

Химия d-элементов(Cr, Mn, Fe,  
Co, Ni, Cu, Zn)  
Особенности лантаноидов и  
актиноидов.

# Хром

- Твердый голубовато-белый металл.
- Внешняя электронная конфигурация  $3d^54s^1$
- В металлическом состоянии низкая реакционная способность.
- Раскаленный до красна реагирует с водяным паром, образуя  $Cr_2O_3$

# Хром

- Медленно реагирует с разбавленной соляной кислотой:
- $\text{Cr} + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$
- Имеет два устойчивых и важных состояния степеней окисления, в которых степень окисления равна
- **+3 и +6**

# Хром (I I I)

- Наиболее распространен и устойчив
- В растворе существует в виде гексааквахрома (III) –  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- В чистом виде этот ион имеет фиолетовую окраску, но из-за примесей растворы кажутся зелеными.
- Подвергается гидролизу, теряя протоны:
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

# Хром (I I I)

- Кислота смещает равновесие влево, ион  $\text{Cr}^{+3}$  устойчив в кислых растворах.
- В избытке щелочей:
  - $\text{OH}^-$
  - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (Бледно-зеленый)
  - $\text{H}_3\text{O}^+$
- Оксид растворяется в избытке щелочи:
  - $\text{OH}^-$
  - $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  (Темно-зеленый)

# Хром (III)

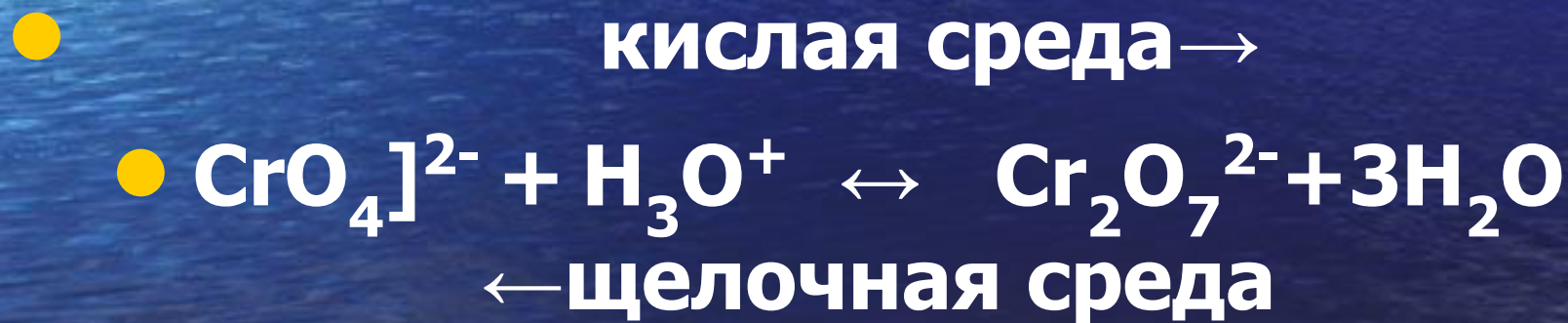
- Соединения хрома(III) легко образуют комплексные ионы. При добавлении избытка аммиачного раствора –  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- При сплавлении солей хрома(III) с пероксидом натрия или при нагревании с пероксидом водорода в щелочной среде образуются соединения Cr (VI).

# Хром (VI)

- Оксид(VI)  $\text{CrO}_3$  ярко-красные, игольчатые кристаллы
- Хромат (VI) калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  желтое
- Бихромат(VI) калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  оранжевое
- $\text{CrO}_3$  – кислотный оксид. Он реагирует со щелочами, образуя хромат (VI) ионы:
- $\text{CrO}_3 + 2\text{OH}^- = [\text{CrO}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

# Хром (VI)

- В кислой среде  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  превращается в бихромат ион  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ . В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:





# Хром (VI)

- В кислой среде бихромат-ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  восстанавливается до хрома (III)
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$   
 $E^0 = +1,33 \text{ В}$
- положительное значение  $E^0$  указывает на то, что бихромат ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  - **окислитель**

# Хром (VI)

- В качестве окислителя используется при волюметрическом (объемном) анализе для определения концентрации ионов железа (II) в кислых растворах, при этом бесцветное вещество приобретает синее окрашивание:
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

# Марганец Mn

- Твердый металл серого цвета.
- Электронная конфигурация внешней электронной оболочки  **$3d^54s^2$**
- марганец обнаруживает степени окисления **+2,+6 и +7.**
- Чем выше степень окисления, тем больше ковалентный характер соединений.
- С возрастанием степени окисления увеличивается кислотность оксидов.

# Марганец Mn

- Металлический марганец взаимодействует с водой и реагирует с кислотами:
- $\text{Mn} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$

# Марганец (II)

- Наиболее устойчивая форма
- Внешняя конфигурация
- **$3d^5 4s^2 - 2e = 3d^5$**
- В водном растворе гидратируются, образуя бледно-розовый комплекс гексааквамарганца (II)  **$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$**
- Ион устойчив в кислой среде, но в щелочной образует  **$\text{Mn}(\text{OH})$**

# Марганец (III)

- Марганец (III) существует только в комплексных соединениях. Эта форма марганца неустойчива. В кислой среде марганец (III) ***диспропорционирует*** на марганец (II) и марганец(IV)

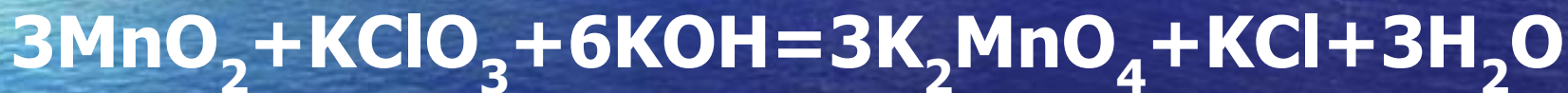
# Марганец (IV)

- $\text{MnO}_2$  черного цвета, не растворяется в воде, обладает ионной структурой, устойчив, благодаря высокой энтальпии решетки, имеет слабоамфотерные свойства. Является сильным окислителем:
- $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$

# Марганец (VI)

Неустойчивое состояние

Манганаты, соли  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  можно получить, сплавляя:



Манганат калия имеет зеленую окраску. Он устойчив только в щелочном растворе. В кислом он диспропорционирует на **Mn(IV)** и **Mn(VII)**





# Марганец (VII)

- $\text{Mn}_2\text{O}_7$  сильно кислотный оксид
- $\text{KMnO}_4$  твердое вещество, хорошо растворимое в воде
- В слабокислой среде  $\text{KMnO}_4$  постепенно
- разлагается:
- $4\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$
- $\text{KMnO}_4$  сильный окислитель. В аналитической химии используют для количественного определения железа (II) и оксалатов

# Марганец (VII)

- $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

$\text{Mn}^{2+}$ $+8\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+$ кислая среда→	$\text{Mn}^{2+}$	Бесцветный раствор
$\text{MnO}_4^-$ Малиновый раствор	$\text{H}_2\text{O}$ Нейтральная среда	$\text{MnO}_2$	Бурий осадок
	$\text{OH}^-$ Щелочная среда	$\text{MnO}_4^{2-}$	Зеленый раствор

# Железо

- металл серого цвета
- Внешняя электронная конфигурация
- $3d^64s^2$
- В чистом виде мягкое, ковкое, тягучее.
- Медленно взаимодействует с влажным воздухом, образуя гидратированный  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ , или *ржавчину*
- *Металлическое железо реагирует с водяным паром, образуя черное*

# Железо

- Кристаллическое вещество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смешанный оксид железа(II,III):
- **$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$**
- Вытесняет водород из разбавленных КИСЛОТ:
- **$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$**

# Железо

- Железо(II) более устойчиво, чем железо(III)
- FeO – основные свойства
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - слабоамфотерные
- Fe<sup>2+</sup> → [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> бледно-зеленый
- Fe<sup>3+</sup> → [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> бледно-фиолетовый, легко гидролизуется, образуя аквагидроксокомплексы желтого цвета:
- [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> ↔ [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>OH]<sup>2+</sup> + H<sup>+</sup>

# Железо

- Отличить  $\text{Fe}^{2+}$  от  $\text{Fe}^{3+}$  можно:
- 1. добавлением щелочи:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  грязно-зеленый:
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}^{3+}$ :
- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$   
красновато-коричневый

# Железо

- 2. Добавление раствора **тиоцианата калия KSCN** – интенсивно красное окрашивание с ионами  $\text{Fe}^{3+}$
- 3. Добавление растворов **гексацианоферрата (II) калия** (соответствует  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – железосинеродистая кислота) для обнаружения  $\text{Fe}^{3+}$ :
- $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 4\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{KCl}$
- берлинская лазурь

# Железо

- **гексацианоферрата(III) калия на  $\text{Fe}^{2+}$ :**
- $\text{FeCl}_2 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{KCl}$   
турнбулева синь
- 
- **Соединения  $\text{Fe}^{3+}$  - окислители:**
- $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KJ} = 2\text{FeCl}_2 + \text{J}_2 + 2\text{KCl}$



# Кобальт и никель

- Блестящие белые металлы, кобальт с сероватым никель с серебристым оттенком.
- Более твердые и хрупкие в сравнении с железом
- В ряду Fe – Co - Ni химическая активность понижается

# Кобальт и никель

- Оксид кобальта  $\text{CoO}$ :
- $2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$
- $\text{CoCO}_3 = \text{CoO} + \text{CO}_2$
- $\text{Co}(\text{OH})_2 = \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CoO}$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$  амфотерны с преобладанием основных свойств
- $\text{Co}(\text{OH})_2$  – имеет голубую окраску, переходящую при нагревании в розовую

# Кобальт и никель

- Гидратированный ион кобальта (III) является сильным окислителем. В водном растворе он неустойчив из-за протекания реакции:
- $4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$
- NiO - Ni(OH)<sub>2</sub> в воде не растворяются, но взаимодействуют с кислотами с образованием соответствующих солей
- Катион Ni<sup>2+</sup> образует многочисленные комплексы:

# Комплексы никеля

- $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
- $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} = \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

# Медь

- Мягкий металл, красного цвета,  $3d^{10}4s^2$
- Наименьшая реакционная способность, среди металлов первого переходного ряда
- Обнаруживается в двух степенях окисления +1 и +2, более устойчиво +2

# Медь (I)

- Соединения белые или бесцветные
- В водном растворе неустойчивы и легко подвергаются диспропорционированию:
- $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$
- Встречается в форме соединений нерастворимых в воде, либо в составе комплексов:
- $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_2]^-$  дихлорокупрат(I)- ион
- $2\text{CuCl}_2 \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{Cl}_2$  белое нерастворимое твердое вещество

# Медь(II)

- В растворе существуют в виде гексааквамеди(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- При добавлении щелочи:
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 2\text{H}_2\text{O}$
- Гидроксид растворяется в избытке аммиака, образуя ярко-синий диакватетраамминовый комплекс:
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

# Медь

- Избыток конц. соляной кислоты образует с  $\text{Cu}^{2+}$  анионный комплекс тетрахлорокупрат (II) желтого цвета:
- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4\text{Cl}^- \leftrightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$
- Восстановление  $\text{Cu}^{+2}$  до  $\text{Cu}^{+1}$ :
- $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$
- $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
аналитическая проба Фелинга



# Цинк

- Металл серебристо-белого цвета,  $3d^{10}4s^2 - 2e = 3d^{10} (Zn^{+2})$
- Высокая реакционная способность, оксид и гидроксид амфотерны
- Используют для получения водорода в лаборатории:  $Zn + H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$
- $ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2H_2O$
- $ZnO + 2OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
- $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$  белый желатинообразный осадок