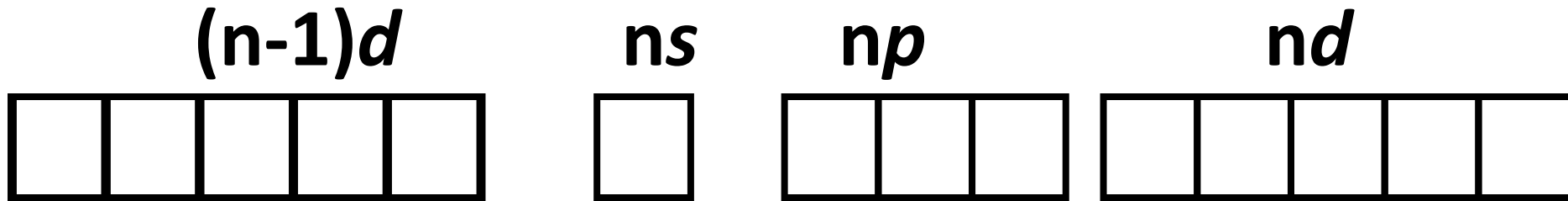


**Общие
закономерности
ХИМИИ
d-элементов
(переходных элементов)**

Электронное строение и св-ва d-элементов

- **d-эл-ты** имеют **9 валентных АО**, близких по энергии, + 5 nd ВАО («внешних»)
- Общая формула: $(n-1)d^{1\div 10}ns^2np^0nd^0$



4 период $3d^{1\div 10}4s^2$ - **Sc ÷ Zn** - 1 декада (ряд)

5 период $4d^{1\div 10}5s^2$ - **Y ÷ Cd** - 2 декада

6 период $4f^{1\div 14}5d^{1\div 10}6s^2$ - **La ÷ Hg** - 3 декада

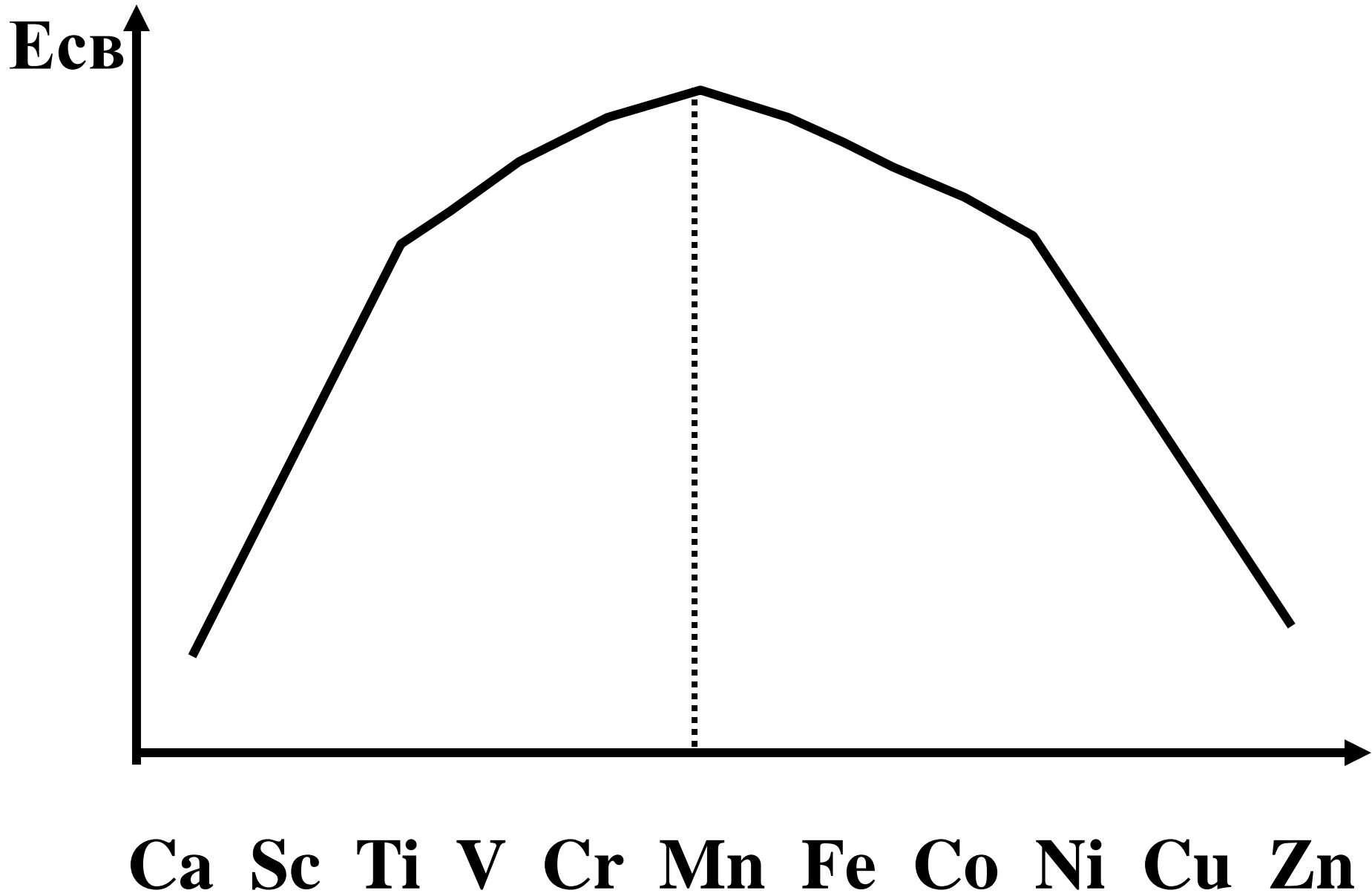
- **Наиболее устойчивые электронные конфигурации:**
- **наполовину заполненная d -орбиталь (Mn, Tc, Re)**
- **полностью заполненная d - орбиталь (Zn, Cd, Hg)**
- **Аномалия заполнения d -орбитали - проскок электрона с ns на $(n-1)d$ орбиталь: Cr, Mo, Cu, Ag, Au, Pd, Ru, Rh, Nb**

- Энергия ионизации плавно **увеличивается**, радиусы атомов – **уменьшаются** по периоду
- *Причина:* увеличение Z ,
заполнение одного d -подуровня
- **Сходство** элементов 5 и 6 периодов определяется очень **близкими радиусами**
Причина: **f -сжатие**, которое имеет место **для 6-го ряда**

Химическая связь в простых веществах –

металлическая с долей ковалентной – за счёт частично делокализованной ***d-d***-связи

- ***d-d***-связей тем **больше**, чем **больше** неспаренных эл-нов
- **больше *d-d***-связей – **прочнее** хим. связь в металле – **выше** $t^{\circ}_{пл}$, $t^{\circ}_{кип}$, **больше** плотность



Типы химической связи в соединениях *d*-элементов

- Ионный (в низких с.о. Э 1^{го} ряда , Ag₂O)
- Металлический и ковалентно-неполярный (**M - M**)
- Ковалентно-полярный (особенно в **ВЫСОКИХ** с.о., CrO₃ , Mn₂O₇)
- Донорно-акцепторный (в **комплексах**)
- Дативный (π - связывание в **комплексах**)

- d-элементы показывают переменную с.о. (исключение Sc, Y, La, Zn, Cd)
- Самые высокие с.о. – в середине декад, т.к. максимально число неспаренных электронов (с.о. = n!)
- Вниз по группе растет устойчивость соединений в высших с.о.
- Пример: FeO_4 - неизвестен, OsO_4 - устойчив ($\Delta G^\circ_f = -302$ кДж/моль)

с.о. *d*-элементов I декады

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	0	0	0	0	0	0	0		
			1	1		1	1	1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5					
			6	6	6				
				7					

с.о. *d*-элементов II декады

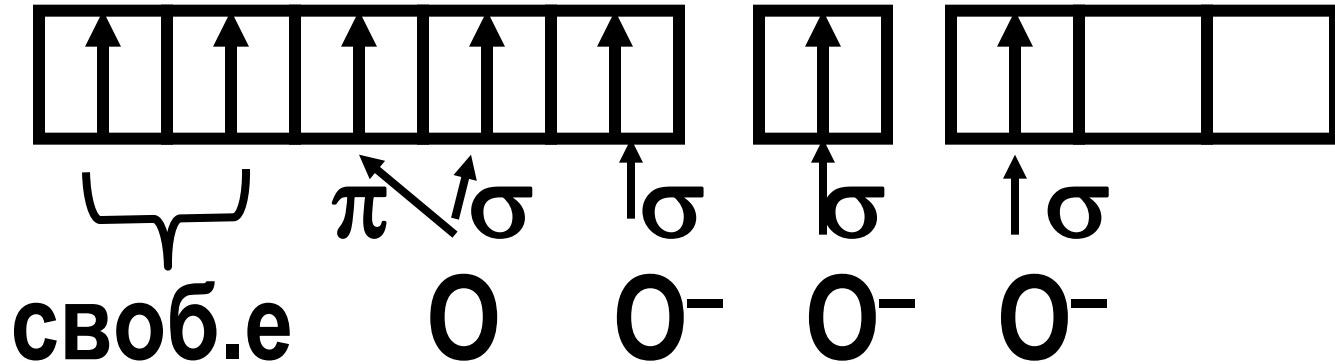
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
			0	0	0	0	0		
			1		1	1	1	1	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3		3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5			
			6	6	6	6			
				7	7				
					8				

с.о. *d*-элементов III декады

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
			0	0	0	0	0		
				1	1	1	1	1	1
	2	2	2	2	2	2	2		2
3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	4	4	4	4	4	4	4		
		5	5	5	5	5	5		
			6	6	6	6	6		
				7	7				
					8				

- d -элементы могут задействовать **не все валентные** электроны при образовании ХИМ. СВЯЗИ:

Пр: MnO_4^{3-}



- поэтому возможны **чётные** и **нечётные** с.о.
- Свободные e^- определяют **магнитные** св-ва соединений d -элементов

Стабилизация низких (+) с.о. по рядам

Sc^{2+} Ti^{2+} V^{2+} Cr^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+}

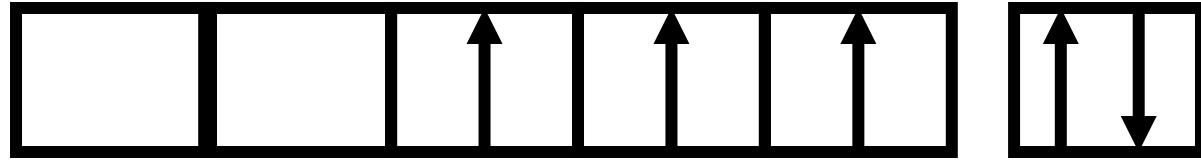
Восст-я способ-ть



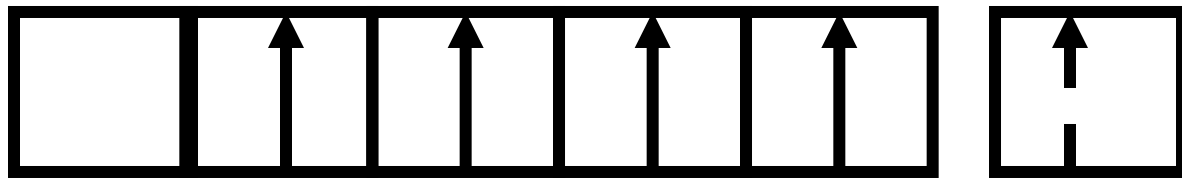
Устойчивость

- При ионизации $(n-1)d^x ns^2$ сначала отрывается ns -электрон, при этом образуется однозарядный ион с конфигурацией $(n-1)d^{x+1} ns^0$, а не $ns^1(n-1)d^x$.

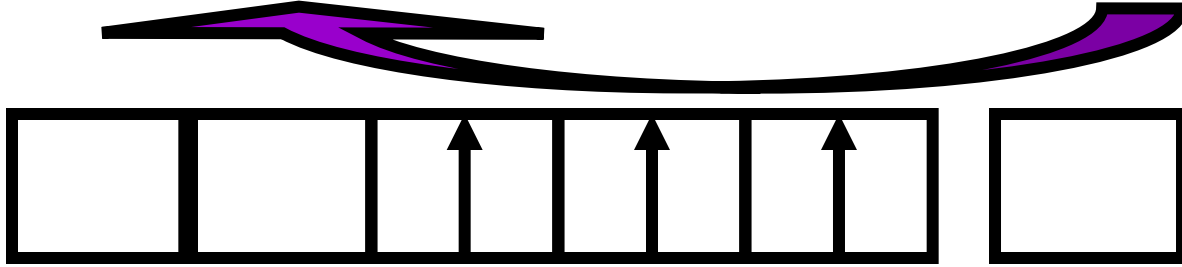
$V^0 3d^3 4s^2 4p^0$



$V^+ 3d^4 4s^0 4p^0$



$V^{2+} 3d^3 4s^0 4p^0$



- с.о. +2 - преобладают частицы **катионного** типа
- с.о. +3 и +4 - частицы **анионного и катионного** типа (FeCl_3 и NaFeO_2 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ и Na_2ZrO_3)
- с.о. +5, +6, +7, +8 - частицы **анионного** типа (K_2CrO_4 , NaVO_4 , Na_2FeO_4 ; элементы ведут себя, как неметаллы)

- В рядах проявляется горизонтальное сходство *d*-элементов

- Кислотно-основные св-ва усиливаются с увеличением с.о.



осн. слабо амф. амф. кисл. кисл.

Red-Ox свойства *d*-элементов

• Как металлы:

- 1) **активные восстановители**: Sc, Y, La (как Ca)
- 2) **ионы – активн. окис-ли**: в ряду напряжений правее водорода - Cu, Ag, Hg, Au, Pt-е металлы
- 3) **восстанов-ли средн. активности**: все остальные - Fe, Zn, Mn, Co, Ni и др.

Соединения:

В соединениях *d*-эл-ты проявляют окислительно-восстановительную **двойственность**;

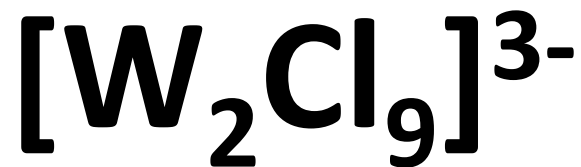
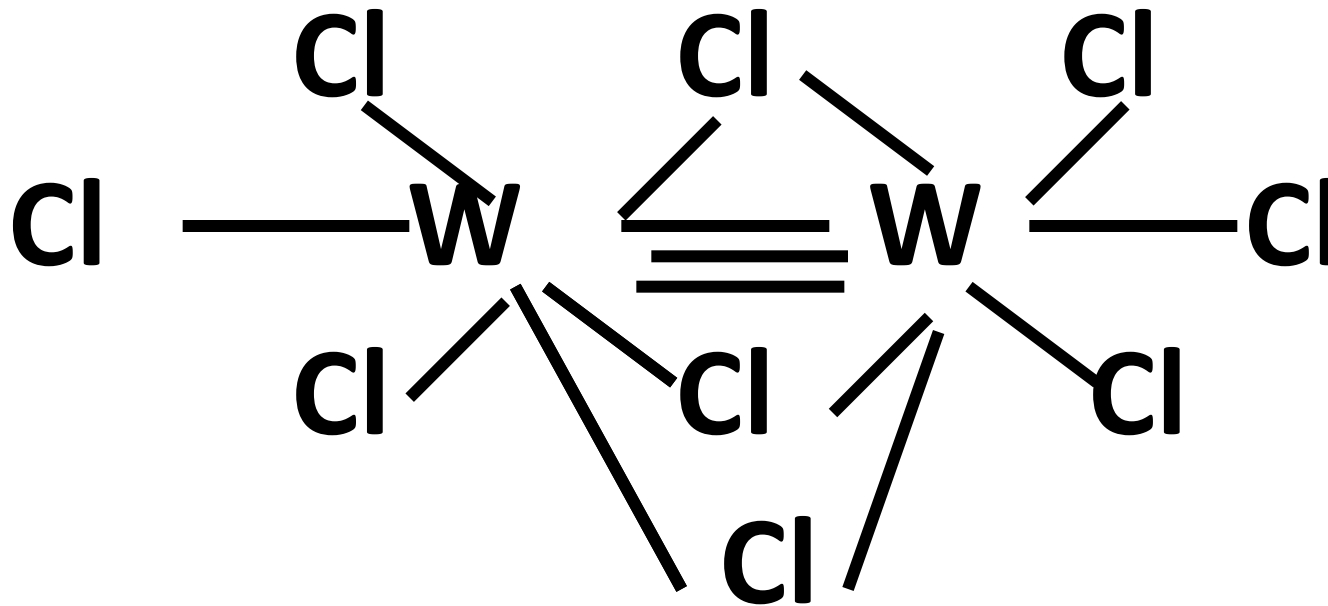
Mn^{+2} - **вос-ль**; Mn^{+7} – **ок.**; Mn^{+4} , Mn^{+6} – **ок.** или **в-ль**

Соединения переменного состава

- Чаще всего это бинарные соединения (оксиды, сульфиды, гидриды, галогениды и др.)
- Пр: $TiO_{0,6 \div 1,4}$; Cr_5O_{12} , V_3O_7
дробные с.о.
- **Причина:** не все связи М-М разорваны при образовании соединения

Кластерные соединения

- Наличие связей М - М и мостиковых Х - Х



Комплексные соединения

- *d*-элементы - хорошие комплексообразователи (ц. а.)
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{OH})_2$
- основания
- $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}[\text{AuF}_4]$ - кислоты
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - соли
- $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ –
молекулярные (карбонилы)

Получение простых веществ

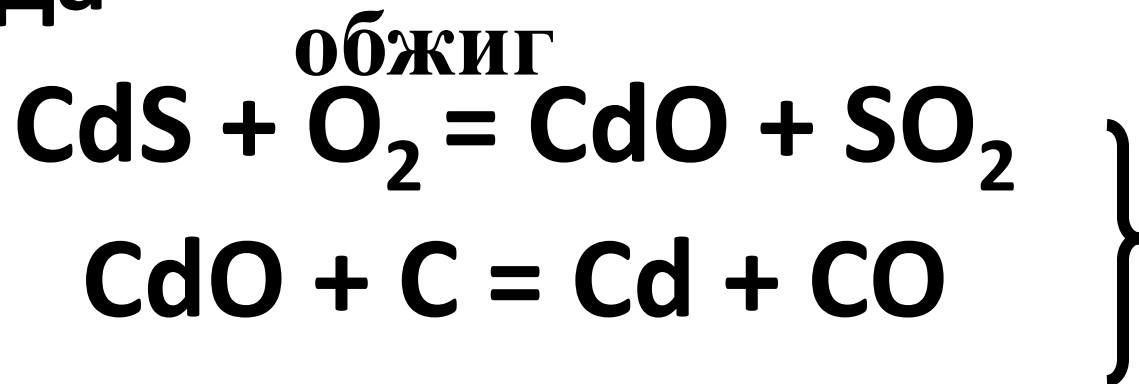
Типы руд

- Самородные: Ag, Au, Cu, Hg, Pt- мет.
- Оксидные: Fe_2O_3 , TiO_2
- Сульфидные: ZnS , FeS_2 , CoS , CoAsS_2
- Карбонатные: MnCO_3 , FeCO_3
- Силикатные: ZrSiO_4 , $\text{Sc(Y)Si}_2\text{O}_7$

Типы операций

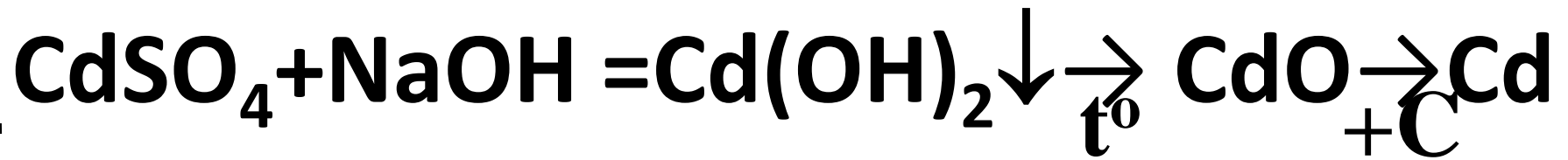
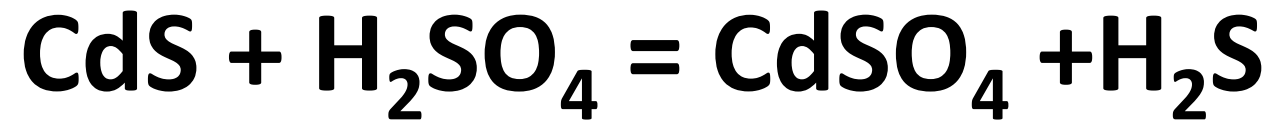
- Обогащение (физ., хим.)
- Вскрытие (перевод в раствор)
- Выделение (разделение)
- Очистка (физ., физ-хим., хим.)
- Перевод в восстанавливаемую форму
- Восстановление
- Рафинирование

- **Пирометаллургия** - высоко t° -ный нагрев без использования р-ров
- CdS - руда



Процесс не трудоемок, но металл **загрязнён** примесями других металлов и неметаллов

- **Гидрометаллургия** - (р-ры)

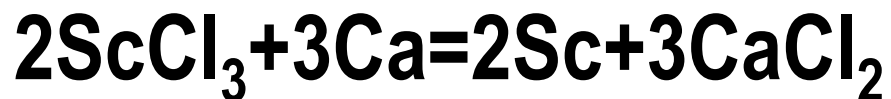


{ Процесс более **трудоемок**, но металл чище.

- **Меньше загрязнение** окр. среды.

Восстановление

- Углем (Fe, Co, Ni, Cd ... малоактивные, дешёвые)
- Водородом (Mo, W, Co, Ni, ... более актив. и дорогие)
- Металлотермия (Sc, Y, La, Cr, Ti ... активные)



Электролиз

- Раствора (Cu, Zn - малоактивные)
 - Расплава (Sc, Y, La, ... активные)
- (Выбор метода зависит от ΔG р-ции и экономического обоснования)

Схема переработки руд



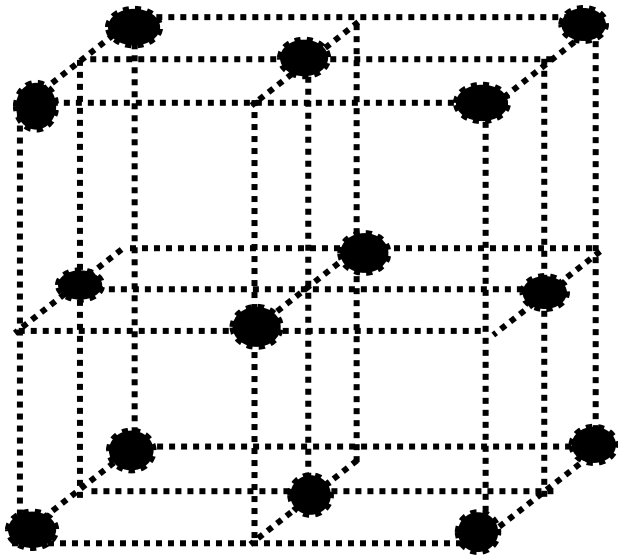
1-я декада *d*-элементов

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

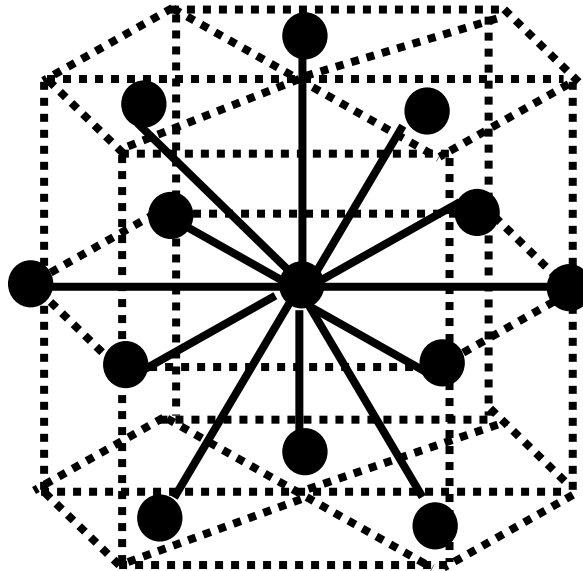
Простые вещества

- Все - металлы, серебристо-белого цвета, кроме Си (красная)
- Наиболее тепло- и электропроводны - Си, Ag, Au, Al

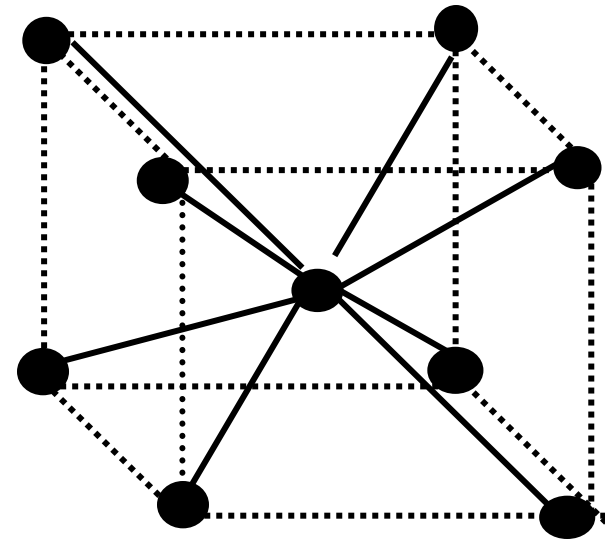
- **3 типа решеток**



(1)



(2)

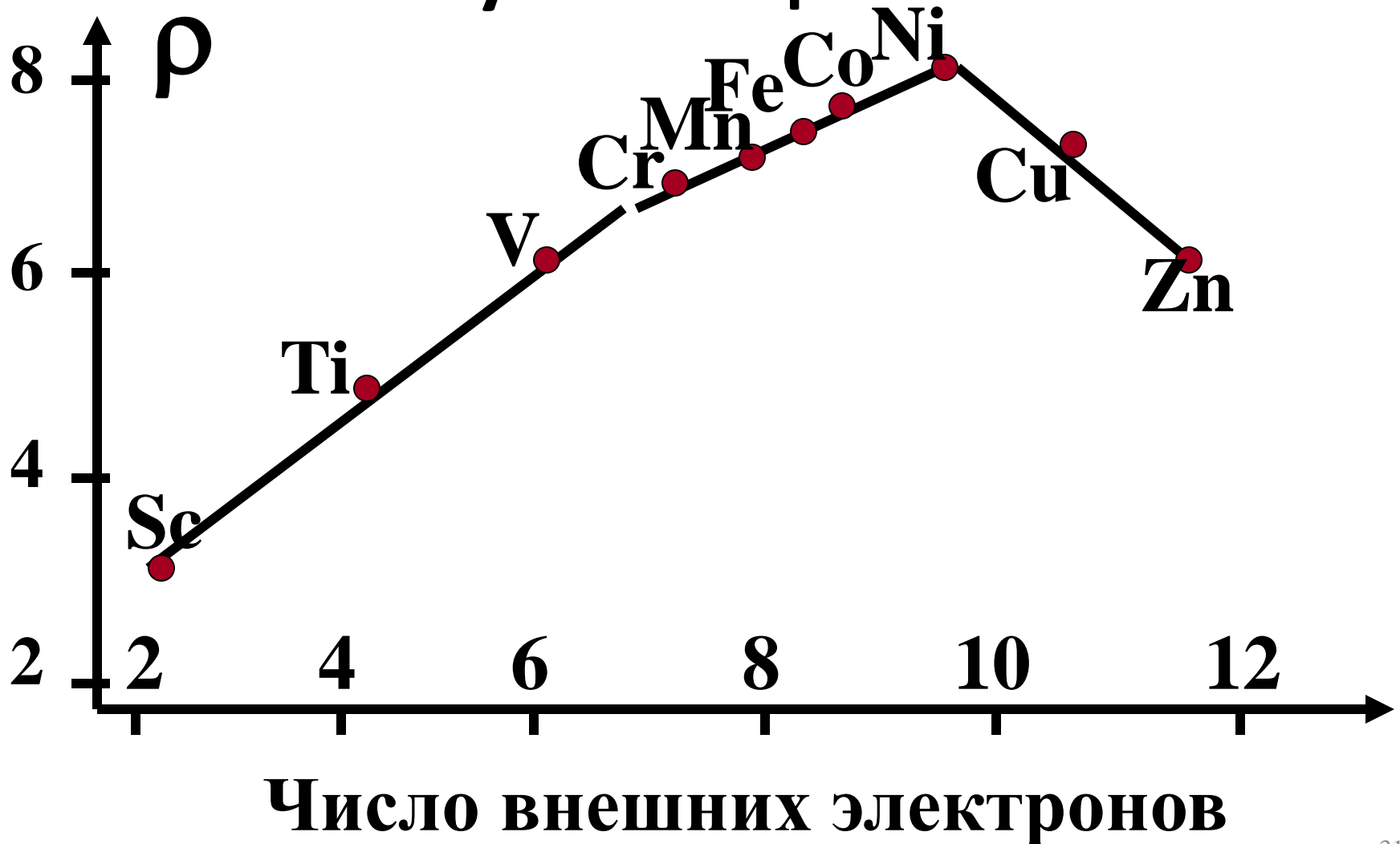


(3)

- 1) кубическая гранецентрированная**
- 2) гексагональная**
- 3) кубическая объемно-центрированная**

- **Тип решетки определяет ковкость и пластичность металла:**
- **1-й тип реш. придает пластичность и ковкость γ -Fe, Co, Ni, Cu**
- **2-й и 3-й тип реш. придает хрупкость Ti, V, Cr, α -Fe, Zn**

- **Металлы 1-й декады имеют довольно высокие плотности, т.кип. и т.пл., энтальпии сублимации**



- **Fe, Co, Ni** - ферромагнитны при комн. t° , при нагревании теряют эту способность (t Кюри)
- **Sc, Mn, Fe** - наиболее активны при комн. t° и легко корродируют, в мелко раздробленном состоянии пирофорны

На воздухе: $4\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ (при комн. t°)

- Электродный потенциал для всех металлов (**кроме Cu**), отрицателен → *восстановители*
- Cu - растворяется только в кислотах – сильных окислителях, остальные растворяются во всех кислотах
- **Пассивация кислотами:**
 - Cr и Co - HNO_3 конц.
 - Fe - HNO_3 конц. и H_2SO_4 конц.

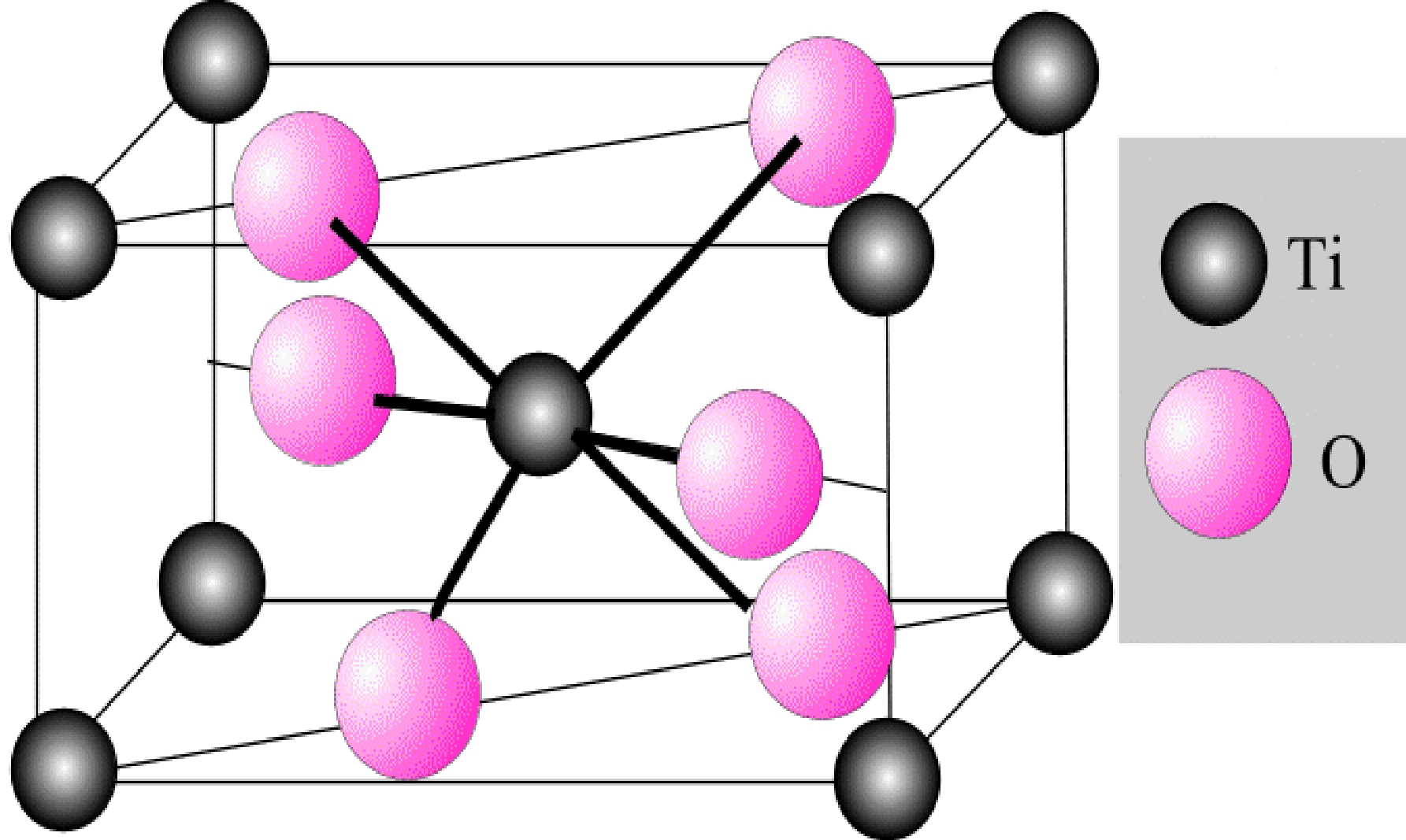
- При комн t° - довольно устойчивы к действию O_2 и др. окислителей
- При повышении t° - реакционная способность резко возрастает
- Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sc - растворяют водород, образуя гидриды (ScH_3 , CuH , ZnH_2) и тв. растворы (Ni, Fe, Ti)
- в расплавленном состоянии неограниченно растворяются друг в друге, образуя сплавы

Оксиды

Особенность: склонность к образованию оксидов **переменного** состава. Особенно характерно для Ti ($\text{TiO}_{0,88}$ до $\text{TiO}_{1,20}$) и Fe ($\text{FeO}_{1,04}$ до $\text{FeO}_{1,12}$)

Причины:

- **дефекты** в крист. решетках
- атомы одного типа – **в разных с.о.**
- неполный разрыв связей **Me-Me**

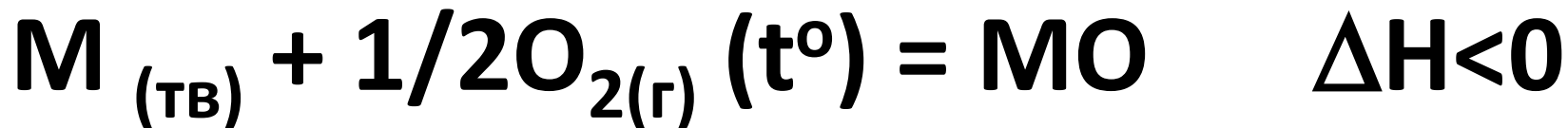


**Кристаллическая структура TiO₂,
типа рутил**

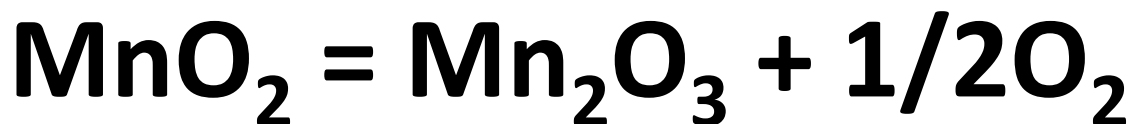
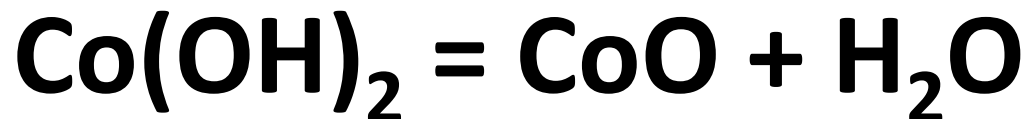
Оксиды

Получение

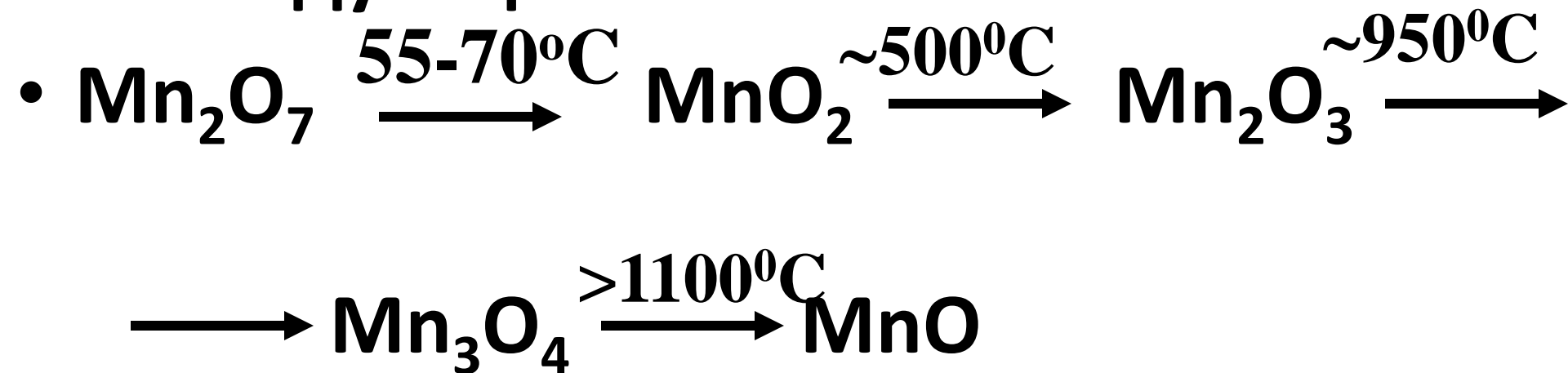
1) Прямым синтезом (Cr, Cu, Zn ...)



2) Реакции разложения

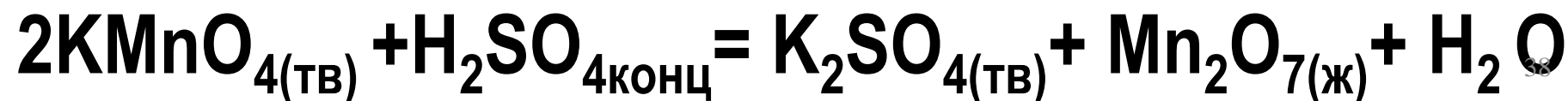


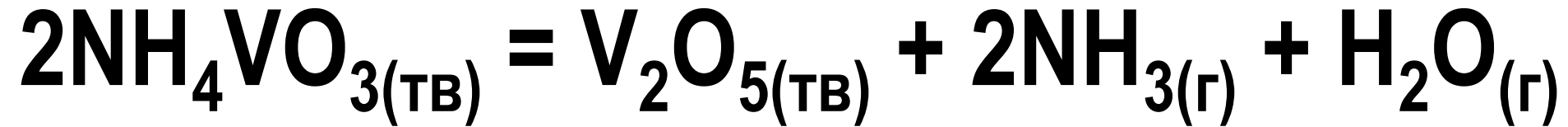
3) При контролируемом нагреве из высших оксидов можно получать все последующие



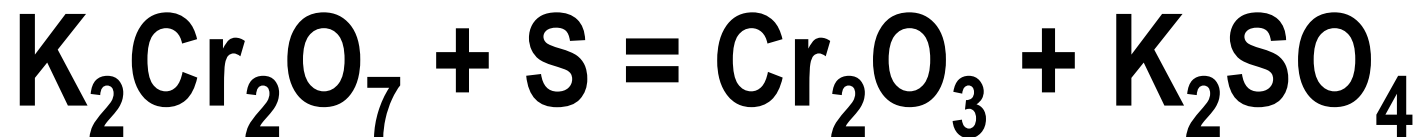
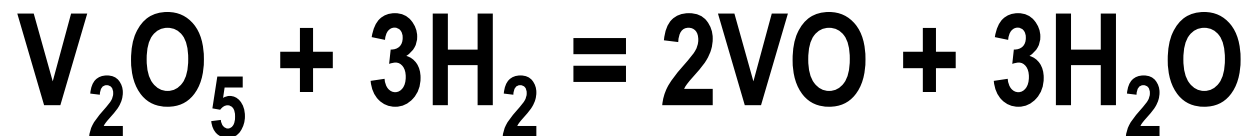
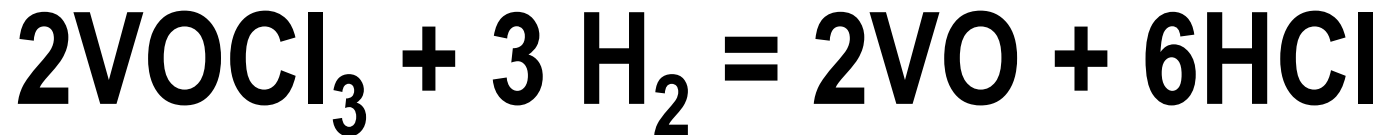
(Mn_2O_7 - жидкость зеленого цвета, очень сильный окислитель, взрывоопасен)

4) Обменные и разлож. без измен.с.о.



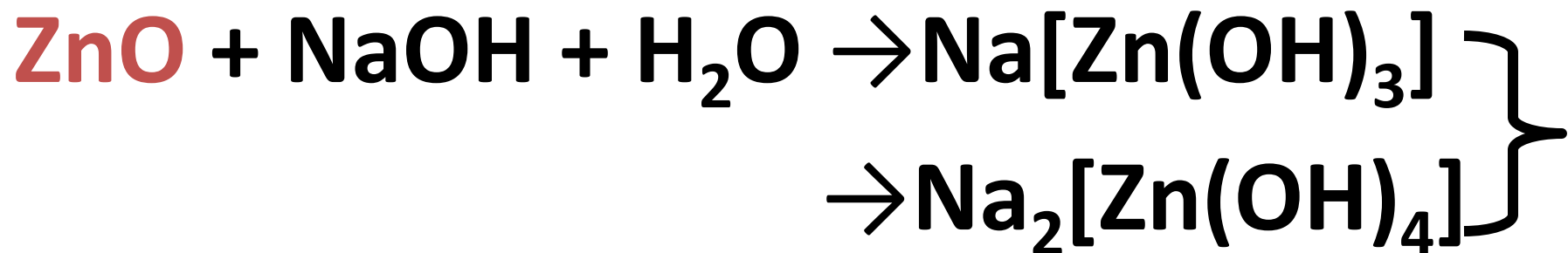
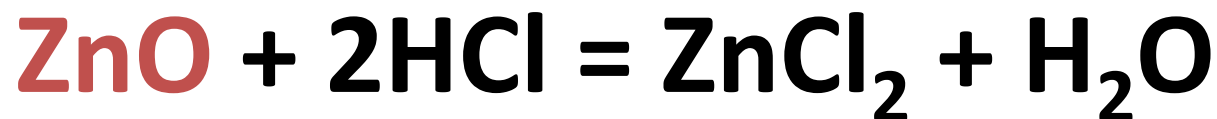


5) OBP



Кислотно-основные свойства

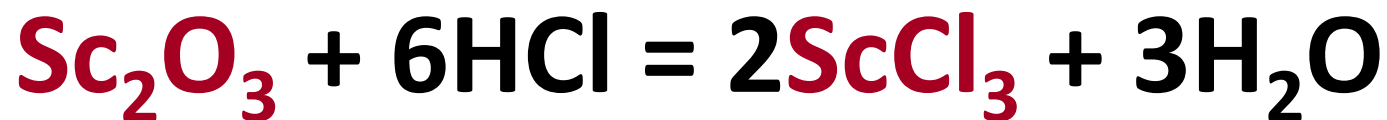
- **MO** - основные св-ва, растворяясь в к-тах образуют аквакатионы $[M(H_2O)_4]^{2+}$
- **VO** + 2HCl = VCl₂ + H₂O ($[V(H_2O)_4]Cl_2$)
- **ZnO** – амфотерные свойства



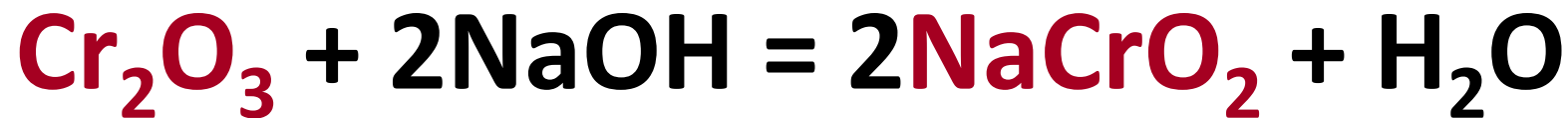
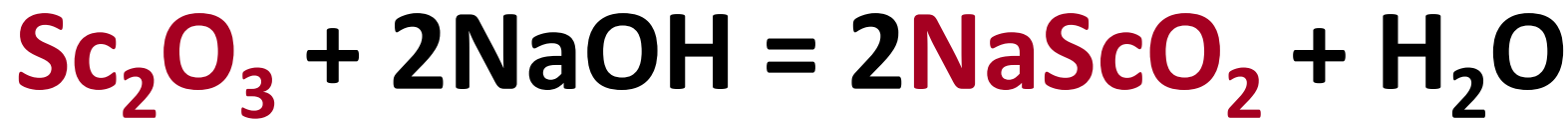
M_2O_3 - больше основных свойств,
меньше - кислотных

Sc_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 - амфот. свойства

В растворе:



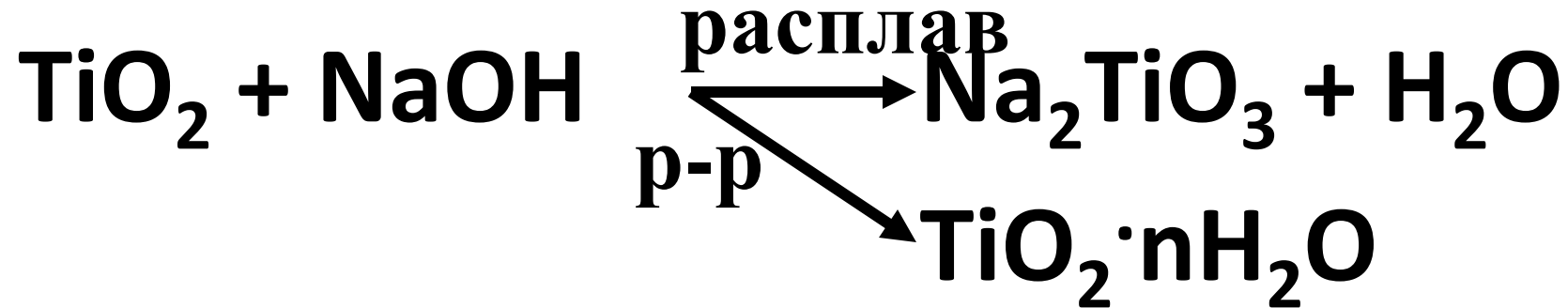
Сплавление:



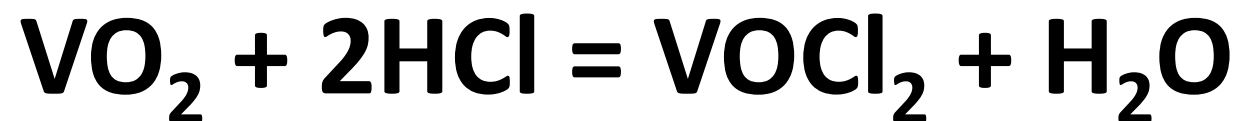
MeO₂ - основные св-ва почти не проявляются (преобладание кисл.)



сульфат титанила



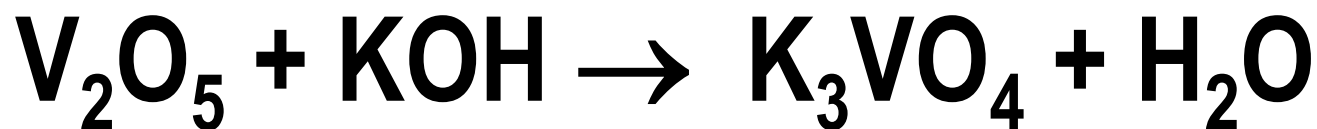
- VO_2 , MnO_2 - слабо амфотерны



тетраванадат калия

Высшие оксиды V, Cr, Mn

- V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 - типичные **кислотные оксиды**, раств-ся в воде



орто- пиро- три-

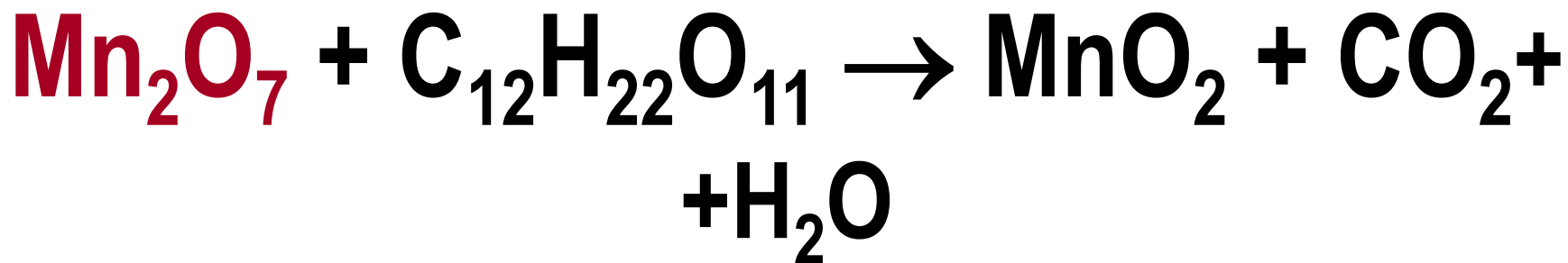
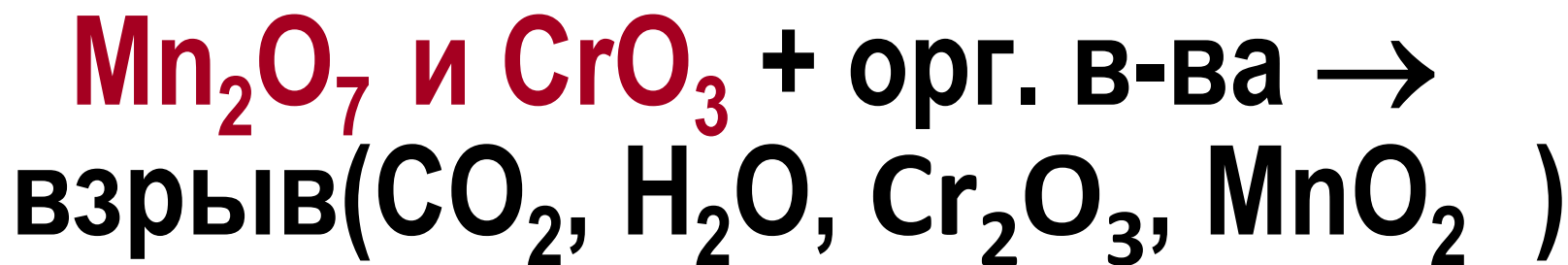


Окислительно-восстановительные св-ва оксидов

Сильные восстановители: TiO , VO , CrO

- $\text{Э}_2\text{O}_3$ м.б. окислителями и восстанов-ми
- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 =$
 $= 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3 \text{FeO}$ (или Fe_3O_4)

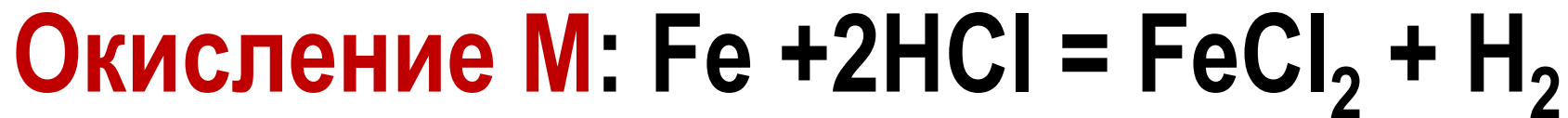
Сильные окислители: V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7
(высшие с.о.)

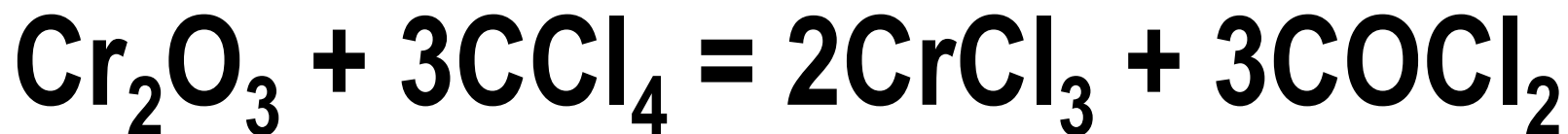
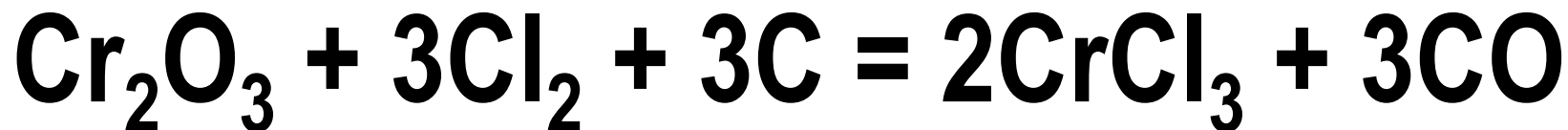
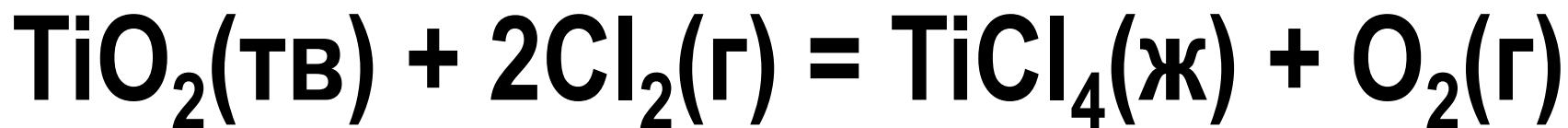


Галогениды (MeG_n)

	MeF_n	MeCl_n	MeBr_n	MeI_n
Sc	3	3	3	3
Ti	3,4	2,3,4	2,4	2,4
V	2,3,4,5	2,3,4	2,3,4	2
Cr	2,3,4,5,(6)	2,3,4	2,3,4	2,3
Mn	2,3,4	2	2	2
Fe	2,3	2,3	2,3	2
Co	2,3	2,3	2	2
Ni	2	2	2	2
Cu	2	1,2	1,2	1
Zn	2	2	2	2

Получение галогенидов





Многие галогениды получают в безводной среде, т.к. в воде они гидролизуются

Свойства галогенидов

Низшие галогениды:

- ионные или со связями М-М соединения – тугоплавкие, нелетучие, слабо гидролизуются, имеют восстановит-е св-ва (ScF_3 , CrI_2)

- **Высшие галогениды**
- **ковалентные соедин-**
- **легкоплавкие, молекулярные крист. решетки или жидкости**
- **летучи**
- **проявляют окислительные св-ва**
- **энергично гидролизуются (галогенангидриды)**

- При нагревании высшие галогениды последовательно отщепляют галоген, превращаясь в низшие и окончательно в металл (использ-т для очистки металлов)
- Часто процессы разложения идут с диспропорционированием
- $\text{TiCl}_3 (t^\circ\text{C}) = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$

Химия водных растворов 1-й декады *d*-элементов

Sc

В водном р-ре $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

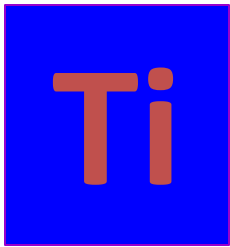
при $\text{pH} > 7$ существует $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$, при
выс. конц. Γ^- - $[\text{Sc}\Gamma_6]^{3-}$

При разбавлении:



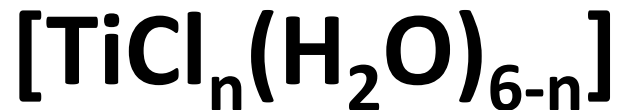
$\text{Sc}(\text{OH})_3$ - не существует

$\phi^0(\text{Sc}^{3+}/\text{Sc}) = -2,08 \text{ В}$, т.е. Sc^{3+} вос-ть до
 Sc в H_2O невозможно, т.к. прежде H_2O
вос-ся до H_2 (- 0,42 В)

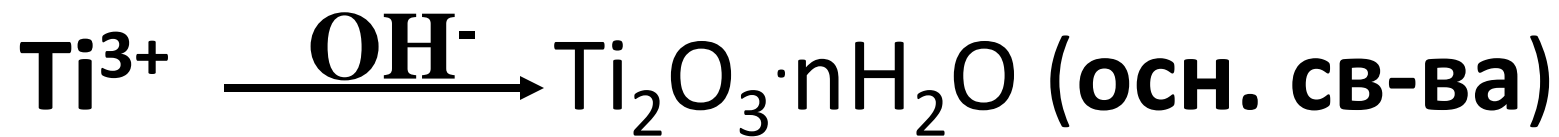


Ti²⁺ не устойчив, окис-ся до Ti³⁺

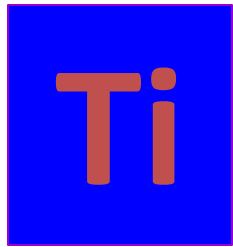
при pH < 7 существует [TiCl₆]³⁻, м.б.



Ti³⁺ склонен к гидролизу



Ti³⁺ - мягкий восстановитель, окис-ся кислородом воздуха до Ti(OH)₄ (хранят в герметично закрытой посуде)



Ti^{4+} - в водном р-ре TiO^{2+} и $[Ti(H_2O)_6]^{4+}$

в разб. $HClO_4$ суц-т $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Ti(OH)_3(H_2O)_3]^+$

$[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot nH_2O + H^+$

$TiO_2 \cdot nH_2O + H^+$ (конц.) $\rightarrow H_4TiO_4$ титановая к-та

Соли: $TiO_2 + H_2SO_4 = TiOSO_4$ - **сульфат титанила**

$CaTiO_3$ - **титанат кальция (сплав-е оксидов)**

Ti^{4+} не обладает окислительными св-ми
ни в кислой, ни в щелочной среде

- **V**
- В воде существует в составе ионов:
- **Кислая среда** – V^{2+} , V^{3+} , VO^{2+} , VO_2^+
- **Щелочная** – VO_3^- , VO_4^{3-} , $V_4O_9^{2-}$, ... $V_{10}O_{28}^{6-}$
- **Пероксосоединения, комплексы:** $[VF_7]^{2-}$, $[VOF_4]^{2-}$, $KH_2[VO_2(O_2)_2]$, $M_3[V(O_2)_4]$, $[V(CO)_6]^0$, $[V(CN)_6]^{4-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$
- **+2 и +3 сильные восст.-ли**
- **Пероксиды окрашены – используют в химическом анализе**

- Cr
- В воде существует в составе ионов:
- **Кислая среда** – Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$,
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$..., CrO_2^{2+}
- **Щелочная** – CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$,
- **Пероксосоединения и комплексы:**
- CrO_5 , $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ – окрашены
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_m]^z$ ($z = 3 - m$)
- Cr^{2+} - **ВОССТ-ЛЬ**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - **ОКИСЛ-ЛЬ**

- **Mn**
- В воде существует в составе ионов:
- **Кислая среда** – Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^- ,
Щелочная – MnO_4^{2-} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - осн.
средней силы, образует $\text{Mn}(\text{OH})_6^{4-}$
- **Комплексы**: $\text{Mn}\Gamma_6^{2-}$ и $\text{Mn}\Gamma_5^{2-}$,
 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^0$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Mn^{2+} - восстановитель,
- Mn^{3+} , MnO_4^- , MnO_4^{2-} - окислители

- **Fe, Co, Ni**
- В воде существует в составе ионов:
- **Кислая среда** – M^{2+} , M^{3+} ,
- **Щелочная** – $M(OH)_2$, $M(OH)_3$, $MOOH$,
 $M(OH)_4^{2-}$, $M(OH)_4^-$, MO_2^{2-}
- **Комплексы:** $M(CN)_6^{3-}$, $M(CN)_6^{4-}$,
 $M(NH_3)_6^{n+}$, $CoCl_4^{2-}$, $Co(NO_2)_6^{3-}$...
- $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$

- **Cu**
- В воде существует в составе ионов:
- **Кислая среда** – Cu^{2+} , Cu^+ ;
- **Щелочная** – Гидроксиды: CuOH – сильное, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – слабое
- **Комплексы**: Cu^+ - $\text{M}^I[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^+$, $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$ **К.Ч.=2(3)**
- Cu^{2+} - $[\text{CuI}_4]^{2-}$, $[\text{CuI}_3]^-$; в воде неуст. CuI_2 и $\text{Cu}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{CuI}$ и CuCN
- Cu^{3+} - $[\text{CuF}_4]^-$, $[\text{CuF}_6]^{3-}$, смешанные оксиды – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (тв. вещество, высокотемпературный сверхпроводник (**ВТСП, YBCO**))
- Все – **сильные окислители**

• Zn

В воде существует в составе ионов:

Кислая среда $-\text{Zn}^{2+}$,

Щелочная $-\text{ZnO}_2^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

Комплексы: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\Gamma)_4]^{2-}$

Амфотерность,

очень слабые окислительные св-ва