

2-я декада *d*-элементов

Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd

3-я декада *d*-элементов

La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

Общее с 1-й декадой:

- **все металлы**
- **склонны к комплексообразованию**

Отличия от 1-й декады:

- **более тугоплавки**
- **в соединениях проявляют более высокие с.о. и высшая с.о. = +8**
- **менее характерны $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в водных р-рах**
- **характерны полиядерные формы** ₂

• Кларк металлов IIIВ - VIВ - от 10^{-2} до 10^{-4} %

Y Zr Nb Mo } в виде смешанных
La Hf Ta W } оксидов, минераллы

группы танталита-колумбита

$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$

CaWO_4 - шеелит

ZrSiO_4 - циркон

MoS_2 - молибденит

Tc - радиоактивный эл-т, нет в природе

Получение

- **Методы получения металлов 2 и 3 декады похожи на методы получения 1 декады**

Отличия:

- **восстановление - чаще водородом при повышенной t° -ре**
- **более сложная процедура обогащения руд, т.к. мало содержание, трудное вскрытие, т.к. – смешанные оксиды**
- **более сложная процедура разделения металлов, хим.концентрирование некоторых соединений, аффинаж (сложная процедура - очистка от примесей) – т.к. близкие свойства элементов и их соединений**

Особенности строения атомов

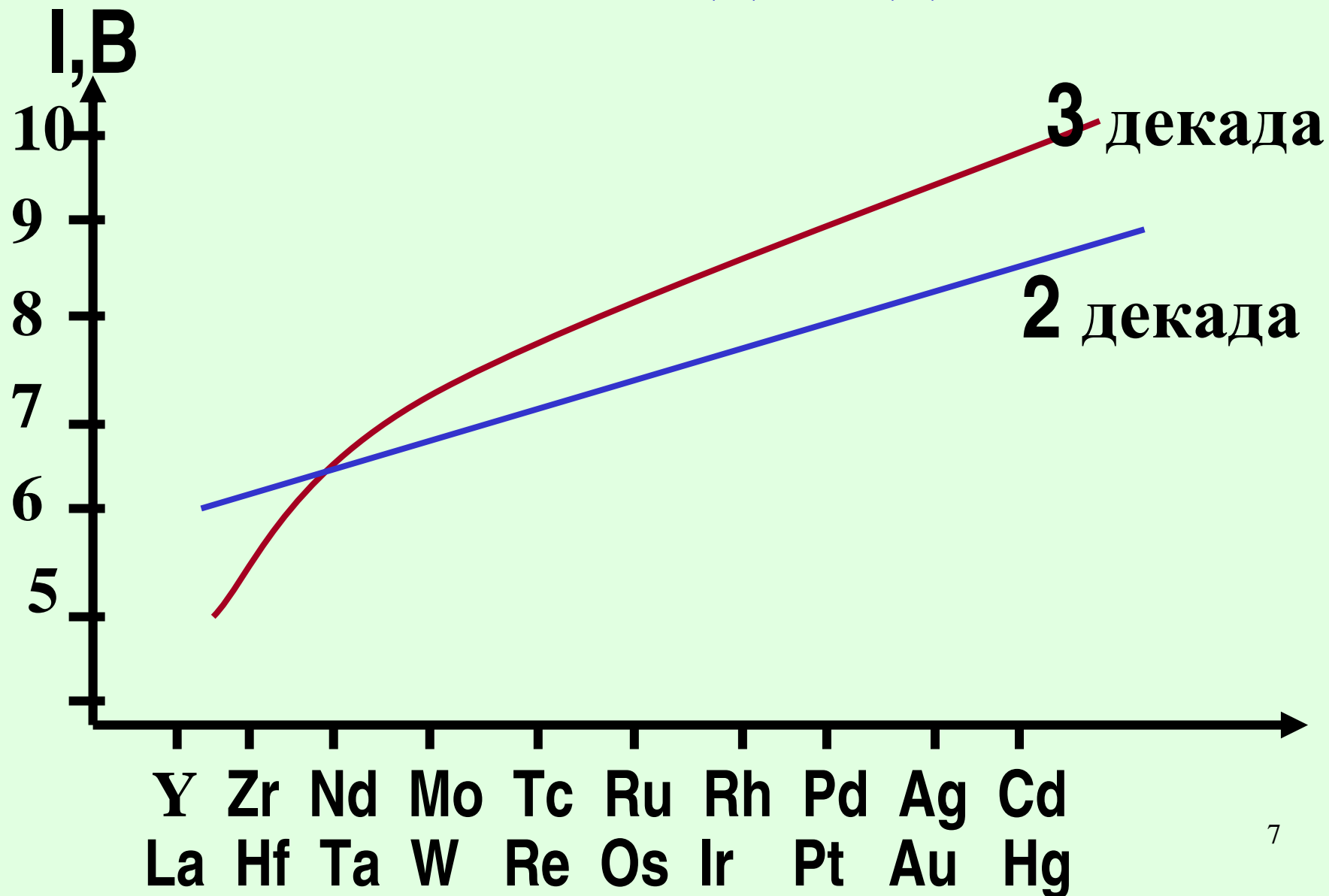
- $3d^{10}4p^65s^{1-2}4d^{1-10}$ - 2-я декада
- Заряд увеличился на 18 единиц
- Радиус атома увеличился
- Валентные электроны ($4d$) экранированы заполненной $3d$ орбиталью

Все эти факторы повлияли на физические св-ва атомов

С ростом радиуса атомов:

- **упала ЭО (1,1 ÷ 1,5)**
- **уменьшились потенциалы ионизации, особенно 3-й потенциал ионизации, т.к. он отвечает за отрыв *d*-электронов, т.е. *4d*-эл-ты более доступны для участия в образовании ковалентных связей, чем были *3d*-эл-ты в первом ряду. Однако в 3-ем ряду сказывается *f*-сжатие!**

Изменение потенциала ионизации во 2 и 3 декадах



В результате перечисленных факторов пары элементов имеют очень близкие физические и химические свойства

Zr Nd Mo Tc
Hf Ta W Re

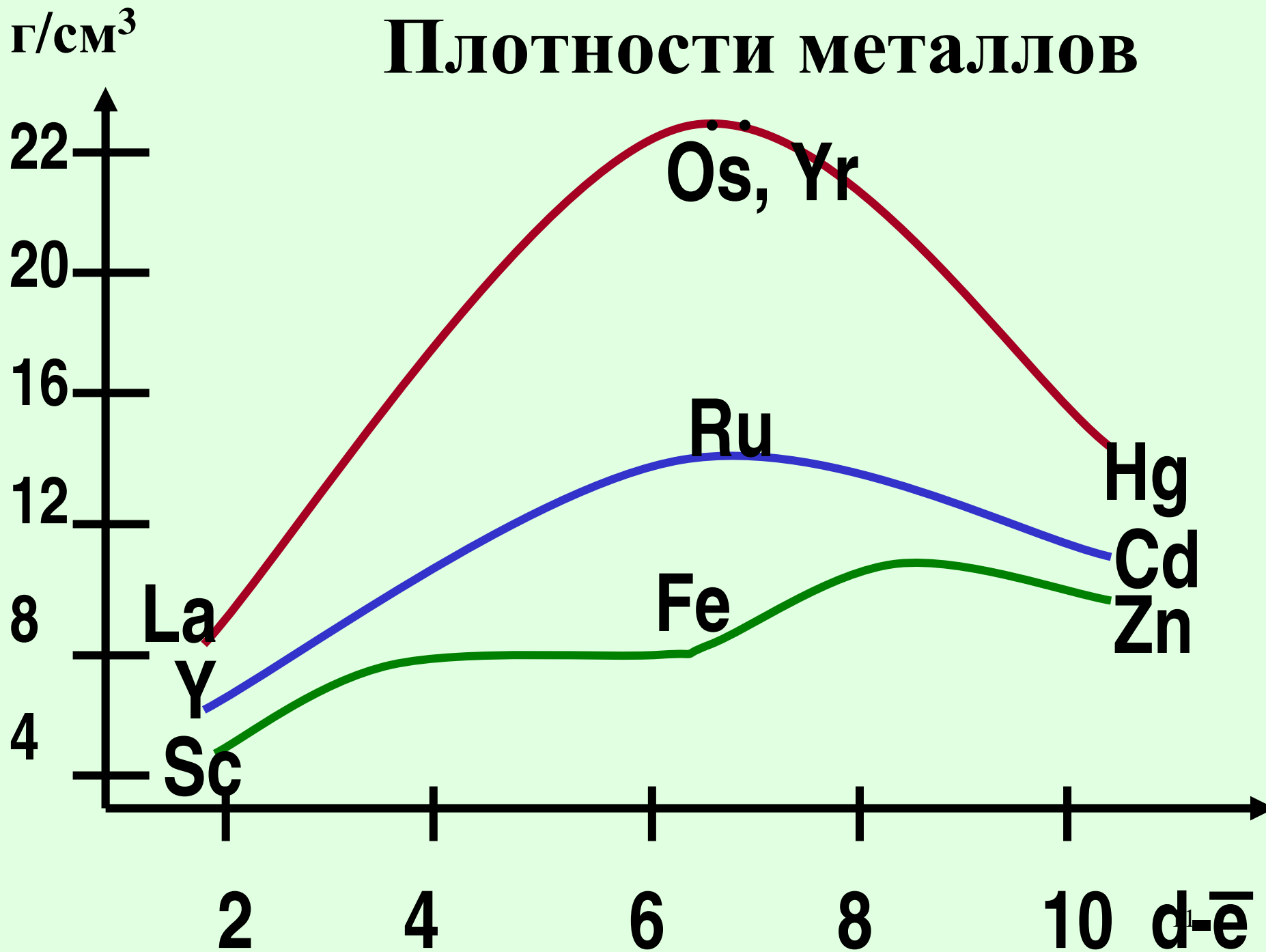
Степени окисления

- Поскольку $4d$ и $5d$ электроны ближе к $5s, 6s$ -ВАО, чем $3d$ электроны к $4s$, то элементы 2 и 3 декады более склонны к образованию соединений в более высоких степенях окисления. (+3 и более) Максимальная с.о. = +8 для Ru и Os

Физические свойства

- **Hg - жидкий металл**
(t° замерзания = $-38,9^{\circ}\text{C}$)
- **Остальные металлы - тугоплавки и малолетучи**
- **Самые тяжелые металлы:**
Os - $22,5 \text{ г/см}^3$; Yr - $22,4 \text{ г/см}^3$
- **Самый тугоплавкий и высококипящий W:**
- $t^{\circ}_{\text{пл}} = 3420^{\circ}\text{C}$; $t^{\circ}_{\text{кип}} = 5680^{\circ}\text{C}$

Плотности металлов



Химические свойства

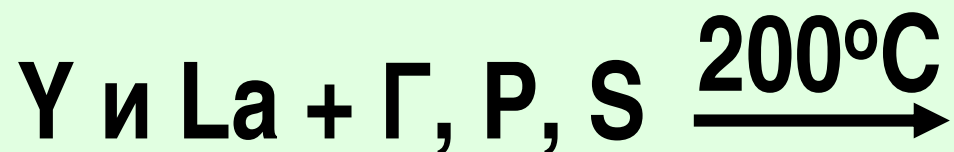
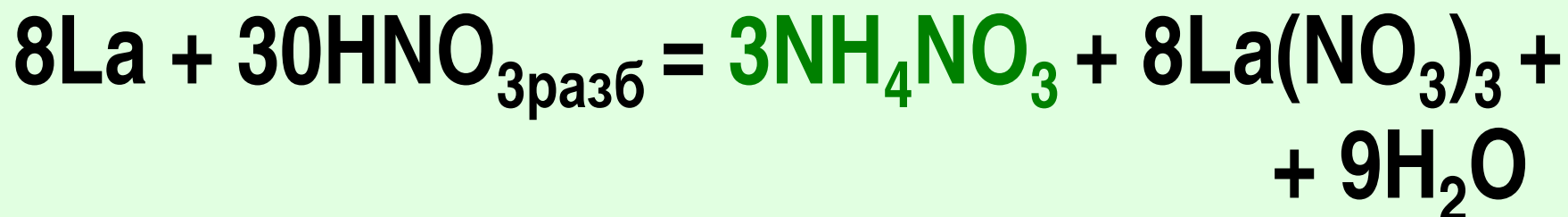
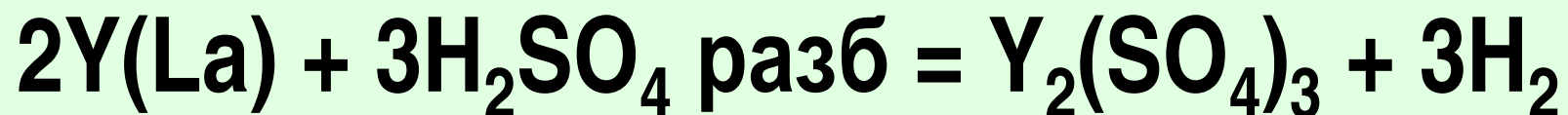
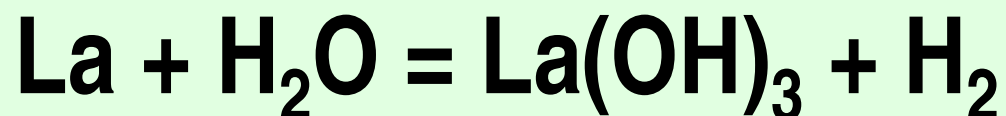
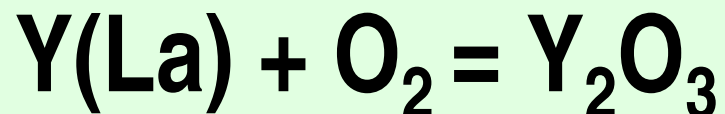
- Хим. активность < чем у 1 декады, т.к. выше I, прочнее защитные плёнки
- В пределах декад реакционная способность существенно различна

Y Zr Nd Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd
La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg

$E^{\circ}(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < 0$

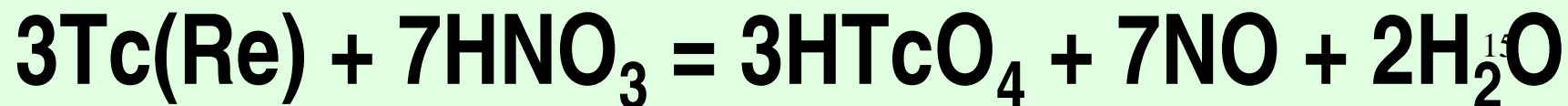
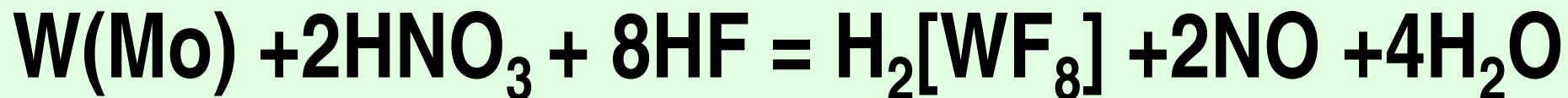
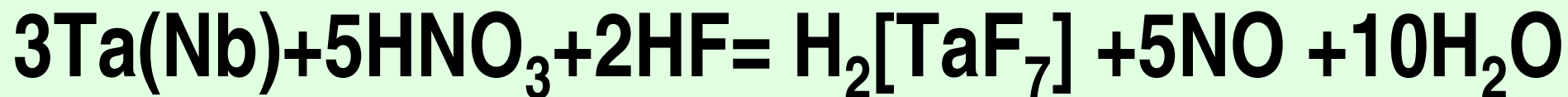
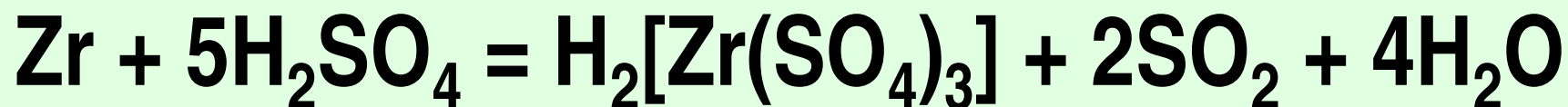
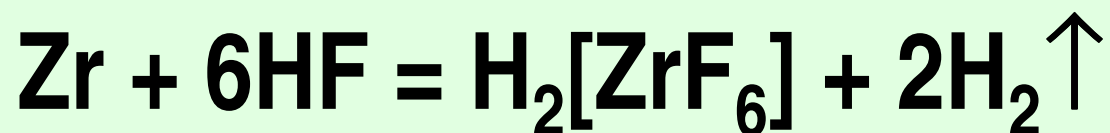
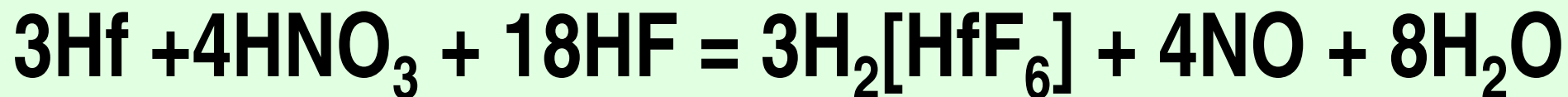
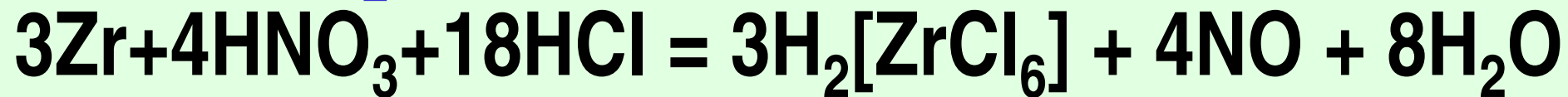
$E^{\circ}(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) > 0$

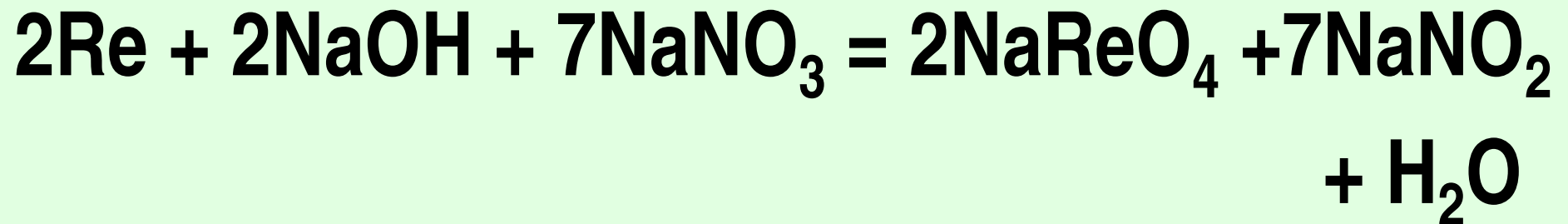
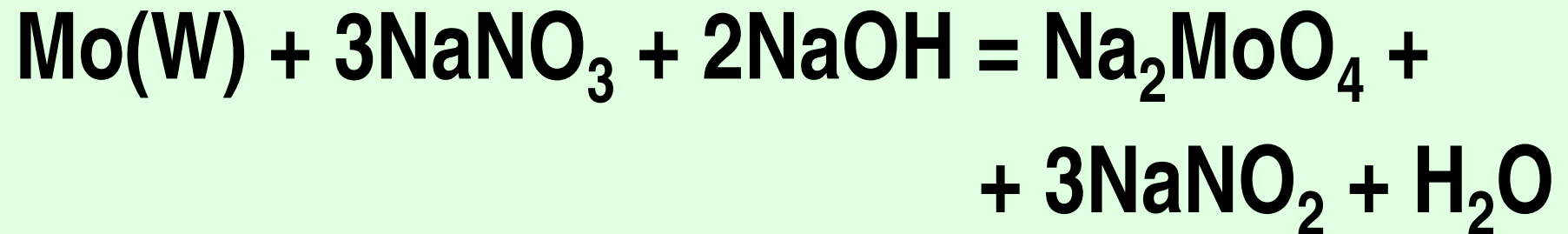
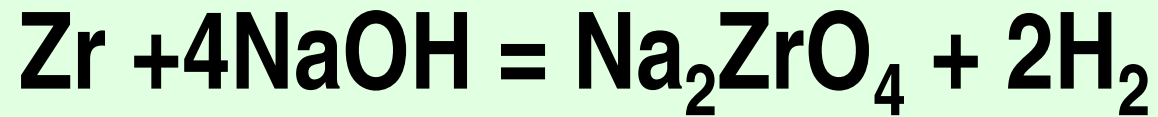
Y и La - самые активные

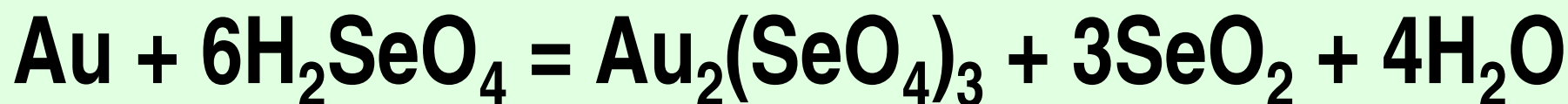
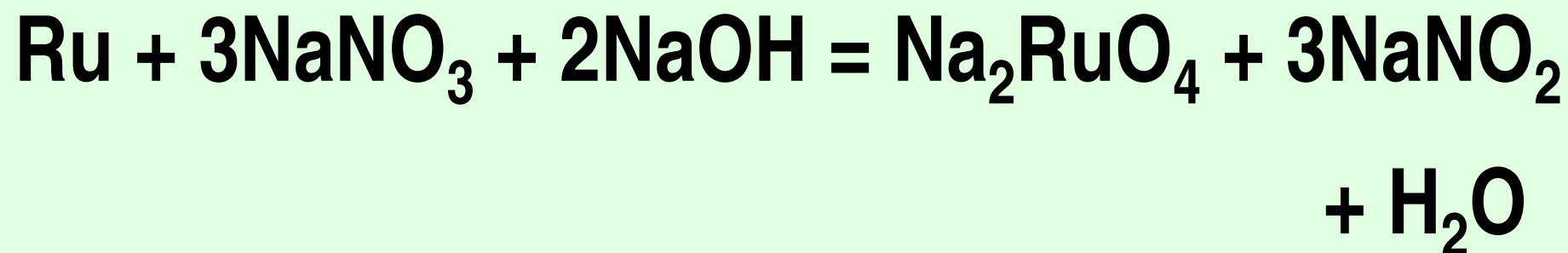
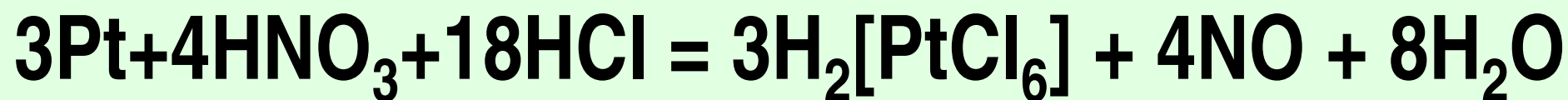


- **Термодинамически возможен перевод в раствор следующих трёх пар элементов , но на их поверхности образуется очень прочная оксидная пленка , которая может быть разрушена только смесями кислот : HNO_3 и HF ; HNO_3 и HCl (царской водкой)**

Взаимодействие с кислотами и расплавами щелочей



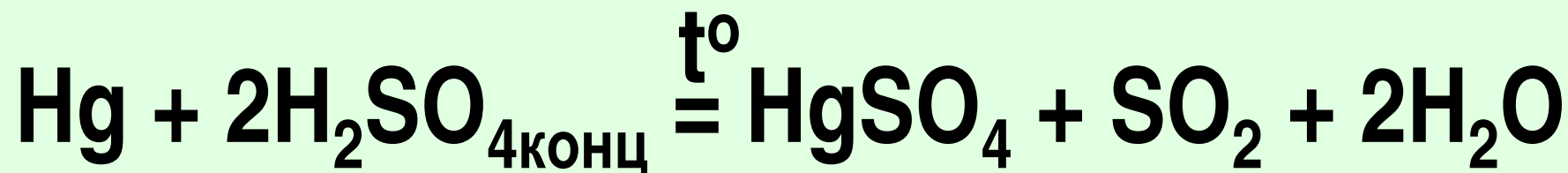
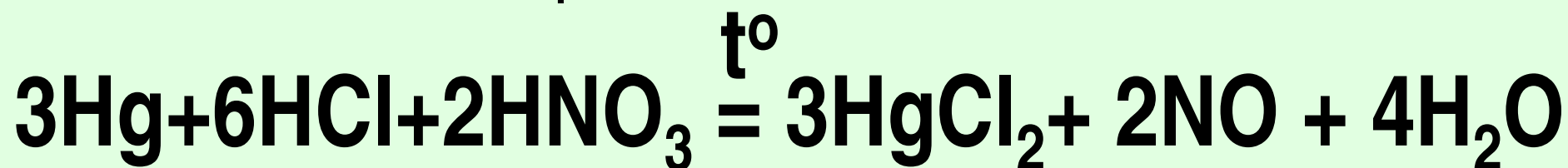
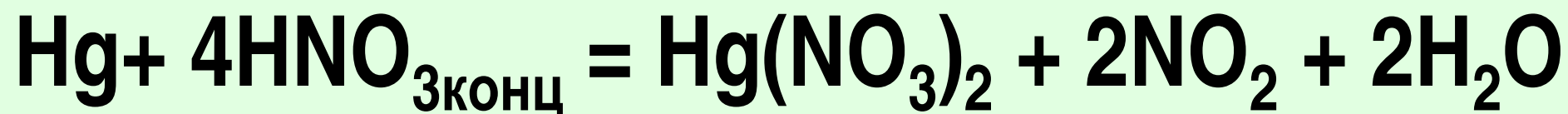
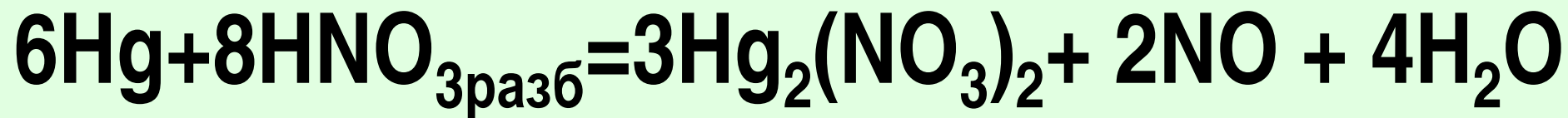




Pt и Pd - поглощают водород (MH_x)

- **Cd и Hg завершают декады**
- **Cd значительно активнее Hg**
- **$\varphi^0 = (\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = - 0,40\text{В}$**
- **Cd растворяется во всех к-тах, практически не проявляет амфотерности**

- Hg реагирует только с к-тами ок-ми



HgCl_2 - сулема

Hg_2Cl_2 - каломель

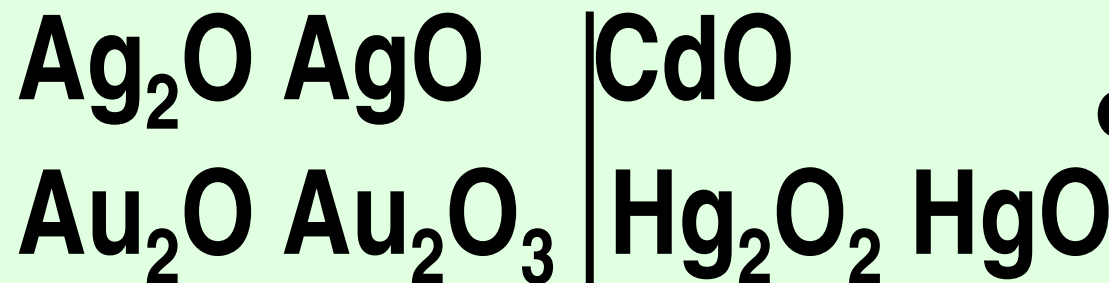
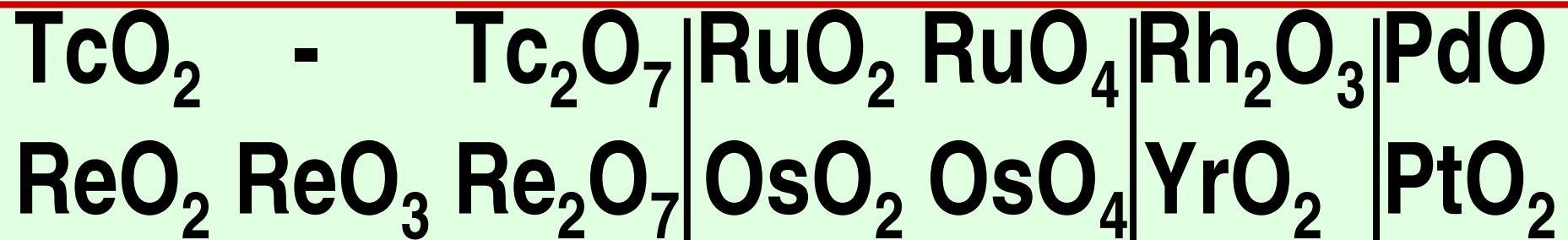
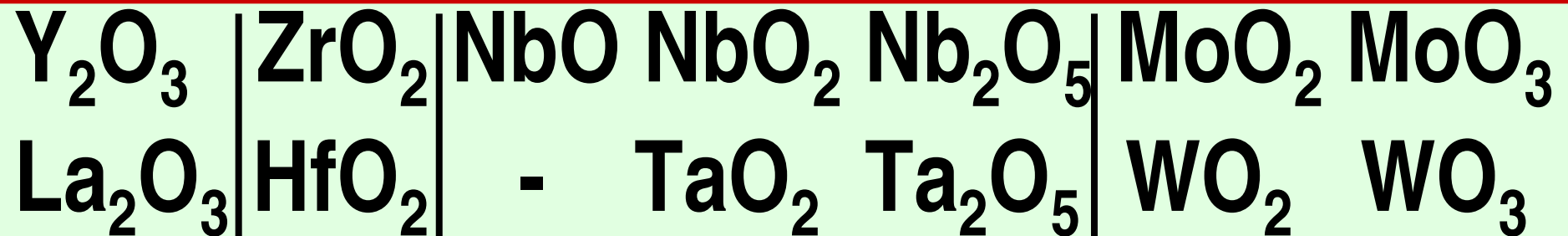
Применение простых веществ

- **Компоненты специальных сплавов: Y, La, Zr, Hf- легирующие добавки к сплавам на основе Fe, Al, Mg; придают жаропрочность и улучшают механические свойства**
- **W, Pt-е металлы придают сверхтвердость и износостойкость сплавам**
- **Pt-е металлы из-за высокой электропроводности используются для изготовления контактов**

- **Ag и Rh - для покрытия зеркал**
- **Ta - в медицине (протезы, нити, пластины)**
- **Ag - бактерицидные свойства**
- **Hg - электрохимическое получение щелочей и хлора, в манометрах, барометрах**

Кислородные соединения

Оксиды и некоторые производные

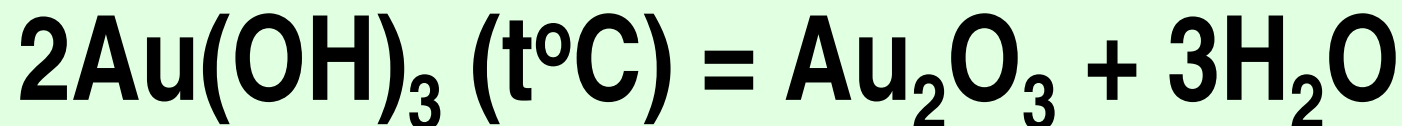
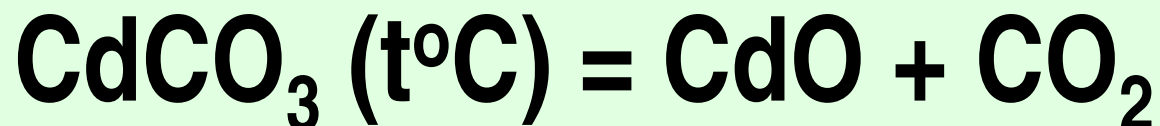
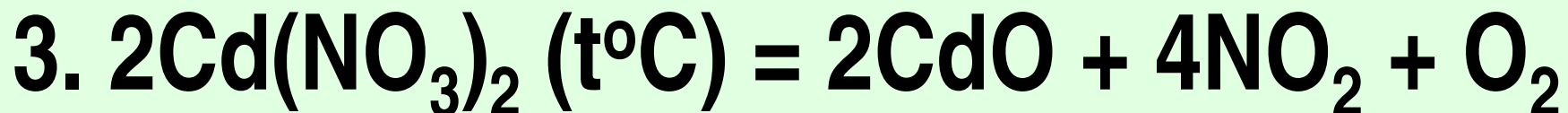
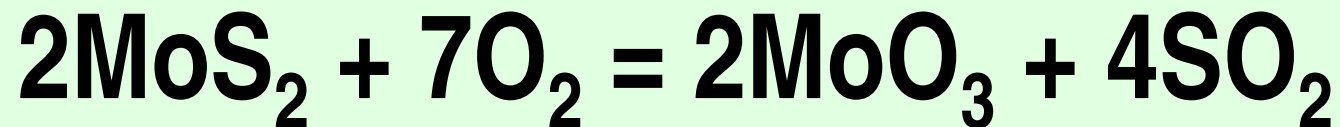
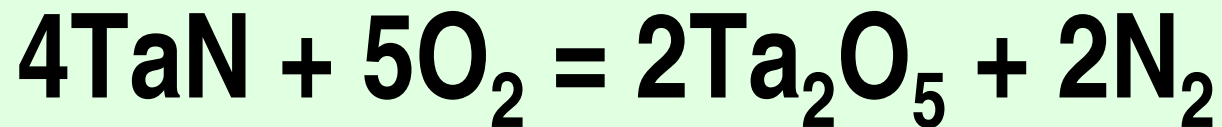
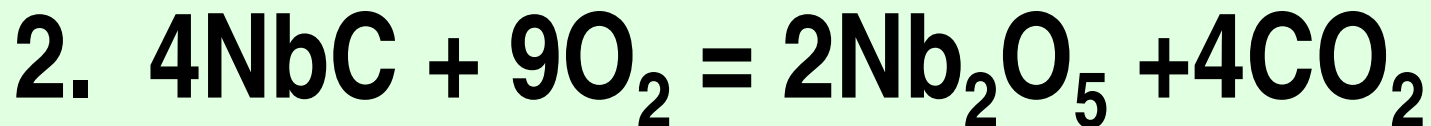
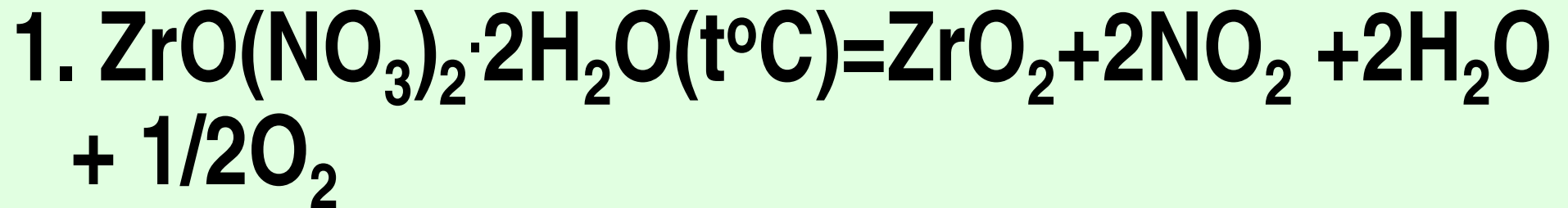


Т/д уст-сть ув-ся
от низших оксидов
к высшим

Отличия оксидов 2 и 3 декад от 1-й

- **Меньшее число низших оксидов**
Практически отсутствуют оксиды MeO
- **большая устойчивость высших оксидов**
- **При нагревании на воздухе или в O_2 обычно образуются высшие или средние оксиды, причем 1-я половина ряда реак-т при более низких t -рах, а 2-я половина - ок-ся с большим трудом**

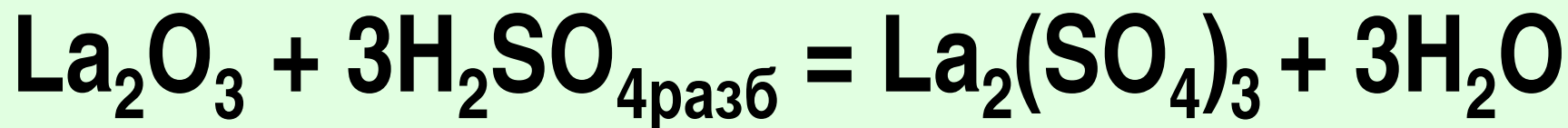
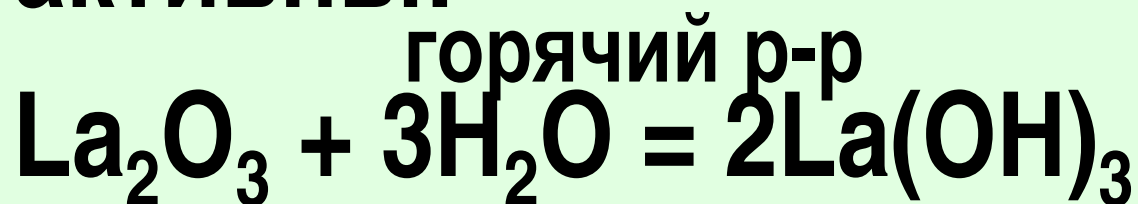
Получение оксидов



Строение и ф.-х. свойства оксидов

- Y_2O_3 La_2O_3 ZrO_2 HfO_2
 - преимущественно ионная хим.св., т.к. низкая ЭО (1,1; 1,2)
 - к.ч. 7 ÷ 9, т.к. большие $R_{ат}$
 - структуры - ионные крист.решетки
 - высокие $T_{пл}$

- Y_2O_3 и La_2O_3
- **ОСНОВНЫЕ ОКСИДЫ, ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫ:**

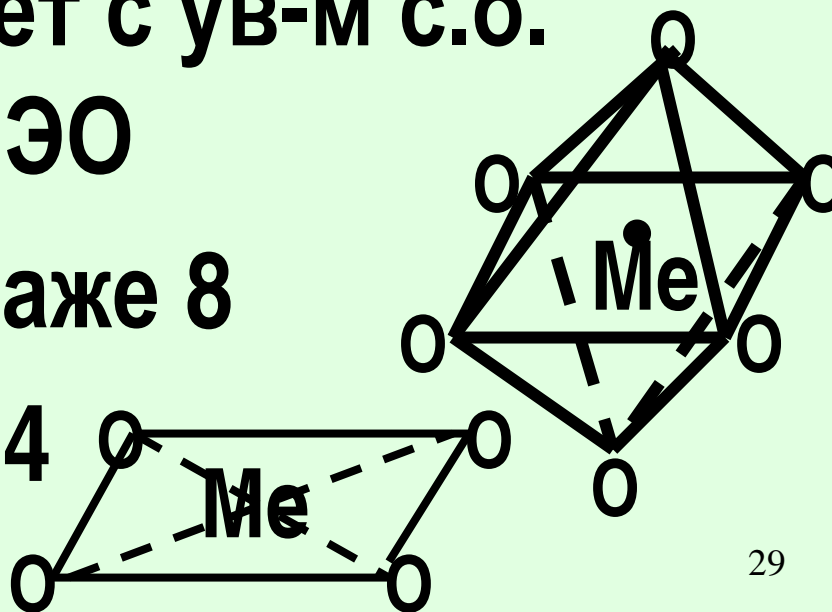


ZrO₂ и HfO₂

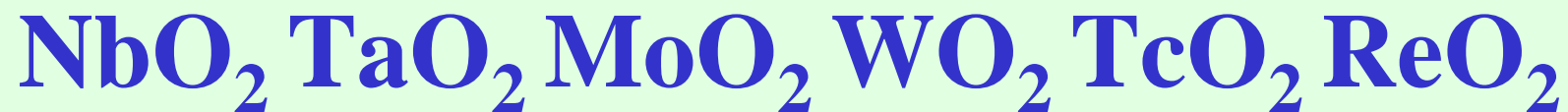
- амфотерны
- химически инертны, нерастворимы в к-тах и щелочах при станд. усл-х
- при длительном нагревании реаг-т с к-тами (Э⁴⁺, ЭО²⁺, Э₂О₃²⁺) и при сплавлении – со щелочами
- (Hf)ZrO₂ + 2KOH = K₂ZrO₃ + H₂O

цирконат калия

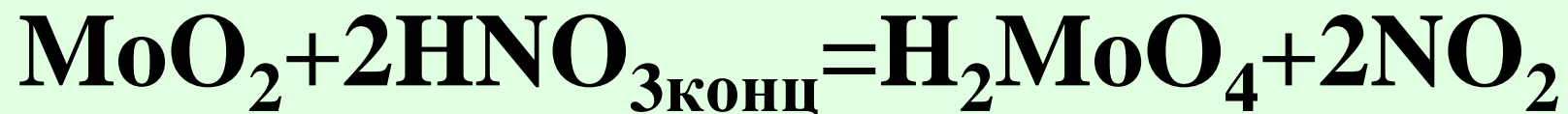
- Остальные металлы имеют, как правило, несколько оксидов, которые имеют много общего с оксидами 1-й декады
- Связь Me-O в них ковалентная и ковалентность растет с ув-м с.о. металла, т.к. растет ЭО
- К.ч. = 6, иногда 7 и даже 8
- Для Pd(II), Pt(II) К.ч.=4



Отличительная особенность диоксидов



- Наличие связей М-М в крист. решетке (кластерные соедин-я)
- Связь М-М прочнее, чем М-О, поэтому диоксиды достаточно инертны, не растворяются в щелочах и неокисляющих к-тах

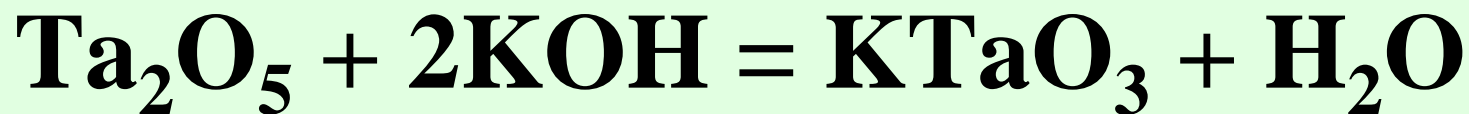


Причины образования связи M-M

- Большая радиальная протяженность $4d$ и $5d$ -орбиталей и большая способность их к взаимному перекрыванию по сравнению с $3d$

Nb₂O₅ и Ta₂O₅

- **Тугоплавкие крист. в-ва, химически неактивные в воде и к-тах**
- **Кислотный характер проявляется при сплавлении со щелочами**



ТАНТАЛАТ КАЛИЯ

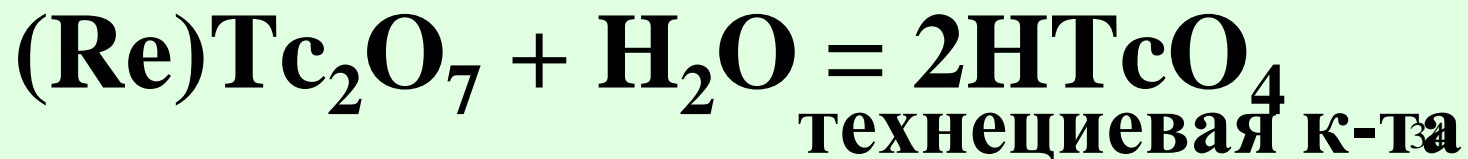
MoO₃ и WO₃

- **Слоистые кристаллические решетки**
- **Устойчивее CrO₃**
- **Переходят в парообразное состояние без разложения**
- **Кислотная природа проявляется только при сплавлении со щелочами**
- **(Mo)WO₃ + 2KOH = K₂WO₄ + H₂O**
- **Окислительная способность проявляется только с сильными восстановителями (H₂-t, атомарный водород в момент выделения)**


Высшие оксиды



- Структурная единица - тетраэдр
- молекулярные крист. решетки
- легкоплавки и летучи
- слабо растворяются в воде и лучше в некоторых орг.растворителях
- кислотные оксиды



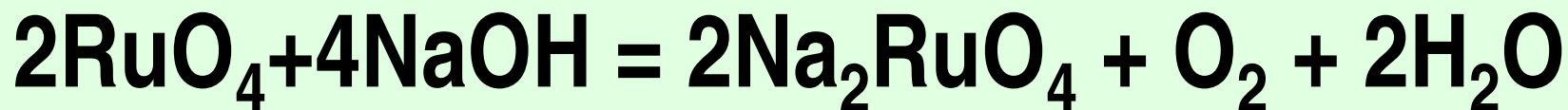
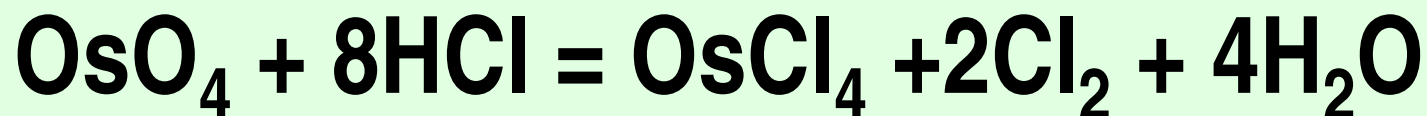
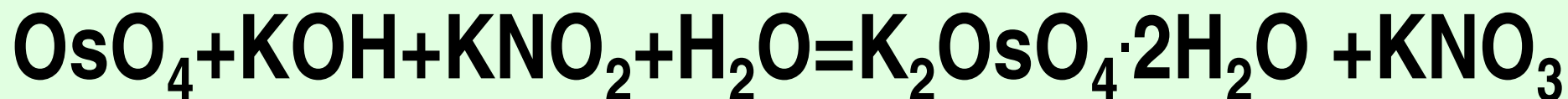
- HTcO_4 и HReO_4 - сильные к-ты в водных р-рах, но слабее HMnO_4
- Сильные ок-ли, но слабее, чем Mn_2O_7

	Mn_2O_7	Tc_2O_7	Re_2O_7
ΔG_f°	-543,4	-936,3	-1165,9
			
	т/д уст-ть ув-ся		
	ок-ная способность ум-ся		

- Соли: MTcO_4 и MReO_4
пертехнаты и перренаты

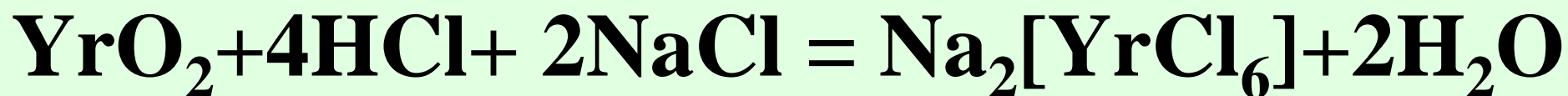
- Получение RuO_4 и OsO_4 :
- $\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{RuO}_4 + 2\text{NaCl}$
- $\text{Os} + 2\text{O}_2 = \text{OsO}_4$
- $\text{Os} + \text{HNO}_3 = \text{OsO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- OsO_4 - растворим в воде, но определенных соединений не образует

- **Кислотные и окислительные св-ва**
RuO₄ и OsO₄ :

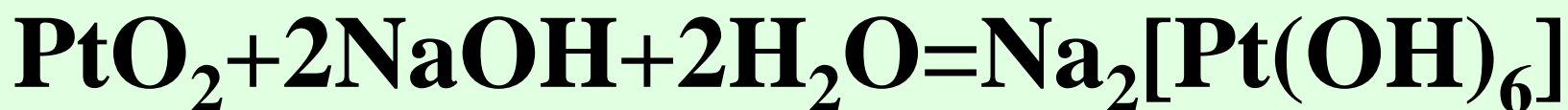


RuO₄ и OsO₄ - очень ядовиты

- Rh_2O_3 - амфотерный (слабые осн.св-ва)
- YrO_2 - нерастворим в воде



- PtO_2 - амфотерный

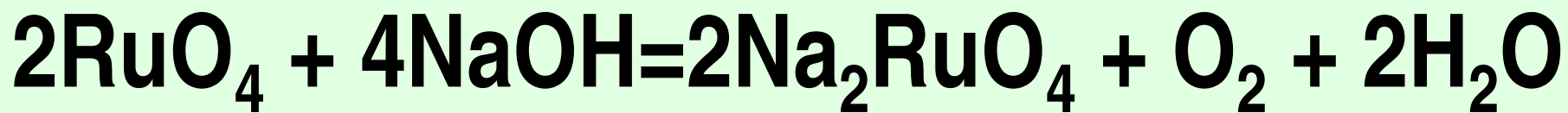
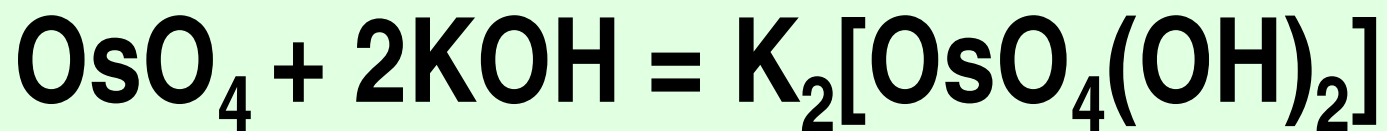


- CdO , PdO , HgO - основные оксиды, окисл. св-ва (слабые – у CdO)

Химия водных растворов

- Отличия от 1-й декады:
- ок-е св-ва в высшей с.о. Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI), Tc(VII), Re(VII) слабее и не являются ок-ми в вод.р-рах (Tc и Re - исключение)
- RuO₄ и OsO₄ - сильные ок-ли, не имеют аналогов в 1 декаде
- OsO₄ - как к-та в щелочном растворе, т.к. равновесие сдвинуто влево в нейтральной и кислой среде





- RuO_4 - очень сильный окислитель, окисляет конц. HCl , со спиртами взрывается, при нагревании взрывается, образуя RuO_2 и O_2
- Аква комплексы типа $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ - характерны только для Cd и Hg
- Полиядерные формы: $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$; $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$; $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$; $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$; ⁴⁰

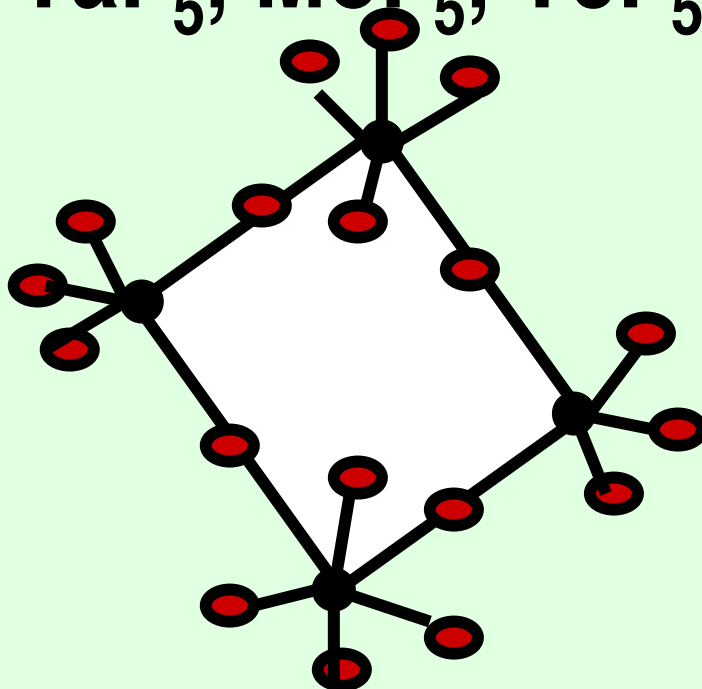
Галогениды

- **Сходство с галогенидами 1 декады:**
- **меньше всего форм галогенидов в начале и в конце ряда**
- **наибольшее разнообразие в середине рядов**
- **число йодидов меньше, чем других галогенидов**
- **В целом устойчивость ум-ся от F⁻ к I⁻ но есть исключения (AgI устойчивее других его галогенидов)**

- **Отличия от 1 декады:**
- **склонность к более высоким с.о. и к.ч., поэтому есть соединения, не имеющие аналогов в 1 декаде:**
- **ReF_7 и OsF_7 ,**
- **MF_6 ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Rh}, \text{Yr}, \text{Pt}$)**
- **MCl_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Tc}, \text{Re}$) и WBr_6**
- **MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$)**
- **MBr_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}$)**
- **Многочисленные MI_4**

Структуры галогенидов

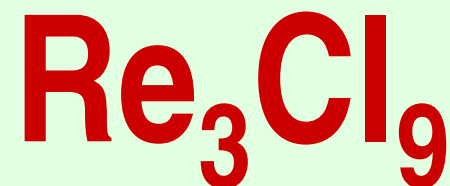
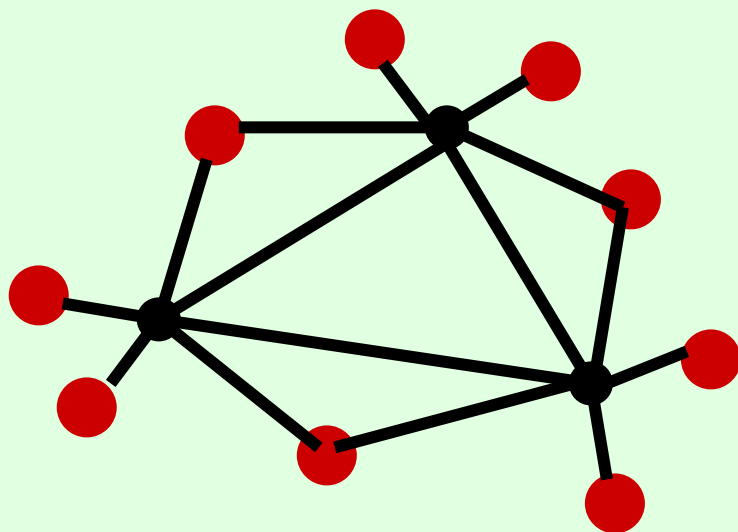
- Характерно образование полиядерных форм двух типов:
 - 1) мостиковая связь через галоген
-M - Г - M -
- Пр: NbF_5 , TaF_5 , MoF_5 , TcF_5 , RuF_5 , OsF_5



2) Кластеры, содержащие связь М-М

● Cl

● Re



Особый случай соедин-я Hg(I), в том числе и галогениды, когда в крист. состоянии и в р-ре сущ-т 2-х атомные молекулярные ионы $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$, в которых два атома Hg соединены прочной ков-й связью 44

Низшие галогениды (с.о. +1,+2,+3) с d^0 и d^{10}

1) Солеобразные кристаллы (ион. св.)

2) Тугоплавкие (К.ч. = 6 ÷ 12)

$\text{Y}\Gamma_3$ $\text{La}\Gamma_3$ $\text{Cd}\Gamma_3$ $\text{Ag}\Gamma_3$ $\text{Au}\Gamma_3$ $\text{Hg}\Gamma_3$

все атомы металлов имеют эл-ю

конфигурацию d^0 или d^{10} и в

образовании хим. св. участвуют либо

только s -эл. или s^2 и d^1 , отсюда

высокая термическая устойчивость

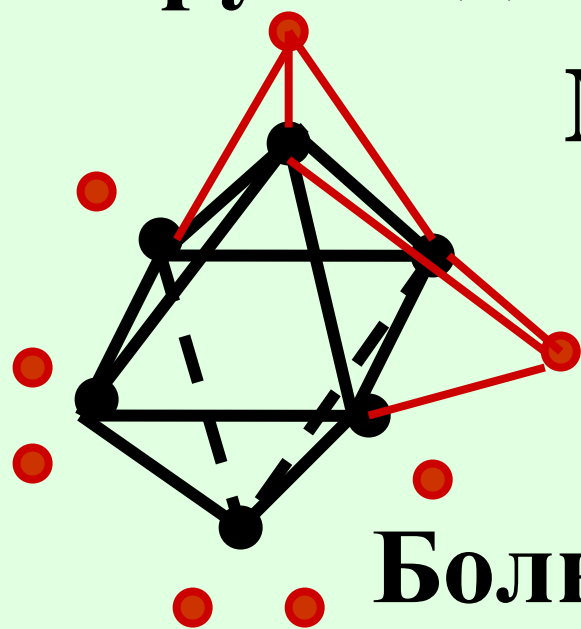
**3) не окрашены или слабо окрашены
(HgI₂ - исключение)**

**4) растворимость ув-ся от F⁻ к I⁻ иону,
но для металлов с большим
радиусом и малым зарядом (Ag⁺)
наоборот**

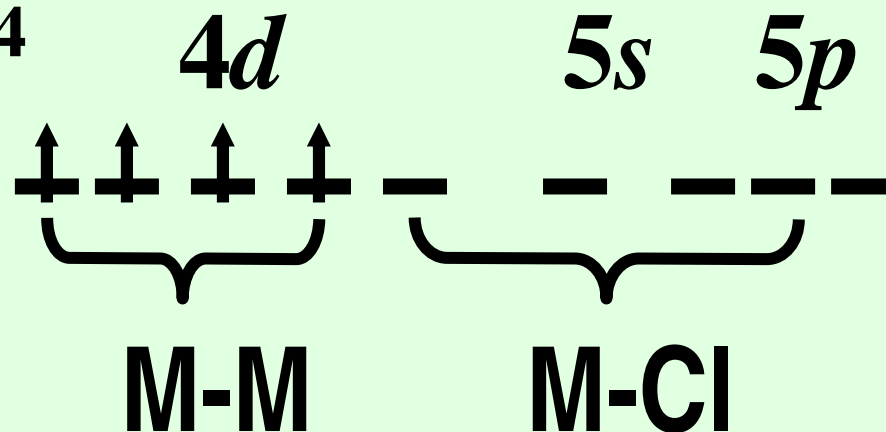
**5) YCl₃ LaCl₃ AgCl AuCl CdCl₂ HgCl₂ -
мало склонны к гидролизу**

- **Остальные низшие галогениды с незамкнутой d -орбиталью ($d^1 \div d^9$)**
- **Особенности таких галогенидов:**
 - **1) тугоплавкие**
 - **2) много кластерных соединений (Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re). Обнаружены 2-х, 3-х и 6-ти ядерные кластеры**

- Пример: MoCl_2 - желтый.
- Рентгеноструктурный анализ показывает формулу $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$
- Комплекс $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ - диамагнитен, структ.ед-ца - октаэдр



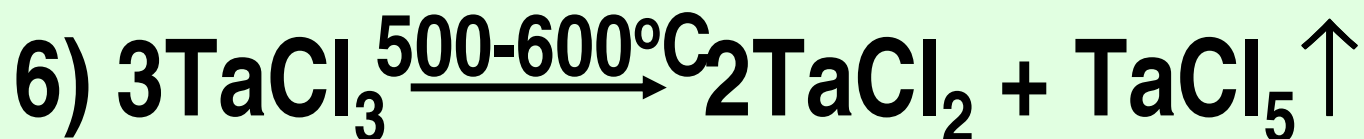
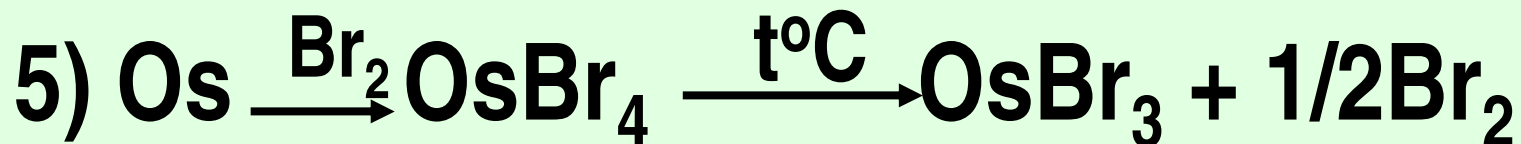
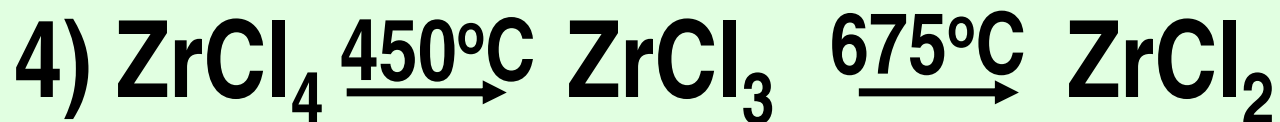
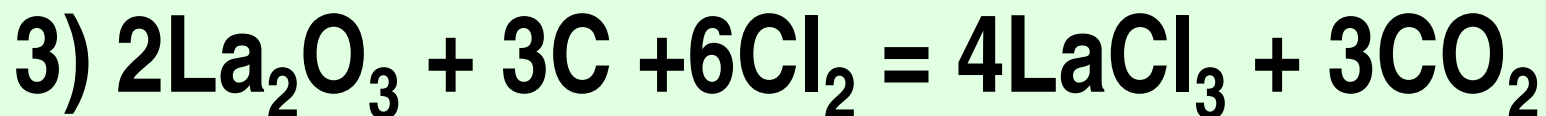
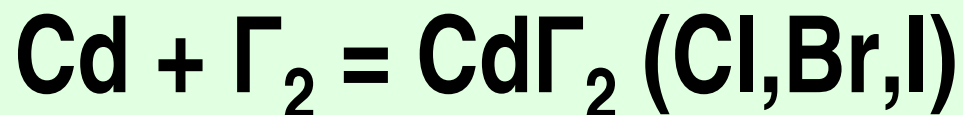
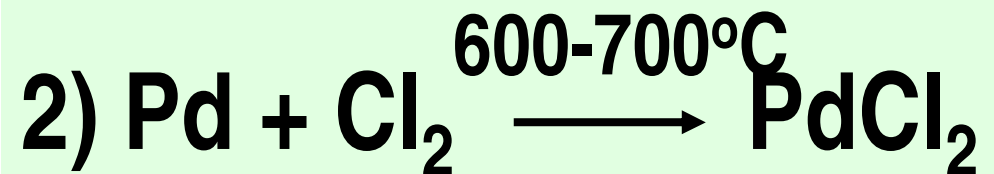
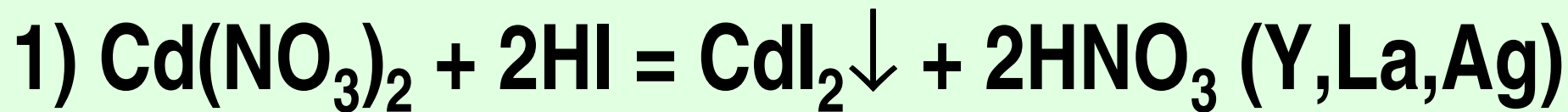
$\text{Mo(II)}, d^4$



Большинство таких соедин-й
нерастворимо в воде

Среди низших галогенидов есть ок-ли: AuCl_3 , AgF_2 , склонные к отщеплению галогенид-иона и переходу в более низкие с.о.

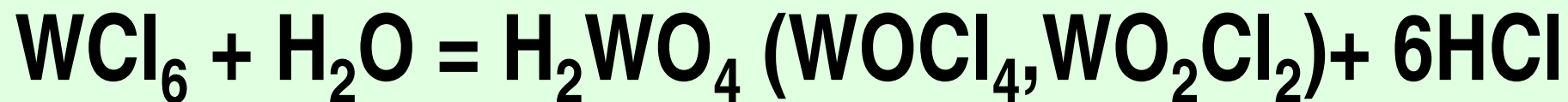
Получение низших галогенидов



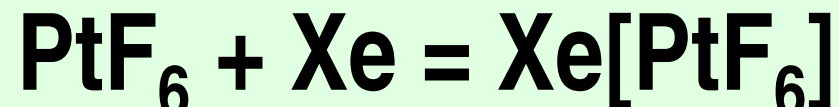
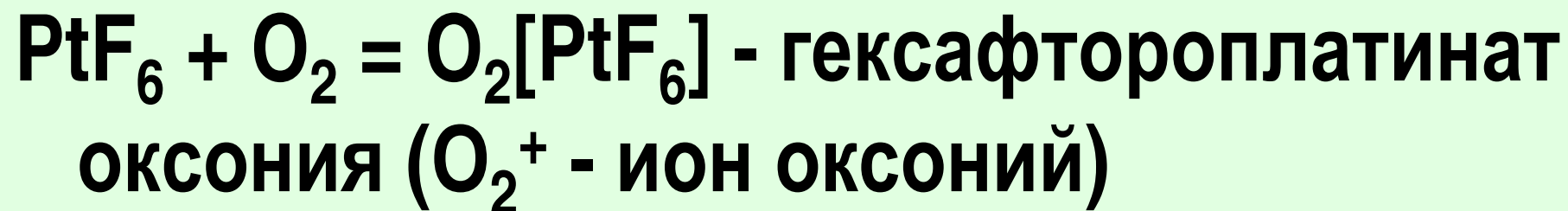
Высшие галогениды

- Все координационные места заняты атомами галогенов, а с.о. = К.ч.
- МГ₆ и МГ₇ - середина декад (Mo, W, Tc, Re, Pt-е металлы)
- Большинство высших галогенидов - фториды
- Молекулярные соедин-я (ков.св.), в твердом состоянии молекулярные кристаллы

- Почти все соедин-я окрашены
- Химически активны, гидролизуются



- Большинство проявляет ок-е св-ва, наиболее выражены у фторидов Pt-х металлов



Соединения в промежуточных с.о.

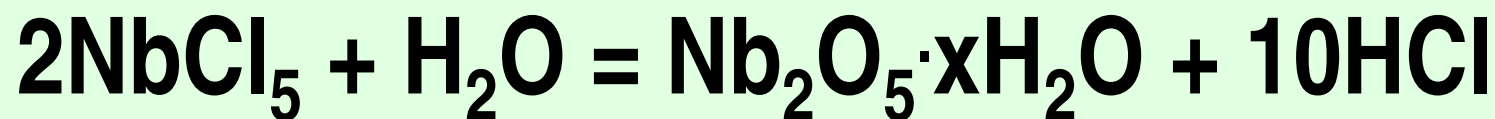
- $MГ_4$ и $MГ_5$ - многочисленны, образуют почти все переходные металлы 2 и 3 декад за исключением металлов подгрупп ШВ, IV и ШВ.
- Получают контролируемым терм.разложением или восстановлением высших галогенидов

- По структуре и физ. св-вам сильно отличаются:

ZrF_4 и HfF_4 - тугоплавкие, крист. решетки

- ReF_5 и MoF_5 - легкоплавкие, молекулярные крист. решетки

- Легко гидролизуются



- Пентагалогениды проявляют св-ва к-т Льюиса:

