Лёвкин А.Н.

<u>Некоторые *d*-элементы</u>











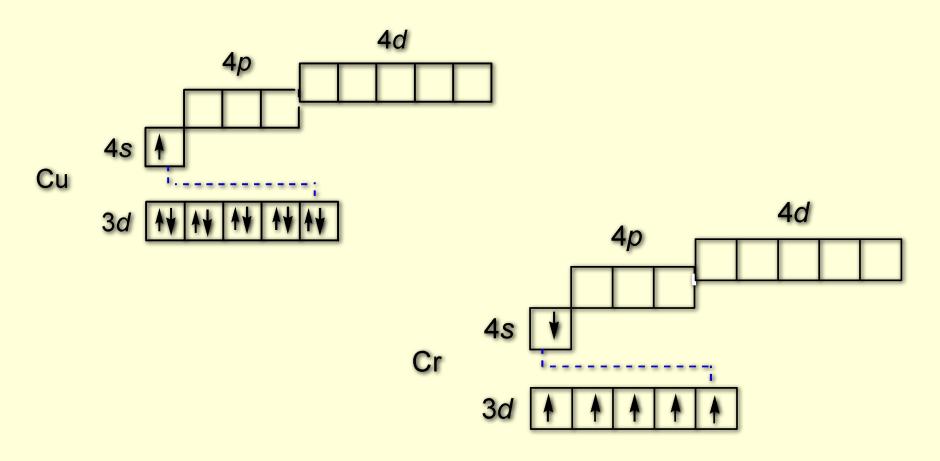




IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
н																	He
Li	Be											В	С	N	0	F	Ne
Na	Mg		Al Si P S											CI	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	ı	Xe
Cs	Ва	La	Hf	Та	w	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	ті	Pb	Bi	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Провал электронов

Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au



d-Элементы

Sc 3d ¹ 4s ²	Ti 3d ² 4s ²	V 3d ³ 4s ²	Cr 3d ⁵ 4s ¹	Mn 3d ⁵ 4s ²	Fe 3d 6 4s 2	Co 3d ⁷ 4s ²	Ni 3d ⁸ 4s ²	Cu 3d 10 4s 1	Zn 3d 10 4s 2
Y 4d ¹ 5s ²	Zr 4d ² 5s ²	Nb 4d ⁴ 5s ¹	Mo 4d ⁵ 5s ¹	Tc 4d ⁵ 5s ²	Ru 4d ⁷ 5s ¹	Rh 4d 8 5s 1	Pd 4d 10 5s 0	Ag 4d 10 5s 1	Cd 4d 10 5s 2
La 5d 1 6s 2	Hf 5d ² 6s ²	Ta 5d ³ 6s ²	W 5d ⁴ 6s ²	Re 5d 5 6s 2	Os 5d ⁶ 6s ²	Ir 5d ⁷ 6s ²	Pt 5d 9 6s 1	Au 5d 10 6s 1	Hg 5d 10 6s 2
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	

Распространение в природе

Элемент	Содержание в земной коре, %	Минералы
Cr	0,01	Xромит Fe(CrO ₂) ₂
Mn	0,095	Пиролюзит MnO_2 Родохрозит $MnCO_3$
Fe	4,1	Магнитный железняк Fe_3O_4 Бурый железняк Fe_2O_3 nH_2O
Cu	0,005	Халькопирит $CuFeS_2$ Халькозин Cu_2S Куприт Cu_2O Малахит $(CuOH)_2CO_3$
Zn	0,0075	Сфалерит ZnS
Ag	0,000007	Аргентит Ag ₂ S
Hg	0,000005	Киноварь HgS

Минералы



Лимонит $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$



Магнетит Fe_3O_4



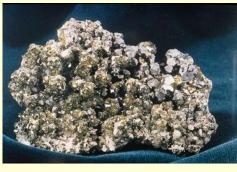
Гематит Fe_2O_3



Пирит FeS₂



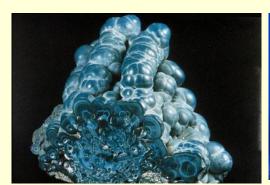
Смитсонит ZnCO₃



Сфалерит ZnS



Минералы





Малахит $(CuOH)_2CO_3$



Хромит $(Fe, Cr_2)O_4$





Крокоит PbCrO₄

Минералы



Киноварь HgS



Пиролюзит MnO_2



Серебро Ag

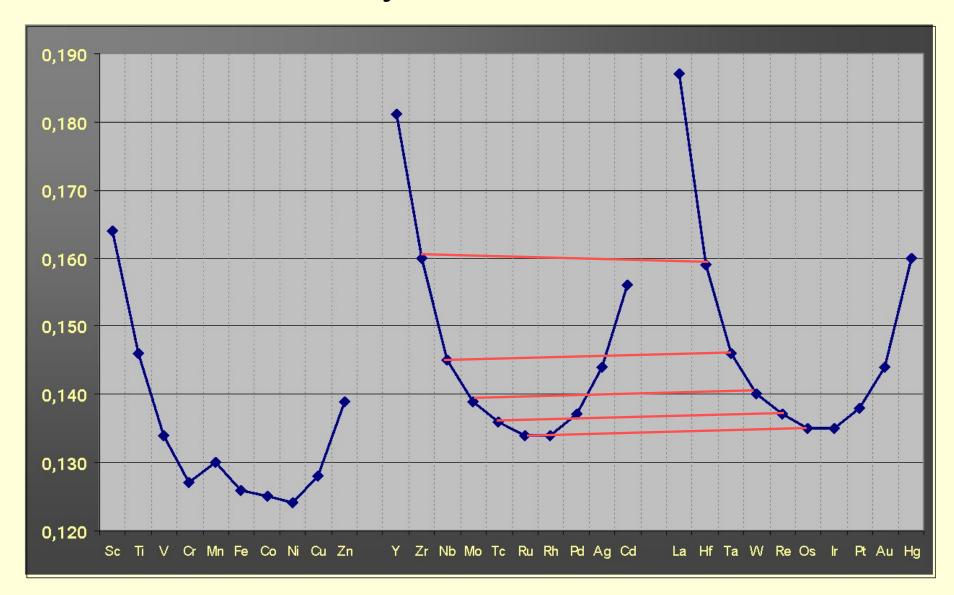
Параметры *d*-элементов

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	ЭО по Полингу	Электронная конфигурация валентного слоя атомов
Cr	0,127	652,7	1,66	$3d^54s^1$
Mn	0,130	717,4	1,55	$3d^54s^2$
Fe	0,126	759,3	1,83	$3d^{6}4s^{2}$
Cu	0,128	754,4	1,90	$3d^{10}4s^1$
Zn	0,139	906,4	1,65	$3d^{10}4s^2$
Ag	0,144	731,0	1,93	$4d^{10}5s^1$

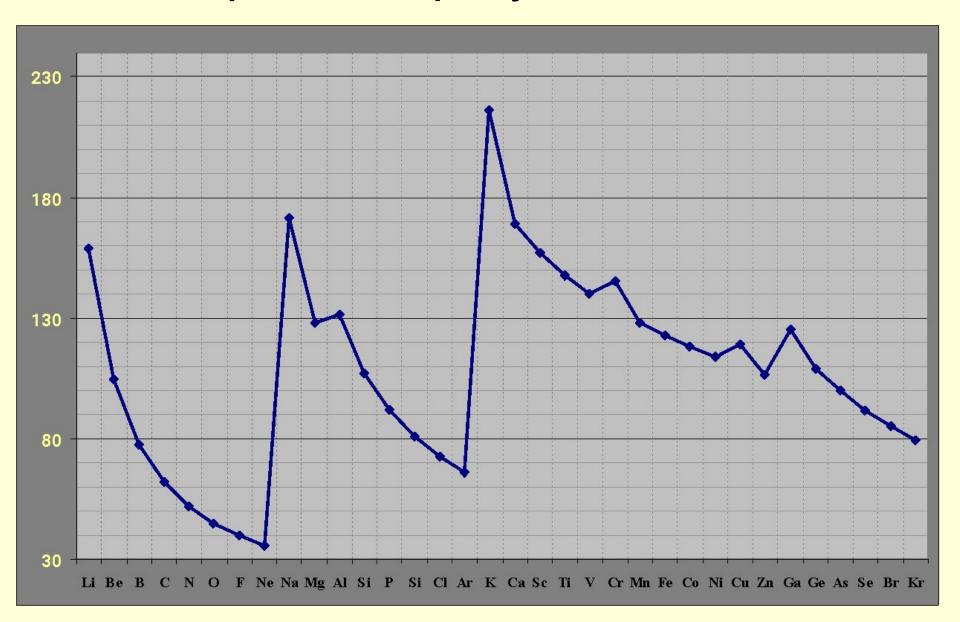
Радиусы атомов



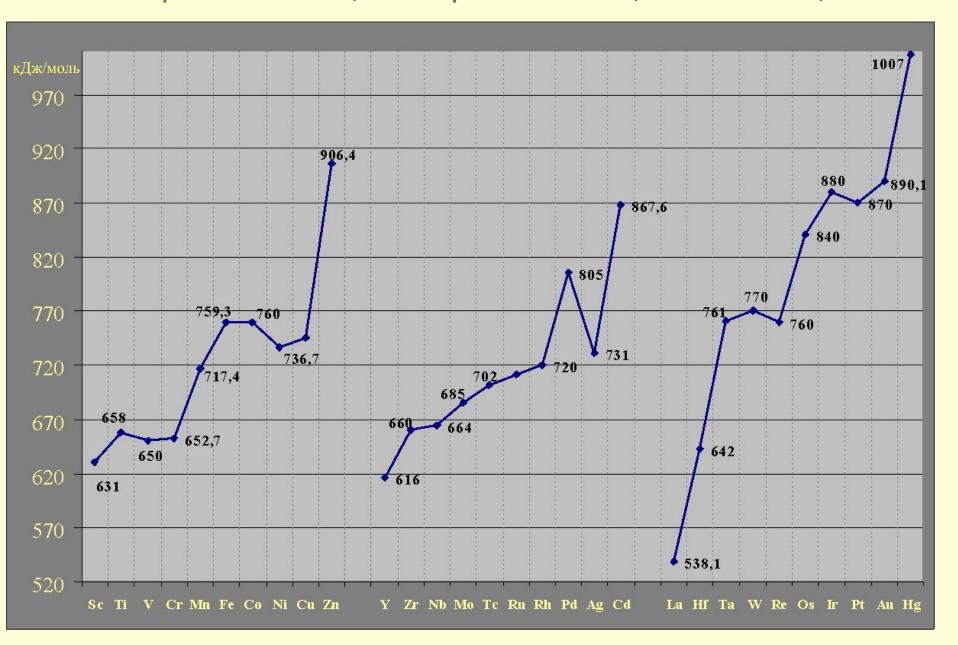
Радиусы атомов, нм



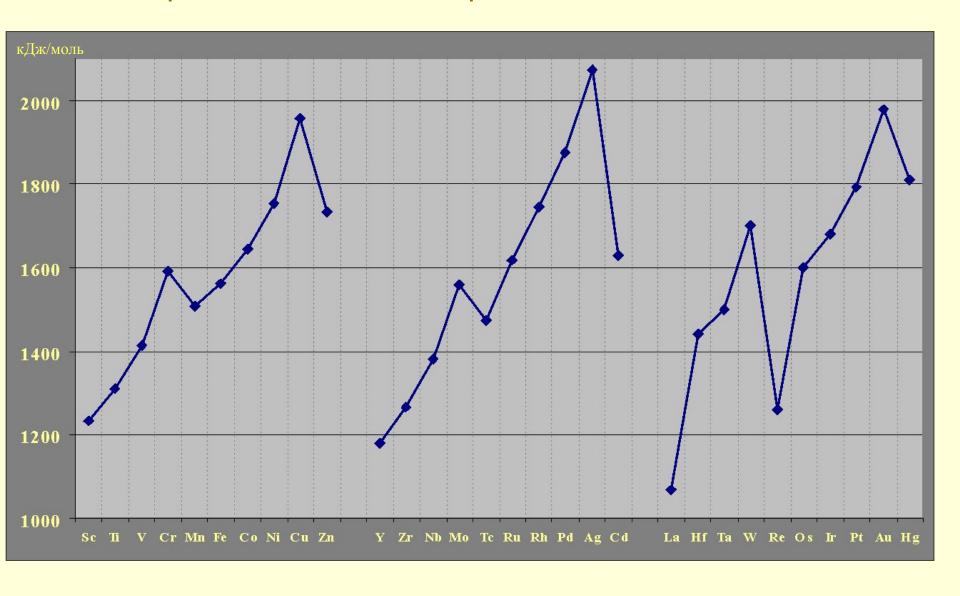
Орбитальные радиусы атомов, пм



Энергия ионизации. Первый потенциал ионизации



Энергия ионизации. Второй потенциал ионизации

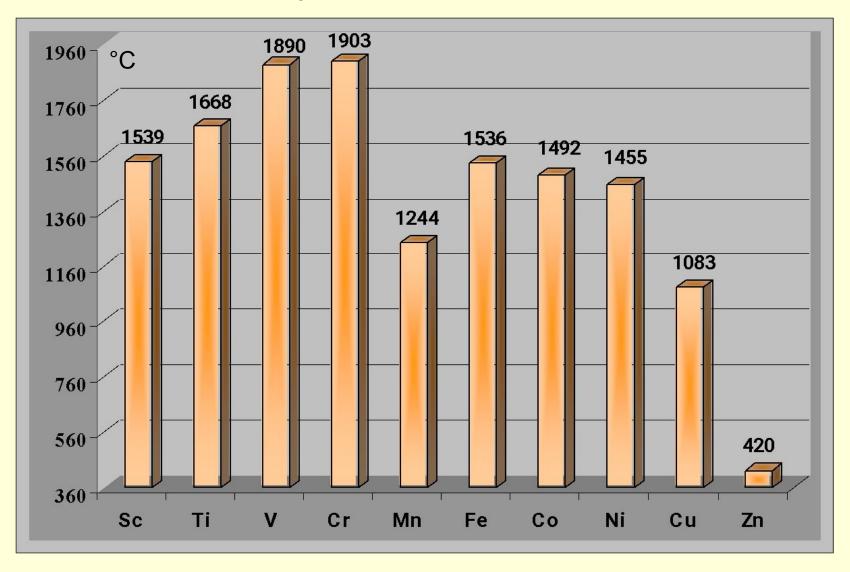


	Cu	Zn
Энергия атомизации, кДж/моль	339, 0	130,5
Энергия ионизации, Ме → Ме ²⁺ кДж/моль	1351	1315
Энергия гидратации иона Me ²⁺ , кДж/моль	2129,6	2075,3

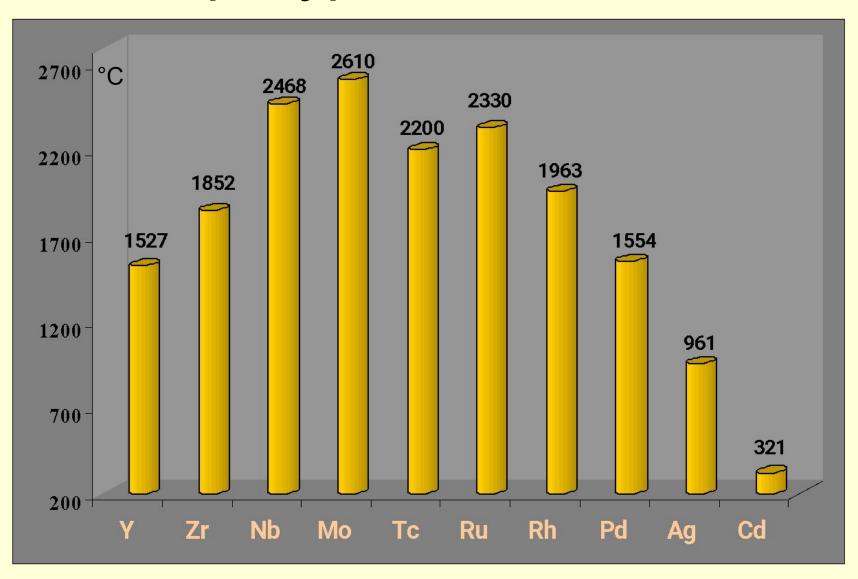
Некоторые физические и химические меди, серебра, хрома и марганца

Металл	Тип кристаллической решетки	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см ³	Стандартный электродный потенциал, М/М ²⁺ , В
Cr		1890	2680	7,19	- 0,85
Mn	Сложная	1245	2080	7,4	- 1,179
Cu		1084	2540	8,9	0,34
Ag		962	2170	10,5	0,799 (Ag/Ag ⁺)
Zn		419,6	907	7,13	-0,76

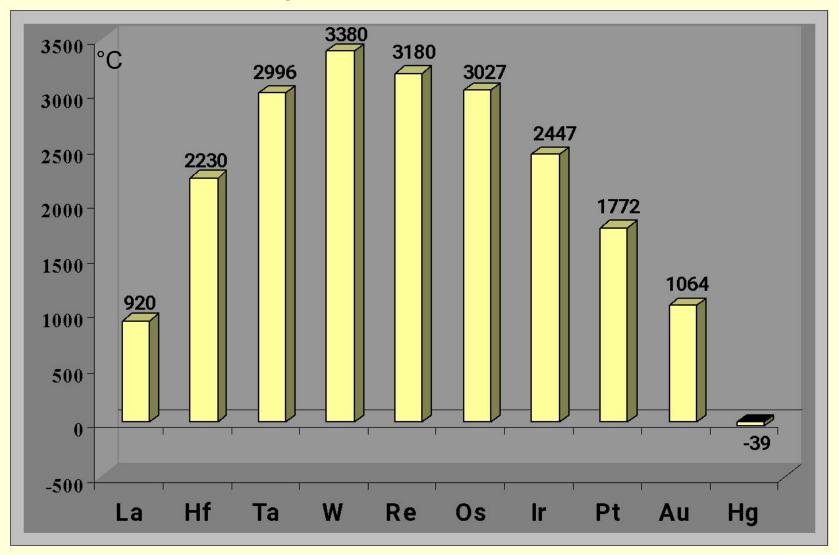
Температуры плавления 3*d*



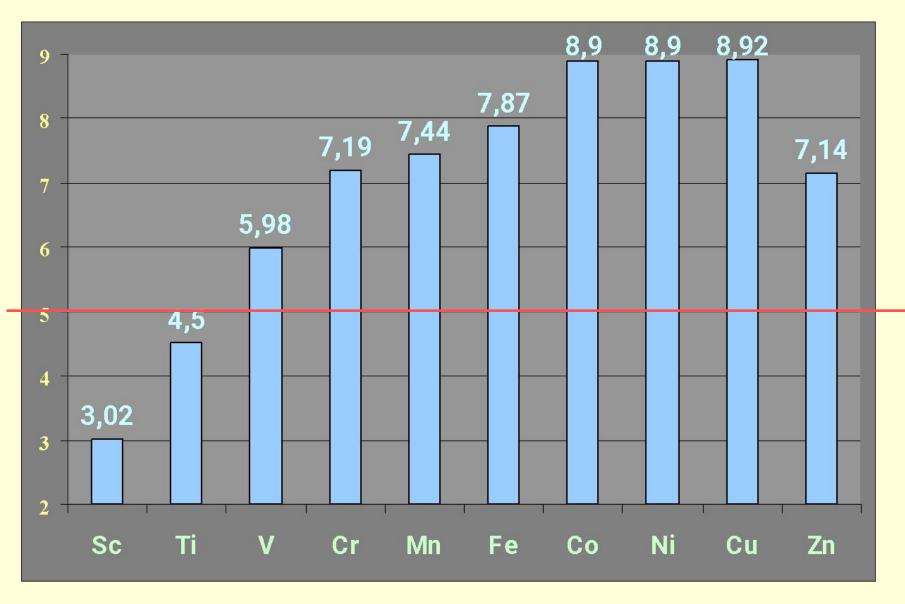
Температуры плавления 4*d*



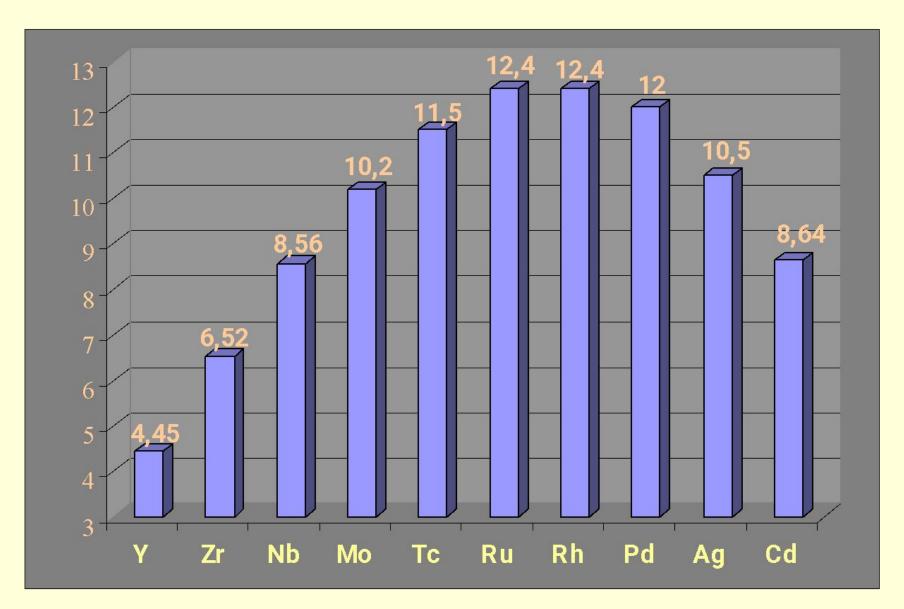
Температуры плавления 5d



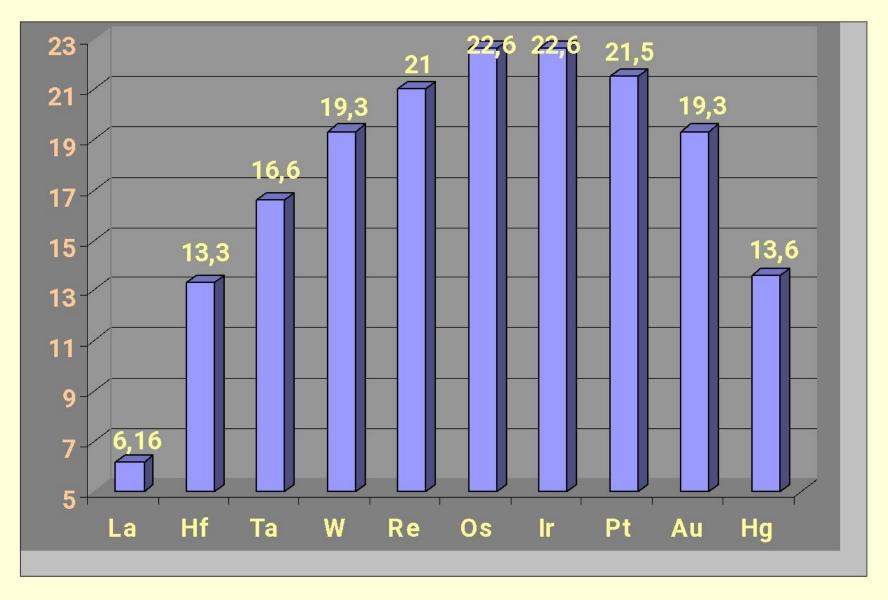
Плотность 3*d*



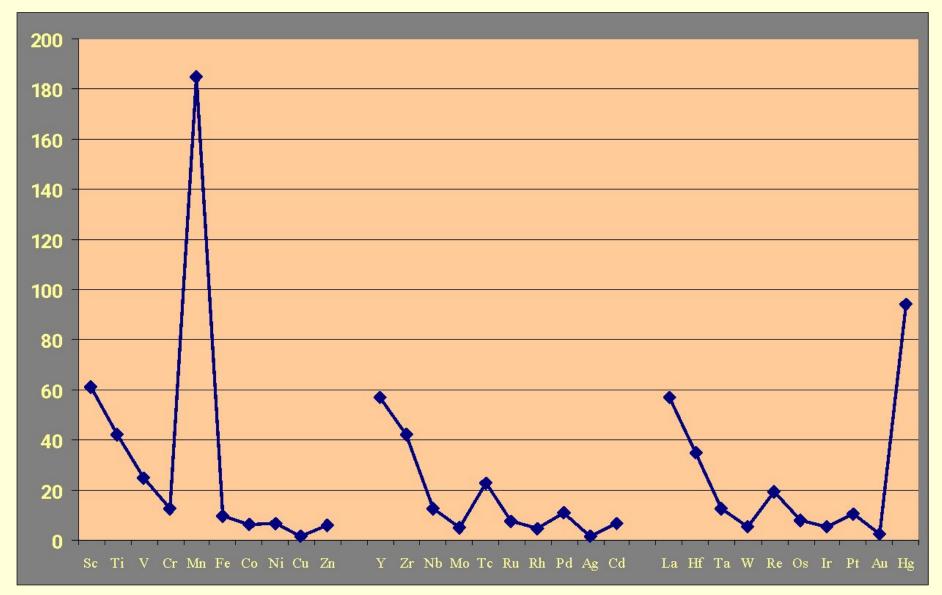
Плотность 4d



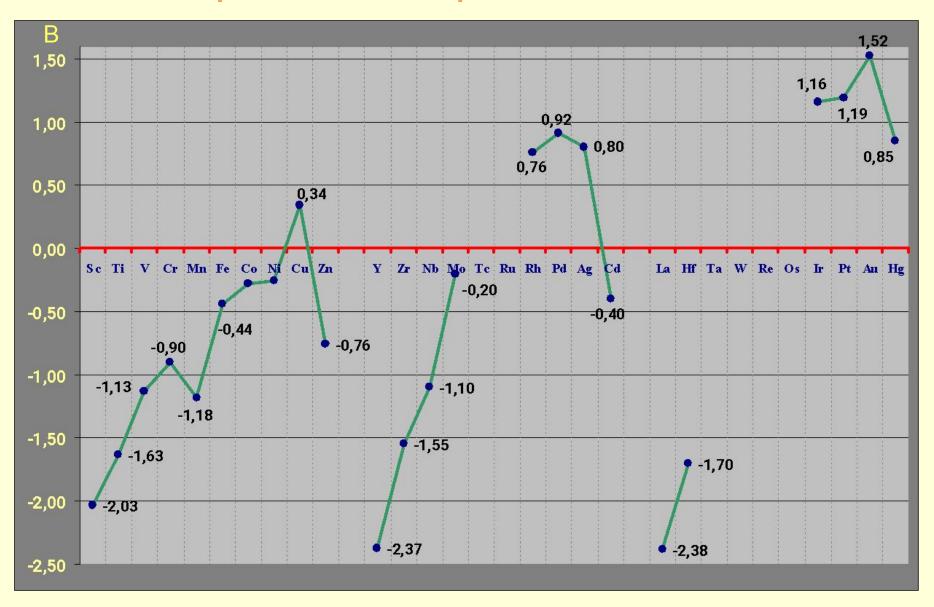
Плотность 5d



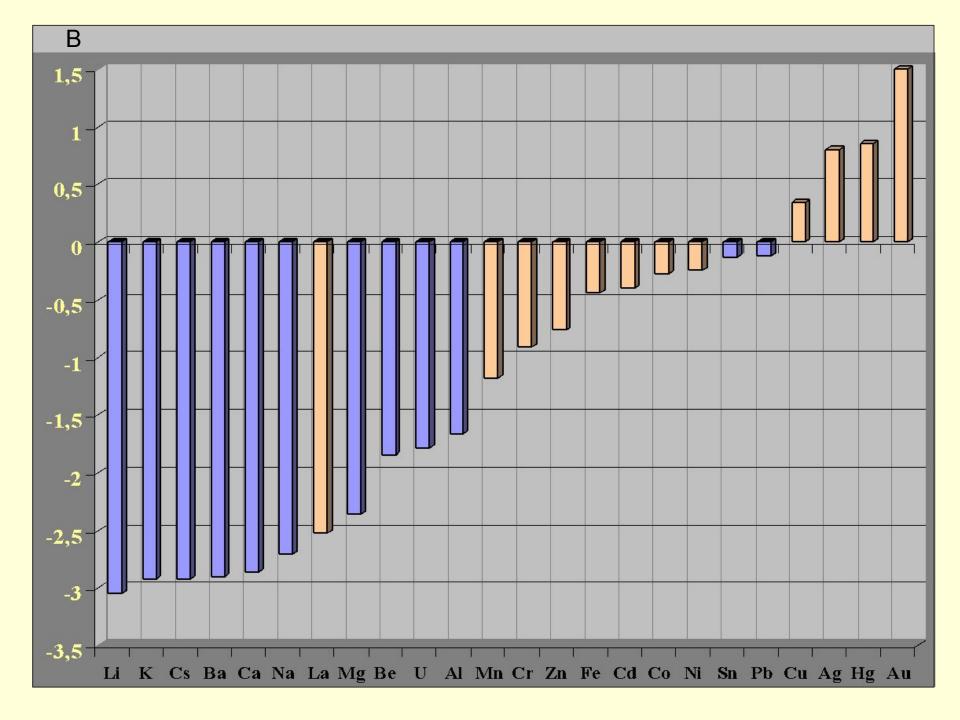
Электрическое сопротивление



Стандартные электродные потенциалы



 $0 \rightarrow +3$: Sc, Mo, Y, Nb, Rh, La, Ir, Au $0 \rightarrow +4$: Zr, Hf $0 \rightarrow +1$: Ag



Горизонтальное сходство

	Fe	Co	Ni
Радиус атома, пм	116,5	116	115
ЭИ, кДж/моль	759,3	760,0	736,7
<i>E</i> °, B	- 0,44 (0→+2)	- 0,277 (0→+2)	- 0,257(0→+2)
Температура пл., °С	1535	1495	1453
Степени окисления	+2, +3, (+6)	+2, +3	+2
	Ru	Rh	Pd
Радиус атома, пм	124	125	128
ЭИ, кДж/моль	711	720	805
<i>E</i> °, B	-	0,76(0→+3)	0,915 (0→+2)
Температура пл., °С	2310	1966	1552
Степени окисления	+2, +3,+4,+6,+7,+8	+2,+3,+4,+6	+2,+4
	Os	Ir	Pt
Радиус атома, пм	126	126	129
ЭИ, кДж/моль	840	880	870
<i>E</i> °, B	-	1,156 (0→+3)	0,980
Температура пл., °С	3054	2410	1772
Степени окисления	+2,+4,+8	+3,+4	+2,+4,+6

Устойчивость высшей степени окисления

$$4$$
Cr(порошок) $+ 3$ O $_2 = 2$ Cr $_2$ O $_3$ (медленно) 2 Mo $+ 3$ O $_2 = 2$ MoO $_3$ (600-700 °C) 2 W $+ 3$ O $_2 = 2$ WO $_3$ (выше 500 °C)

$$^{+2,+3}$$
 3Fe + 2O₂ = Fe₃O₄ (150-600 °C, сгорание на воздухе)
Ru + O₂ = RuO₂ (400 °C)
Os + 2O₂ = OsO₄ (400 °C, сгорание на воздухе)

Чем обусловлена устойчивость высшей степени окисления У 4*d*- и 5*d*-элементов?

 MnO_4^-/MnO_2 1,69 B TcO_4^-/TcO_2 0,74 B ReO_4^-/ReO_2 0,51 B

Экранирующее влияние электронов на *f*-подуровне!

Химические свойства меди

$$2Cu + O_2 = 2CuO$$

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2$$

$$2Cu + S = Cu_2S$$



$$Cu + 2H_2SO_4$$
 (конц.) = $CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$$Cu + 4HNO_3$$
 (конц.) = $Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$

$$3Cu + 8HNO_3 (разб.) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO↑ + 4H_2O$$

$$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O = (CuOH)_2CO_3$$

<u>Опыт: горение меди в</u>

хлоре

<u> Опыт: взаимодействие меди с азотной</u>

кислотой

Опыт: взаимодействие меди с серной концентрированной

<u>кислотой</u>

Химические свойства серебра

$$2Ag + Cl2 = 2AgCl$$

 $2Ag + S = Ag2S$



$$2Ag + 2H_2SO_4$$
 (конц., гор.) = $Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$
 $3Ag + 4HNO_3$ (разб.) = $3AgNO_3 + NO + 2H_2O$
 $4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$
 $Ag + F_2 = AgF_2$ (>300 °C)

Химические свойства цинка

$$2Zn + O_2 = 2ZnO$$

 $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$
 $Zn + S = ZnS$
 $Zn + H_2O$ (пар) = $ZnO + H_2$
 H_2 + $H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$
 H_2 + H_2SO_4 (конц.) = $4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$
 $4Zn + 10HNO_3$ (оч.разб., гор.) = $4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$
 $Zn + H_3PO_4$ (конц., гор.) = $ZnHPO_4 \downarrow + H_2$
 $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$
 $Zn + 4NH_3 \cdot H_2O = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2 + 2H_2O$

Химические свойства ртути

$$2Hg + O_2 = 2HgO$$
 250-350 °C

$$Hg + Cl_2 = HgCl_2$$
 70-120 °C

$$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2$$
 250-300 °C

$$Hg + S = HgS$$

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$
 конц., гор.

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + H_2O$$
 конц.

$$6 \text{Hg} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2 \text{O}$$
 разб.,хол.

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$
 конц., гор.

$$Hg + 4HI = H2[HgI4] + H2$$



<u>Опыт: взаимодействие ртути с азотной кислотой</u>

Химические свойства хрома

Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака, пассивируется в концентрированной и разбавленной азотной кислоте, «царской водке».

$$4$$
Cr (порошок) + 3 O $_2$ = 2 Cr $_2$ O $_3$.
Cr + 2 F $_2$ = CrF $_4$ (350-500 °C)
 2 Cr + 3 H $_2$ O (пар) = C r $_2$ O $_3$ + 3 H $_2$
Cr + H_2 SO $_4$ (разб.) = C rSO $_4$ + H_2 ↑
Cr + 2 HCl = C rCl $_2$ + H_2

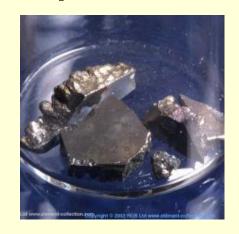


Химические свойства марганца

$$Mn + Cl_2 = MnCl_2$$

$$Mn + O_2 = MnO_2$$

$$Mn + S = MnS$$



Mn (порошок) +
$$2H_2O$$
 (пар) = $Mn(OH)_2 + H_2\uparrow$
Mn + $2HCI = MnCI_2 + H_2\uparrow$
Mn + $H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2\uparrow$

$$Mn + 2H_2SO_4$$
 (конц.) = $MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ $3Mn + 8HNO_3$ (конц.) = $3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIIIB		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Н	H												Не				
Li	Be	Символы металлов, которые не реагируют с конц. азотной кислотой,													Ne		
Na	Mg				•	ирны	ім шр	оифтс	O M			Al	Si	Р	S	CI	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd							In	Sn	Sb	Те	I	Xe		
Cs	Ва	La	Hf	Та	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Ро	At	Rn

Сводная таблица

	O ₂	Cl ₂	S	HCI	HNO ₃	H ₂ SO ₄	NaOH
Cr	Cr ₂ O ₃	CrCl ₃	Cr ₂ S ₃	CrCl ₂			
Mn	Mn ₃ O ₄	MnCl ₂	MnS	MnCl ₂			
Fe	Fe ₃ O ₄	FeCI ₃	FeS	FeCl ₂			
Cu	CuO	CuCl ₂	Cu ₂ S	-			
Zn	ZnO	ZnCl ₂	ZnS	ZnCl ₂			
Ag	Ag ₂ O	AgCI	Ag ₂ S	-			
Hg	HgO	HgCl ₂	HgS	ı			

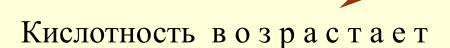
<u>Перейти к соединениям d-</u> элементов

Окраска высших оксидов *d*-элементов

Sc ₂ O ₃	TiO ₂	V_2O_5	CrO ₃	Mn ₂ O ₇	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	ZnO
Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Tc ₂ O ₇	RuO ₄	Rh ₂ O ₃	PdO	Ag_2O	CdO
La ₂ O ₃	HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Re ₂ O ₇	OsO ₄	Ir ₂ O ₃	PtO ₂	Au ₂ O ₃	HgO

Соединения *d*-элементов

Кислотно-основный характер оксидов и гидроксидов



CrO Cr_2O_3 CrO_3 $Cr(OH)_2$ $Cr(OH)_3$ H_2CrO_4

с повышением степени окисления

с повышением степени окисления

HgO CdO ZnO по подгруппе с убыванием

Zn

Cd

Hg

 Sc_2O_3 TiO_2 V_2O_5 CrO_3 Mn_2O_7 по периоду с повышением степени окисления

Соединения меди

Степени окисления меди +1, +2, +3

$$CuO + 2H^{+} = Cu^{2+} + 2H_{2}O$$

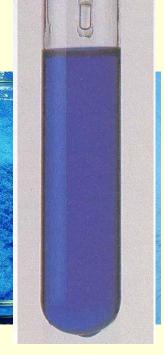
$$Cu(OH)_2 + 2H^+ = Cu^{2+} + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- = [Cu(OH)_4]^{2-}$$

 $2Cu^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O + SO_4^{2-} = (CuOH)_2SO_4 + 2NH_4^{+}$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$





Сульф меди(II) пят дный CuSO₄ • 5H₂O – медный купорос;

Кару ди(II) (CuOH)₂CO₃, минерала малахита



Полезная информация к практикуму

$$2Cu^{2+} + [Fe(CN)_{6}]^{4-} = Cu_{2}[Fe(CN)_{6}]\downarrow$$
 $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS\downarrow$
 $CuS + 2H^{+} - X\Box$
 $CuSO_{4} + H_{2}S = CuS\downarrow + H_{2}SO_{4}$
 $3CuSO_{4} + 2AI = AI_{2}(SO_{4})_{3} + 3CuCI_{2}$
 $3CuCI_{2} + 2AI = 2AICI_{3} + 3Cu$

Соединения серебра

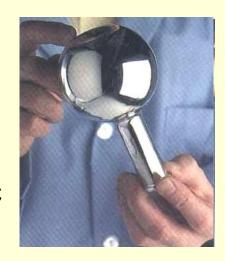
Степени окисления серебра +1, +2, +3

Ag₂O
$$\Pi P = 1,6$$

 $\cdot 10^{-8}$
 $2 \text{AgNO}_3 + 2 \text{NaOH} = \text{Ag}_2 \text{O} \downarrow + 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$

AgNO₃ Растворимость 225,5 г/100 г H₂O при 20 °C

Соль	ПР
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰
AgBr	6·10 ⁻¹³
AgI	1,1·10 ⁻¹⁶
Ag_3PO_4	1.10-20
Ag_2CO_3	8,2·10 ⁻¹²
Ag ₂ S	6·10 ⁻⁵⁰
Ag ₂ SO ₄	2·10 ⁻⁵
Ag ₂ CrO ₄	4·10 ⁻¹²



$$AgCI + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]CI$$

$$K.4. = 2$$

 $[Ag(NH_3)_2]OH$ реактив Толленса

$$AgI + Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaI$$

Соединения хрома

Хром был открыт в минерале крокоите $PbCrO_4$ Луи Вокленом в 1797 г.









Соединения хрома

Степени окисления хрома +2, +3, +4, +6

$$Cr(OH)_2 + 2H^+ = Cr^{2+} + 2H_2O$$

$$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 = 4CrCl_3 + 2H_2O$$

$$Cr(OH)_3 + 3H^+ = Cr^{3+} + 3H_2O$$

 $Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \Box Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O_4$$

$$2Na_{3}[Cr(OH)_{6}] + 3Br_{2} + 4NaOH = 2Na_{2}CrO_{4} + 6NaBr + H_{2}O$$

CrO(OH)





CrO

Cr(OH)₂

CrO₃

Cr₂O₃ Cr(OH)₃

H₂CrO₄



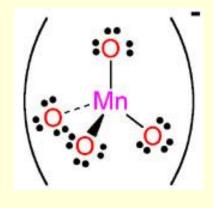


ферромагнитен

Соединения марганца

Степени окисления марганца +2, +3, +4, +6, +7

$$\begin{aligned} &\text{MnCO}_3 = \text{MnO} + \text{CO}_2 \uparrow \\ &\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2 \text{O} \\ &\text{MnO} + 2\text{HCI} = \text{MnCI}_2 + \text{H}_2 \text{O} \\ &2\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2 \text{O} = 2\text{MnO(OH)}_2 \\ &\text{MnO}_2 + 4\text{HCI (конц.)} = \text{MnCI}_2 + \text{CI}_2 \uparrow + 2\text{H}_2 \text{O} \\ &\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + 2\text{KOH} = \text{K}_2 \text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2 \text{O} \\ &2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2 \text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2 \uparrow \\ &2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 = 2\text{K}_2 \text{MnO}_4 + 2\text{H}_2 \text{O}. \\ &\text{Mn}_2 \text{O}_7 + \text{H}_2 \text{O} = 2\text{HMnO}_4 \\ &\text{Mn}_2 \text{O}_7 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaMnO}_4 + \text{H}_2 \text{O} \end{aligned}$$



Окислительные свойства перманганата

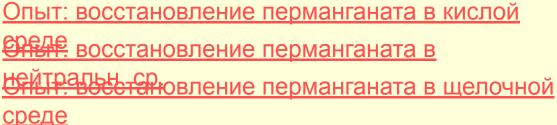
$$2KMnO_{4} + 5K_{2}SO_{3} + 3H_{2}SO_{4} = 2MnSO_{4} + 6K_{2}SO_{4} + 3H_{2}O$$

$$2KMnO_{4} + 3K_{2}SO_{3} + H_{2}O = 2MnO_{2} + 3K_{2}SO_{4} + 2KOH$$

$$2KMnO_{4} + K_{2}SO_{3} + 2KOH = 2K_{2}MnO_{4} + K_{2}SO_{4} + H_{2}O$$



$$^{+6}_{2K_{2}MnO_{4}} + ^{+2}_{2H_{2}O} \square ^{+7}_{2KMnO_{4}} + ^{+4}_{MnO_{2}} + ^{+4}_{4KOH}$$
 $^{+7}_{2KMnO_{4}} \stackrel{\Delta}{=} ^{+6}_{K_{2}MnO_{4}} + ^{+4}_{MnO_{2}} + ^{+2}_{O_{2}} \uparrow$





Металлопротеины

Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Гемоглобин, миоглобин, каталаза, пероксидаза, металлофлаво- протеины, цитохромы, железосодержащие белки, трансферрин, ферритин, нитрогеназа	Гемопорфирины, сера, изоаллоксазин	Транспорт O_2 , CO_2 , транспорт электронов (OBP), транспорт и депонирование железа, восстановление N_2 в NH_3
Cu ⁺ , Cu ²⁺	Цитохромоксидаза, церулоплазмин	Азотистые основания	Окисление, восстановление и транспорт меди
Co ²⁺	Витамин В ₁₂ и его коферментные формы	Коррин, бензимидазол, СН ₃ -группа	Перенос СН ₃ группы, синтез метионина

Металлопротеины

Mn ²⁺	Аргиназа, декарбоксилазы аминокислот, фосфо- трансферазы	Фосфат, имидазол	Декарбоксилирова ние, перенос фосфатных групп
Mo ²⁺	Нитрогеназа, Нитрат-редуктаза, ксантиноксидаза	Не идентифицирован	Связывание и активирование $N_2 \rightarrow NH_3$, окисление пуринов
Zn ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	Карбоангидраза, пептидазы, фосфатазы, НАД- ферменты	Имидазол, НАД	Связывание субстратов, разрыв пептидной связи

Применение

Металл	Области применения	
Mn	Сплавы, легирующая добавка к стали.	Á
Cu	Проводники электрического тока, сплавы (латунь, бронза, мельхиор и др.), теплообменники.	
Ag	Электротехнические контакты, зеркальные покрытия, ювелирные изделия, производство фотографических материалов.	THE COLUMN
Cr	Сплавы, легирующая добавка к стали, антикоррозийные и декоративные покрытия.	- All -
Zn	Гальванические элементы, антикоррозийные покрытия, сплавы.	



Спасибо за внимание!

