Лекция № 6

*Физико - химические свойства d – элементов. Закономерности изменения свойств по группам и периодам. Особенности химического поведения. Химические свойства соединений различных степеней окисления d – элементов. Комплексные соединения. Химические свойства некоторых металлов - хрома, марганца, элементов семейства железа, меди, цинка.*

Все без исключения d-элементы являются металлами и большинство из них служат конструкционными материалами.

*Физико-химические свойства d-элементов*

Основой для рассмотрения физико-химических свойств d-элементов является энергетическая структура их электронных оболочек. Особенностью этой категории элементов Периодической таблицы является то, что d-оболочки не являются геометрически внешними и химическое взаимодействие чаще всего происходит за счет гибридных орбиталей.

*Закономерности изменения свойств по группам и периодам. Особенности химического поведения.*

Анализ показал сложный характер изменения химической активности металлов по периодам и группам. Тем не менее, достаточно ясно выделяются три семейства d-металлов – ранние, поздние и s-образные.

Ранние d-элементы – это элементы, у которых все d-электроны не спарены.

Поздние d-элементы – это элементы, у которых имеются заполненные d-орбитали.

s-образные d-элементы – это парадоксальные d-элементы, заполняющие ns-оболочку.

У ранних и поздних d-элементов в общем закономерно падение активности по периоду. Это объяснимо ростом заряда ядра при одной и той же конфигурации орбиталей. Исключением являются Mn, Tc и Re. Они завершают последовательности ранних d-элементов в периодах и имеют группировку из пяти неспаренных электронов, за счет чего проявляют повышенную активность.

Парадоксально выглядит картина для s-образных d-элементов. ns1-элементы (Cu, Ag, Au) гораздо более пассивны, чем ns2-элементы (Zn, Cd, Hg)! Объяснение этого парадокса следует искать в том, что у этих элементов существует очень тесная связь их ns и (n-1)d орбиталей. Последние, для достижения устойчивой d10-конфигурации даже «поглощают» один из ns-электронов, формируя у атомов этих элементов ns1 внешнюю орбиталь. И эта связь, «склейка» предвнешней и внешней электронных оболочек и делает медь, серебро и золото столь пассивными.

А у их соседей по периодам – Zn, Cd и Hg – ns и (n-1)d оболочки уже гораздо менее связаны, поскольку последние уже полностью укомплектованы, и эти металлы ведут себя подобно своим типичным ns2 аналогам во 2 группе – Ca, Sr и Ba.

*Химические свойства соединений различных степеней окисления d – элементов.*

Наличие большого числа электронов на однотипных орбиталях позволяет d-элементам проявлять широкий спектр степеней окисления, а именно, от 0 до +8. Степени окисления содержательно делятся на три группы – *низшие степени окисления (0,+1,+2), средние степени окисления (+3,+4) и высшие степени окисления (+5,+6,+7,+8).*

Содержательность понятия различных степеней окисления сводится к следующему:

Для элементов, находящихся в низших степенях окисления, характерно:

1. Образование основных оксидов и основные свойства их гидроксидов.
2. Предпочтительная склонность к проявлению восстановительных свойств, т.е. повышению своей степени окисления вплоть до высшей.
3. Образование химических связей ионного типа.

Для элементов, находящихся в средних степенях окисления, характерно:

1. Образование амфотерных оксидов и амфотерные свойства их гидроксидов.
2. Равная склонность к проявлению как восстановительных свойств, так и окислительных свойств, вплоть до восстановления в элементарном виде.
3. Образование ковалентно-полярных связей, степень ионности которых достаточно велика.

Для элементов, находящихся в высших степенях окисления, характерно:

1. Образование кислотных оксидов и кислотные свойства их гидроксидов.
2. Предпочтительная склонность к проявлению окислительных свойств, т.е. понижению своей степени окисления вплоть до низших.
3. Образование типичных ковалентно-полярных связей.

Не следует путать содержательное понятие *высшей степени окисления* и эмпирическое значение *максимальной* *степени окисления.*

Максимальная степень окисления для ранних d-элементов равна номеру группы. Для поздних и s-образных d-элементов, начиная с 9 группы, максимальная степень окисления в целом понижается по периодам от высших к низшим.

Следует отметить, что устойчивость максимальных степеней окисления возрастает у элементов по группе.

*Комплексные соединения.*

Поскольку для всех d-элементов характерно образование комплексных соединений, рассмотрим их структуру и свойства более подробно.

Химическая связь в комплексных соединениях с позиций МВС

Химическая связь в комплексных соединениях по своей природе является донорно-акцепторной связью центра-комплексообразователя и лигандов. При этом образуются связи комплексообразователь-лиганд. Количественно комплекс характеризуется *координационным числом комплексообразователя* – КЧ и *дентатностью* лигандов.

*Координационное число (КЧ)* – число σ-связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Известны комплексы с координационными числами 1,2,3,4,5,6,7,8,9 и 12. Чаще других встречаются 4, 6 и 2. Геометрисеская структура комплексных соединений с различными координационными числами представлена на рис. 6.1.

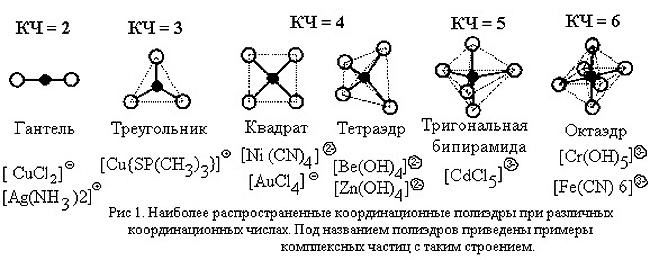


Рис.6.1. Структура комплексных срединений.

*Дентатность лиганда* - число σ-связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом (комплексообразователем).

Например, вода, хлорид-анион, аммиак – монодентатные лиганды. А известная нам по комплексонометрическому определению жесткости воды динатриевая соль этилендиаминтерауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б) в процессе связывания ионов Ca2+ и Mg2+ – бидентатный лиганд.

Эта схема комплексообразования должна быть дополнена учетом специфического электронного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. Такое взаимодействие может стать причиной изменения электронной структуры комплексообразователя.

Суть этого специфического взаимодействия состоит в том, что при воздействии электронной пары, занимающей донорную орбиталь, на электроны центрального атома (если такое воздействие достаточно велико), может происходить спаривание электронов комплексообразователя и высвобождение его орбиталей для донорно-акцепторного взаимодействия.

Рассмотрим, например, нейтральный атом никеля Ni0, взаимодействующий с монооксидом углерода СО. Электронная формула такого атома имеет вид: [Ar]3d84s24p04d0. После возбуждения и выравнивания энергий внешних 3d, 4s, 4p и 4d орбиталей атома Ni0 под воздействием неподеленной пары электронов молекулы СО происходит следующая перестройка электронной структуры атома Ni0 (рис. 6.2.):

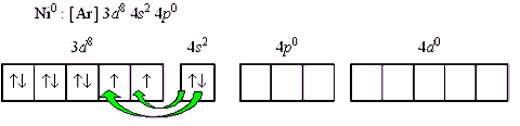


Рис. 6.2. Перестройка структуры атома Ni0 под действием поля лигандов.

Переход 4*s*-электронов на 3*d*-подуровень превращает *парамагнитный* атом Ni0 в *диамагнитную* частицу Ni\*

Полученные вакантные орбитали 4s и 4р подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен тетраэдрический *диамагнитный* комплекс тетракарбонилникель [Ni(CO)4] (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью. Структура его валентных орбиталей представлена на рис. 6.3.

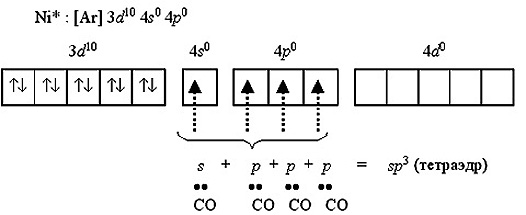


Рис. 6.3. Структура валентных орбиталей комплекса [Ni(CO)4].

Это был первый представитель класса карбонилов металлов, открытый в 1890 году.

Если комплексообразователем служит катион никель(II) с электронной конфигурацией [Ar]3*d*84*s*04*p*04d0, и взаимодействуют с ним в качестве лигандов менее сильные, чем СО, ионы Br-, то надобность в перемещении электронов с 4*s*-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей.

Такое строение имеет *парамагнитный* комплекс тетрабромоникколат(II)-ион [NiBr4]2+ (рис. 6.4.).

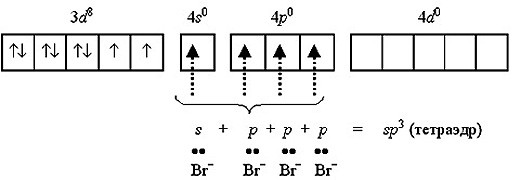


Рис. 6.4. Структура валентных орбиталей комплекса [NiBr4]2+.

В составе комплекса могут одновременно присутствовать разные лиганды. При этом они могут занимать разные взаимные расположения вокруг центрального атома. Это порождает явление изомерии – различия свойств веществ, обладающих одинаковым составом, но разным строением.

С точки зрения рассматриваемой нами концепции «земной химии» очень важен класс комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы воды - *аквакомплексы*. Это помогает понять поведение многих растворов солей, в которых в результате гидратации образуются аквакомплексы различного типа.

Практически все растворенные в воде соли, дающие при диссоциации многозарядные катионы d-металлов, существуют в растворе в виде аквакомплексов большей или меньшей устойчивости.

*Химические свойства некоторых металлов - хрома, марганца, элементов семейства железа, меди, цинка.*

Теперь, в соответствии с ранее изложенным принципом «Земной химии», рассмотрим основные химические свойства простых веществ и химических соединений некоторых d-элементов: взаимодействие с водой, взаимодействие с кислородом, кислотами и щелочами, характеристику солей, взаимодействие с водородом, галогенами и другими неметаллами.

*Взаимодействие с водой*

Наиболее активными во взаимодействии с водой являются ранние d-металлы, а среди рассматриваемых в нашем курсе наибольшую активность проявляет иттрий. Но способность взаимодействия с водой сохраняется и для некоторых поздних d-металлов, стоящих в ряду активностей до водорода.

Повышение температуры способствует интенсификации этого процесса. Так,при температурах выше 570°С («красное каление») взаимодействие водяного пара с железом протекает по реакции:

Н2О + Fe ↔FeO + Н2↑

Кстати, цвет нагретого железа достаточно точно характеризует его температуру (Табл. 6.1.)



Табл. 6.1. Соответствие цвета нагретой стали её температуре.

В присутствии кислорода процессы взаимодействия d-металлов с водой значительно интенсифицируются. И железо уже активно взаимодействует с ней при обычных условиях. Это приводит к образованию гидратированного оксида Fe(III) - ржавчины:

4Fe +2H2O +3O2 = 2(Fe2O3•H2O)

*Взаимодействие с кислородом и образование оксидов*

С кислородом взаимодействуют все типы d-металлов, однако и интенсивность взаимодействия, и устойчивость продуктов окисления у них весьма различны.

На характер взаимодействия d-металлов с кислородом значительное влияние оказывают не только собственно химические, но и структурные факторы. Так, во многих случаях поверхность компактного металла быстро изолируется защитной пленкой оксидов. Защитные свойства пленок зависят от их кристаллической структуры и химической природы, которая определяет устойчивость этих пленок в разных средах – кислотных или щелочных.

Последнее связано с тем, что практически все d-металлы обладают способностью проявлять различные степени окисления, а это в свою очередь, определяет химическую природу оксидов – основных, кислотных или амфотерных.

Разнообразие кристаллических решеток d-металлов и существенные различия размеров их атомов предопределяет возможность образования различных соединений внедрения и нестехиометрических фаз, в том числе и при взаимодействии с кислородом. Такие соединения могут обладать необычными свойствами и иметь специфическое практическое применение.

Ранние и, особенно, поздние d-металлы взаимодействуют с кислородом с образованием оксидов высших степеней окисления не очень охотно.

Оксиды высших степеней окисления поздних d-элементов могут быть получены только косвенным путем и легко разлагаются при нагревании.

Как известно, s-образные d-металлы практически всегда образуют соединения низших степеней окисления. При взаимодействии с кислородом проявляется уже отмеченная аномалия их свойств: ns2-элементы Zn, Cd и, в определенной степени, Hg легко образуют оксиды:

2Zn + O2 = 2ZnO,

а ns1-элементы Cu, Ag, Au гораздо более инертны. И если черный оксид меди CuO ещё может быть получен при нагревании металлической меди на воздухе, то оксиды серебра и золота получаются только косвенным путем.

Оба оксида – золота и серебра – термически неустойчивы и разлагаются с выделением свободных металлов.

*Взаимодействие с кислотами*

Взаимодействие d-металлов с кислотами определяется двумя важнейшими факторами – положением металла в ряду активностей и способностью проявлять восстановительную способность по отношению к более сильным окислителям, чем катион водорода H+.

Первый фактор приводит к очевидному результату – металлы, более активные, чем водород, как правило, вытесняют его из кислот. Примером этого является наиболее распространенный лабораторный способ получения водорода:

Zn + H2SO4 = ZnSO4 + H2

Второй фактор проявляется в случае, когда кислотный анион обладает окислительными свойствами. На практике это проявляется при взаимодействии металлов с такими кислотами, как азотная HNO3, концентрированные серная и некоторые другие.

Тот же цинк реагирует с азотной кислотой различной концентрации различно. Для разбавленной азотной кислоты характерно глубокое изменение степени окисления азота:

4Zn + 10HNO3(разб) = 4Zn(NO3)2 + NH4NO3 + 3H2O

И этот процесс идет даже для такого пассивного металла, как медь:

3Cu + 8HNO3 (разб) = 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O

Но, заметим, при взаимодействии с менее активным металлом медью азот восстановился до более высокой степени окисления +2, а не -3, как в случае с цинком.

С концентрированной кислотой реакция протекает по другому:

Zn + 4HNO3(конц) = Zn(NO3)2 + 2NO2 + 2H2O

Как было отмечено выше, характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от химического характера кислоты (является ли окислителем катион H+ или кислотный остаток), и структуры (плотность, растворимость) оксида, который образуется на поверхности металла в ходе взаимодействия. В случае азотной кислоты это приводит к тому, что она пассивирует ряд металлов, которые могли бы активно взаимодействовать как с катионом водорода, так и нитратным анионом-окислителем. К таким металлам из рассматриваемых нами в этой части курса относятся титан, железо, хром. Вот почему концентрированную азотную кислоту можно перевозить в обычных железных цистернах.

*Взаимодействие со щелочами*

Собственно со щелочами d-металлы взаимодействуют с трудом. И этому есть простое химическое объяснение: взаимодействие для металла – это его окисление, а щелочи являются плохими окислительно-восстановительными агентами. Тем не менее, с расплавами щелочей в той или иной степени взаимодействуют почти все d-металлы (за исключением Zr и Hf). Особенно легко вступают во взаимодействие некоторые активные металлы (например, из аномальной ns2 подгруппы s-образных d-элементов). При сплавлении порошков таких металлов с сильными щелочами выделяется водород:

Zn + 2KOH  K2ZnO2 + H2↑

*Характеристика солей*

Очень важным понятием для характеристики солей d-металлов является понятие поляризующей способности их катионов и ее связь со степенью окисления.

В химии под поляризацией понимается несимметричное смещение электронных оболочек относительно атомных ядер. Поляризующая способность ионов зависит от величины их заряда и радиуса – чем больше заряд и чем меньше радиус, тем сильнее поляризующая способность.

С точки зрения классификации солей, содержащих в своем составе d-металлы, это приводит к их разделению на два больших класса.

Первый включает соли, в состав которых d-металл входит в виде «чистого катиона» (положительного элементарного иона).

Например, AgNO3 NiSO4 и многие другие. Во всех этих солях d-металлы находятся в низших степенях окисления, т.е. их катионы обладают относительно малой поляризующей способностью.

Второй объединяет соли, в которых d-металл является положительным центром при образовании химических связей.

При этом понятно, что чем выше степень окисления металла, тем сильнее поляризующее действие его иона. А наличие большого числа свободных d-орбиталей у ионов металла высокой степени окисления способствует образованию химических связей с поляризованными ими атомами и ионами.

Особую роль в земной химии, как мы установили ранее, играет кислород. Поэтому столь большую роль играют соединения d-металлов высших степеней окисления с кислородом, которые и порождают соли.

Очевидно, что оба рассмотренных класса являются пересекающимися множествами и могут иметь общие элементы, т.е. возможны соли, в состав которых входят как «чистые катионы» d-металлов, так и оксо (или гидроксо)-анионы. Например, руда хромистый железняк Fe(CrO2)2 – хромат железа..

Однако не во всех случаях такие соединения являются устойчивыми. Если «чистый катион» способен проявить бóльшую степень окисления (быть восстановителем, что особенно характерно для поздних d-металлов), а оксоанион содержит d-металл, который может понизить свою степень окисления (т.е. быть окислителем, что выполняется почти всегда), в образованной таким образом соли весьма вероятно протекание реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

Характерным примером такого рода процессов являются процессы взаимодействия катионов Mn2+ и Fe2+ c перманганат-анионом MnO4- в водных растворах:

3Mn2+ + 2MnO4- +7H2O = 5MnO(OH)2 + 4H+

3Fe2+  + MnO4- + 8 H2O = 3Fe(OH)3+ MnO(OH)2+ 5H+

Образующееся при этом соединение, часто называемое оксидом-дигидроксидом марганца MnO(OH)2, по своей природе является гидроксидом манганила, основанием, в котором оксокатион манганил MnO2+ содержит марганец а степени окисления +4. Эта реакция является основой одного из методов водоочистки, поскольку позволяет удалить из воды часто присутствующие в недопустимо избыточных количествах катионы Mn2+ и Fe2+ вместе с другими примесями, сорбирующимися на образующихся рыхлых осадках гидроксидов манганила и железа.

*Взаимодействие с водородом, галогенами и другими неметаллами*

Непосредственно с водородом при стандартных условиях взаимодействуют лишь некоторые d-металлы. Показательны в этом отношении палладий и титан. При обычных условиях один объем палладия способен поглотить до 700 объемов водорода, а титан (правда, при нагреве) поглощает до 1800 объемов водорода.

Эти примеры демонстрируют различные механизмы взаимодействия d-металлов с водородом. В палладии водород растворяется (т.е. абсорбируется) без образования химического соединения, а при взаимодействии с титаном образуется гидрид:

Ti + H2 ↔ TiH2

Насыщенный атомарным водородом поверхностный слой металла и обусловливает каталитическую активность d-металлов в реакциях гидрирования.

Будучи менее электроотрицательными, чем галогены, d-металлы образуют с ними разнообразные соединения. Однако интенсивность прямого взаимодействия может быть различной. Так же, как и в случае кислорода, протекание процессов галогенирования зависит от свойств образующихся продуктов, а не от электронной структуры металла.

Необходимо помнить, что в зависимости от степени окисления металлов химический характер их галогенидов меняется от солеобразного при низких степенях окисления до соединений ковалентно-полярного типа. Так, фторид скандия ScF3 – это типично ионное соединение, бесцветные мало растворимые в воде кристаллы, тетрахлорид титана TiCl4 – легкоподвижная бесцветная жидкость с резким запахом, при взаимодействии с водой образующая туман оксида титана и соляной кислоты (см. демонстрацию <http://www.youtube.com/watch?v=HjIuVnwsdhw> ), а гексафторплатина PtF6 – коричнево-красный газ, легко конденсирующийся в темно-красные кристаллы.

Среди соединений с другими неметаллами отметим бориды, нитриды, и карбиды. Во всех этих классах химических соединений можно обнаружить сходства с уже рассмотренными закономерностями образования оксидов и галогенидов, но, разумеется, каждый из них проявляет и свои особенности.

Представители всех перечисленных классов находят практическое применение в различных областях науки и техники.

В заключение приведём несколько иллюстраций к теме d-металлы (рис. 6.5. – 6.9.).



Рис. 6.5. Внешний вид редких металлов иридия, рения, рутения и осмия.



Рис. 6.6.Фотография человека, сидящего НА жидкой ртути.



Рис. 6.7. Неожиданное применение вольфрама (позолоченные грузила для рыбной ловли. Плотность вольфрама – 19,25 г/см3).



Рис. 6.8. Знакомство с нитридом титана - стойким (гарантийный срок до 100 лет) покрытием кровельных материалов с имитацией золотого блеска.



Рис. 6.9. Титановая губка – продукт восстановления TiCl4 металлическим магнием – после выгрузки из реторты в цехе. (ист. <http://www.photoxpress.ru/news_info.asp?news_id=3433370> )