,7}O$ — $TiO_{1,3}$; $Zr_{0,56}N$ — $ZrN_{1,05}$
- **сплавы**
 - **интерметаллиды:** $NaZn_4$, Ca_2Pb , Cu_3Al
 - **твердые растворы**

Степени окисления d-элементов



Характерная степень окисления +2



Характерная степень окисления +3



Наиболее характерная степень окисления

Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов d-элементов

зависят от проявляемой элементом степени окисления:

- +1, +2 — основные (CrO)
- +3, +4 — амфотерные (Cr_2O_3)
- > +4 — кислотные (CrO_3)

При движении сверху вниз по подгруппе основные свойства гидроксидов возрастают, кислотные уменьшаются — подобная тенденция наблюдается и у непереходных элементов.

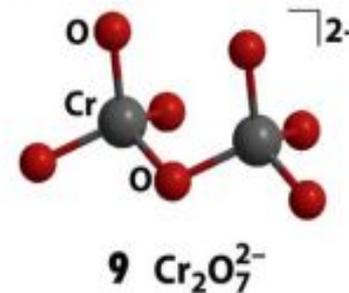
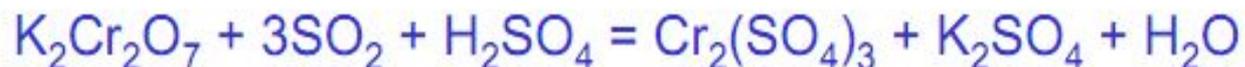
Общие свойства 3d-элементов

1. От **Sc** до **Cr** устойчива с.о. +3; от **Mn** до **Zn** устойчива с.о. +2
2. От **Sc** до **V** самая устойчивая с.о. соответствует номеру группы

3. В низших с.о. все 3d-металлы – восстановители:

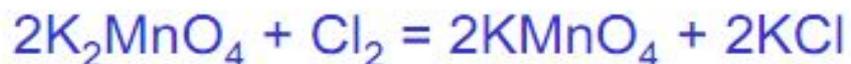
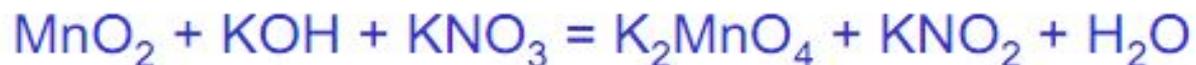


4. В высших с.о. все 3d-металлы – окислители:



Общие свойства 3d-элементов

5. Самая высокая с.о. 3d-металла +7 для Mn:



6. Самая низкая с.о. 3d-металла +1 для Cu:



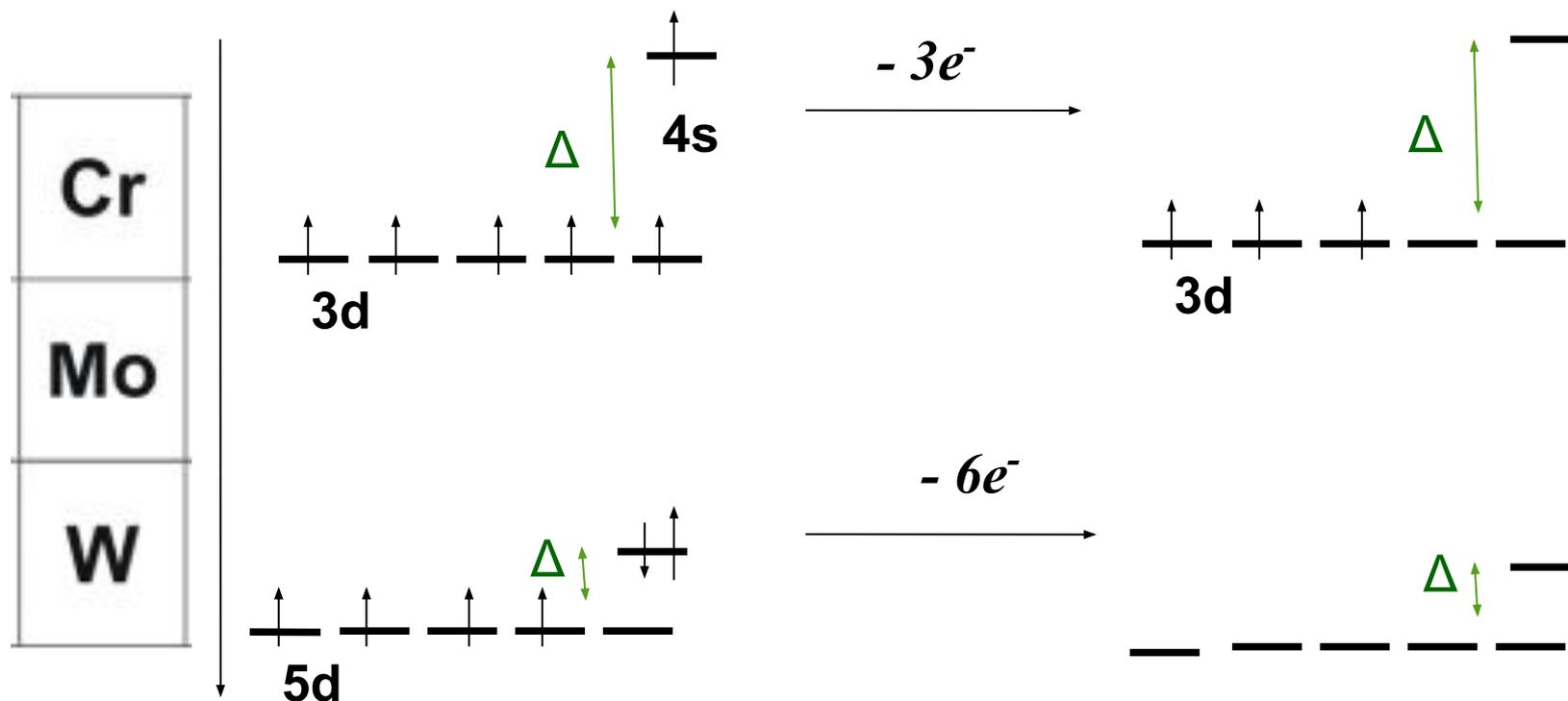
d-металлы 2-го и 3-го переходных рядов

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
<u>+3</u>	<u>+4</u>	+4	+2	+3	+2	+1	<u>+2</u>	<u>+1</u>	+1
		<u>+5</u>	<u>+3</u>	+4	<u>+3</u>	+2	<u>+4</u>	<u>+3</u>	<u>+2</u>
			<u>+4</u>	+5	<u>+4</u>	<u>+3</u>			
			+5	+6	+6	<u>+4</u>			
			<u>+6</u>	<u>+7</u>	+8	+5			

Тенденции:

1. От 3 до 7 группы наиболее устойчива высшая степень окисления
2. От 8 до 12 группы устойчивость высоких степеней окисления падает
3. Наибольшее разнообразие степеней окисления для 6-9 групп

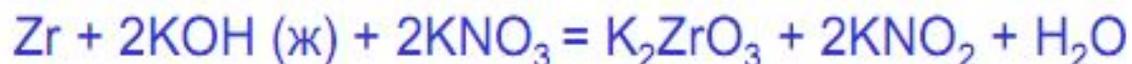
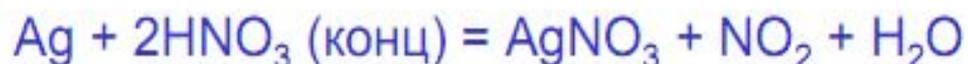
Устойчивость высших степеней окисления d-элементов



При движении сверху вниз по подгруппе d-элементов устойчивость высшей степени окисления возрастает (в отличие от элементов главных подгрупп), окислительная способность снижается.

d-металлы 2-го и 3-го переходных рядов

1. Металлы плохо растворимы в кислотах и щелочах (*окисление!*):

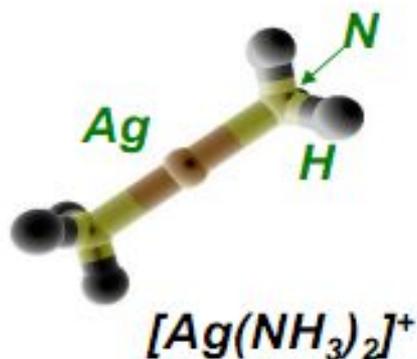
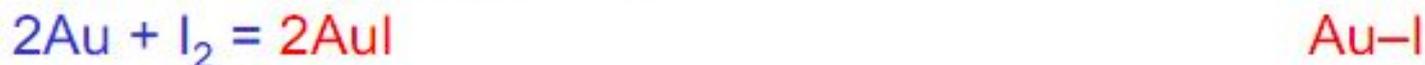
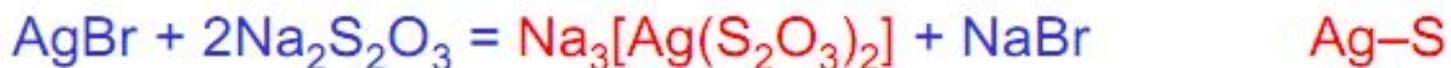


2. В высших с.о. устойчивы оксо- и фторо-производные



d-металлы 2-го и 3-го переходных рядов

3. В низших с.о. устойчивы производные, содержащие *Cl, Br, I, S* и *N*



f-металлы

4f-металлы – лантаниды

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf

Chapter 22 Opener

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

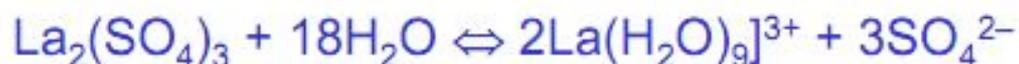
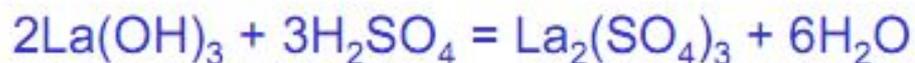
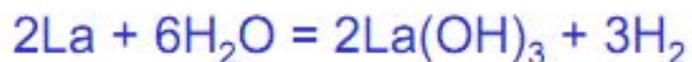
5f-металлы – актиниды



1. Заполняется f-подуровень n–2 периода
2. Лантаниды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce⁺⁴, Eu²⁺
3. Лантаниды: радиус уменьшается от La до Lu (*лантанидное сжатие*)
4. Актиниды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиниды, а также Pm радиоактивны
6. Для всех f-элементов характерны высокие координационные числа

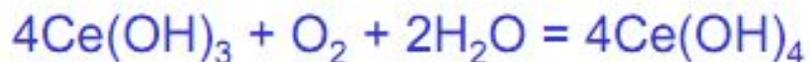
f-металлы

1. **Лантаниды**: химически активные металлы, предпочитают с.о. +3, образуют сильные основания:

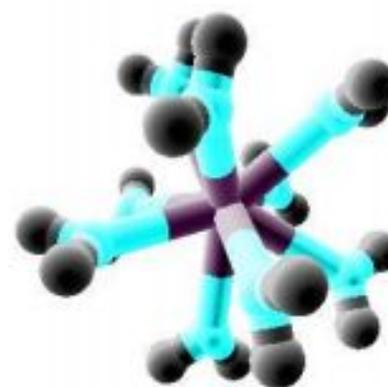
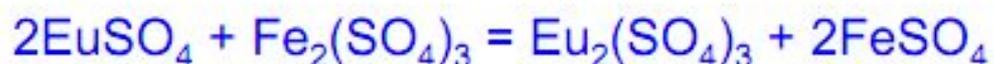
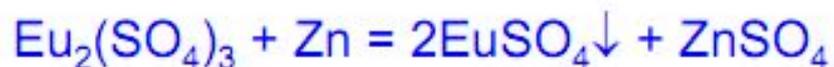


Не образуют устойчивых комплексов

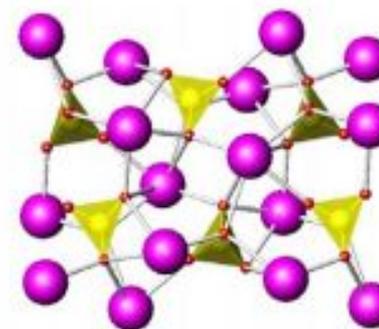
2. Получение и свойства **Ce⁴⁺**:



3. Получение и свойства **Eu²⁺**



$2\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$



EuSO_4

Распространенность переходных металлов в природе

Распространенность

Ряд	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
2	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
3	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg

 >1%

 10^{-2} > 1 %

 10^{-4} > 10^{-2} %

 < 10^{-4} %

Металлы в живых организмах

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15e	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	-----	----	----	----

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Лантаноиды

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

 $< 10^{-3} \%$

$0,01\% <$  $< 1\%$

$10^{-3} \%$ $<$  $< 0,01\%$

 $> 1\%$

Химия d-элементов

VIБ-подгруппа: хром, молибден, вольфрам

В природе хром и вольфрам находятся в виде соединений с кислородом, а молибден — с серой.

Основные минералы:

Хромистый железняк
 $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$
 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

Молибденит
 MoS_2

Шеелит
 CaWO_4

Вольфрамит



Химия d-элементов

VIB-подгруппа: хром, молибден, вольфрам

В виде простых веществ: серовато-белые блестящие металлы, покрытые оксидной пленкой.

Cr - Mo - W →

1) Повышение температуры плавления и температуры атомизации

t° плав',	С	1890	2620	3420
t° кип',	С	2680	4600	5700

2) снижение химической активности:

Cr в виде порошка и при нагревании, но взаимодействует с минеральными кислотами; $Cr^0 \rightarrow Cr^{+2}$, в $HNO_{3\text{конц}}$ и $H_2SO_{4\text{конц}}$ — пассивация.



все реакции -
при кипячении

Химия d-элементов

VIB-подгруппа: хром, молибден, вольфрам

Гораздо легче перевести в растворимое состояние щелочным плавом:



При сгорании:



Mo и W — восстановление оксидов водородом

Для металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром) восстановлением хромистого железняка коксом в электрической печи:

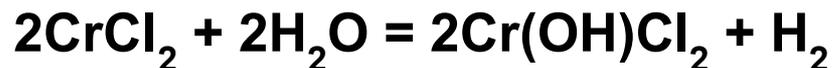


Химия d-элементов VIB-подгруппа: соединения +2

Все ионы Э^{+2} восстанавливают воду:

Mo^{2+} и W^{2+} - быстро, так как +2 для них нестабильна

Cr^{2+} - медленно



$E^\circ(\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+2}) = -0,41\text{В} \Rightarrow$ хороший восстановитель

Cr^{+3} никогда не будет окислителем

Галогениды Mo^{2+} и W^{2+} - кластеры.

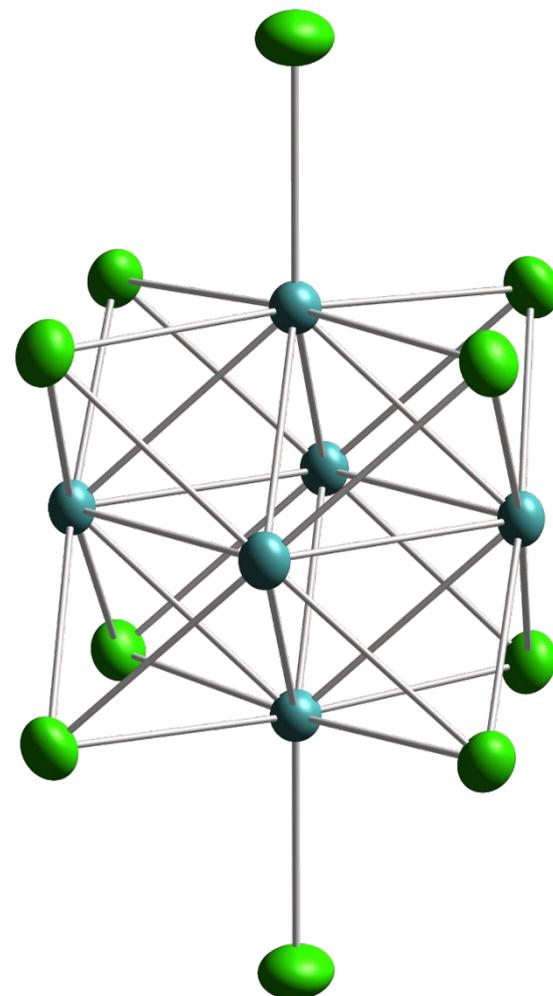
Кластеры — соединения d-элементов, в которых содержатся группировки из двух и большего числа связанных друг с другом атомов d-элементов.

Два класса: 1) низшие галогениды и оксиды,

2) карбонилы

Первый тип — 4d и 5d-элементы.

Например, $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, W_6Cl_{12}



Химия d-элементов VIБ-подгруппа: соединения +3

Наибольшая группа соединений Cr: +3
Mo⁺³ и W⁺³ - мало

В целом химия Cr³⁺ сходна с химией Al³⁺
Причина: одинаковый заряд и почти одинаковый радиус катиона.

- 1) в водном растворе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- 2) ион Cr³⁺ дает квасцы, как и Al³⁺

хромокалиевые квасцы
 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

алюмокалиевые квасцы
 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Химия d-элементов

VIБ-подгруппа: соединения +3

3) Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — амфотерны. Но не сам Cr!

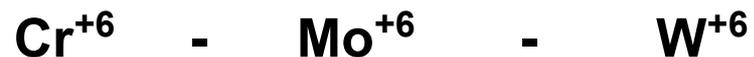
Cr_2O_3 , как и Al_2O_3 — химически пассивен. Плохо реагирует с кислотами (только в виде порошка из «вулканчика»), хорошо со щелочами:



Отличие: у Al нет «вулканчика»)) и есть КЧ = 4; 6. У Cr только 6. Для сравнения: $\text{Mo}(\text{OH})_3$ и $\text{W}(\text{OH})_3$ восстанавливают воду!

4) Соли Cr^{3+} как и Al^{3+} сильно гидролизрованы, а соли с анионами слабых кислот вообще не м.б. Получены в растворе.

Химия d-элементов VIБ-подгруппа: соединения +6



Рост числа соединений
Ослабление окислительной активности
Ослабление кислотных свойств

Получение: через щелочной плав. А Мо и W можно просто сжечь.
CrO₃ получают:



Химия d-элементов VIB-подгруппа: соединения +6

Основные солевые формы хрома

Хроматы
устойчивы
в OH^- среде

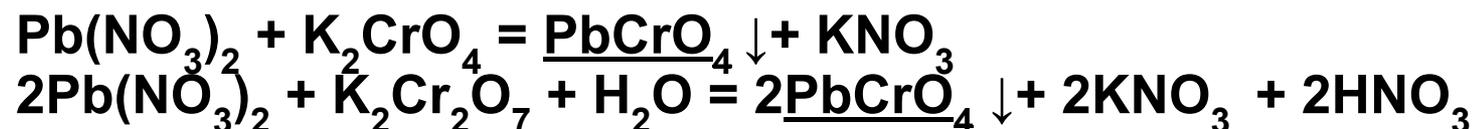
Бихроматы
устойчивы
в H^+ среде

Сравним потенциалы Cr^{+6} как окислителя в кислой и щелочной средах:

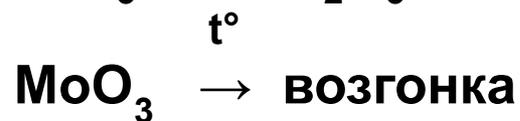
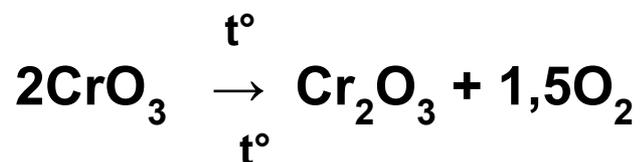


Химия d-элементов VIБ-подгруппа: соединения +6

Хроматы всегда менее растворимы, чем бихроматы: из растворов всегда выпадают хроматы!



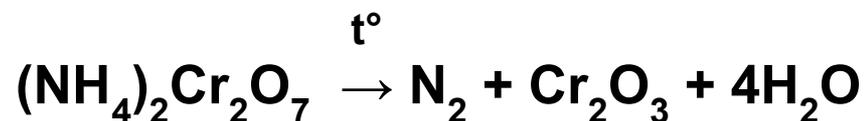
Соединения Mo^{+6} и W^{+6} более устойчивые, чем Cr^{+6} :



Химия d-элементов VIB-подгруппа: соединения +6

Соединения Mo^{+6} и W^{+6} более устойчивые, чем Cr^{+6} :

если



То $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (W аналогично)

В воде хорошо растворим только CrO_3 .

ЭO_3 все хорошо растворимы в щелочах, ибо сами кислотные. Образуют хроматы, молибдаты, вольфраматы, часто в форме изополисоединений.

Соединения Mo^{+6} и W^{+6} настолько слабые окислители, что даже H_2 в момент выделения их восстанавливает только до +5 или +4:



**Спасибо
за внимание!**