

Лекция 13

**Переходные металлы 4 – 7 групп.
Элементы триады железа.**

4 ГРУППА

Ti, Zr, Hf

$(n-1)d^2ns^2$

1. Степени окисления

Ti — +4, **+3**, (+2)

Zr — +4, (+3, +2)

Hf — +4, (+3, +2)



Устойчивость CO +4
возрастает

Химические аналоги

	Ti	Zr	Hf
2. Радиусы, пм	146	160	159
$T_{пл.}^{\circ}C$	1667	1857	2230

3. Особые свойства

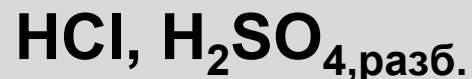
Zr не поглощает нейтроны (*для оболочек реакторов*)

Hf поглощает нейтроны (*стержни для остановки реакторов*)

Ti коррозионностойкий (1000 лет 20мкн (расчет))

4 ГРУППА

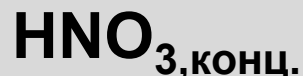
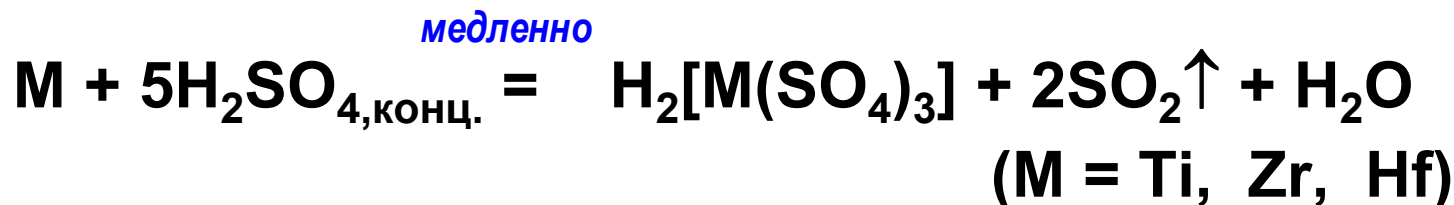
4. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)



- при комнатной t° не реагируют (*оксидная пленка*)
- при нагревании



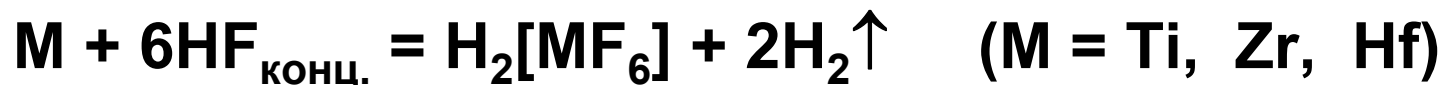
Zr, Hf – не реагируют



Ti, Zr, Hf – не реагируют (*пассивируются*)

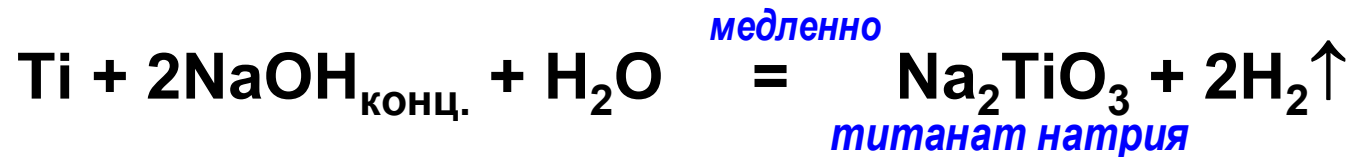
4 ГРУППА

HF_{конц.}



5. Взаимодействие со щелочами

- *при комнатной t° не реагируют*
- *при нагревании с конц. щелочью*

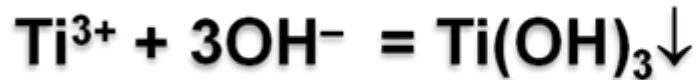


Zr, Hf – не реагируют

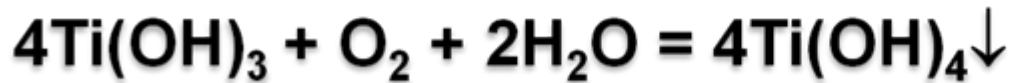
4 ГРУППА

Соединения титана в СО (+3)

1. Оксид Ti_2O_3 (в воде не растворим)
3. Гидроксид $Ti(OH)_3$ получают косв. путем



Оснóвный, восстановитель



4 ГРУППА

Соединения в СО (+4)

1. Оксиды (химически инертны)

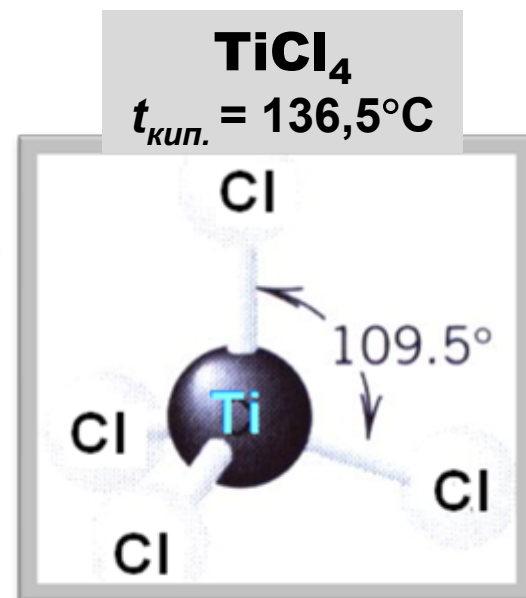
Оксид	TiO₂	ZrO₂	HfO₂
$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	-959	-1115	-1136

2. Гидроксиды MO₂·nH₂O — получают косв. путем



3. Галогениды MГ₄ (M - Ti, Zr, Hf; Г - Cl, Br, I)

*молекулярная структура
(низкие T_{пл.}, T_{кип.})*



5 ГРУППА

V, Nb, Ta

$(n-1)d^3ns^2$

1. Степени окисления

V — +5, +4, (+3, +2)

Nb — +5, +4, (+3)

Ta — +5, +4, (+3)



*Устойчивость CO +5
возрастает*

2.

Радиусы атомов,
пм

$T_{пл.}^{\circ}C$

V

134

1920

Химические аналоги

Nb

145

2467

Ta

146

3077

5 ГРУППА

3. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)

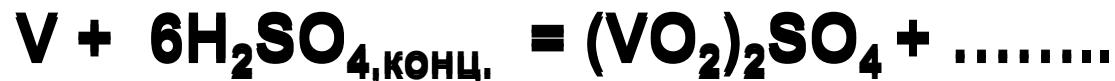
HCl, H₂SO_{4,разб.}

V, Nb, Ta — не реагируют

HF



HNO_{3,конц.} H₂SO_{4,конц.}



4. Взаимодействие с щелочами

V, Nb, Ta — не реагируют

5 ГРУППА

Оксиды M_2O_5

Метаванадиевая
кислота

1) Растворимость в воде

V_2O_5 0,07 г/л



Nb_2O_5 , Ta_2O_5 не растворяются

2) Кислотно-основные свойства

V_2O_5 амфотерный



Nb_2O_5 , Ta_2O_5 не реагируют с кислотами и

щелочами

5 ГРУППА

Оксиды MO_2

1) Растворимость в воде

VO_2 , NbO_2 , TaO_2 не растворяются

2) Кислотно-основные свойства

VO_2 амфотерный

кислотные св-ва $VO_2 + 2NaOH = Na_2VO_3 + H_2O$

основные св-ва $VO_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + H_2O$

VO^{2+} ванадил-ион

$[VO(H_2O)_5]^{2+}$ — пентаакванадил

$VO(OH)_2$ — гидроксид ванадия(IV)

NbO_2 , TaO_2 не реагируют с кислотами и щелочами

5 ГРУППА

Оксиды V_2O_3 и VO

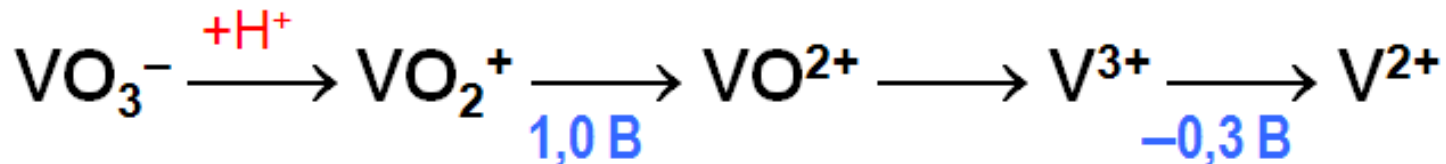
- 1) Не растворяются в воде
- 2) Кислотно-основные свойства

V_2O_3 и VO основные (*раств. в кислотах*)



- 3) Сильные восстановители

Соединения ванадия в различных СО



6 ГРУППА

Cr, Mo, W

1. Основные степени окисления

Cr — +6, +3, (+2)

Mo — +6, (+3)

W — +6, (+3)



*Устойчивость СО +6
возрастает*

2.

Электронная
конфигурация

Радиусы атомов, пм

$T_{пл.}^{\circ}C$

Cr

Mo

W

$3d^54s^1$

$4d^55s^1$

$5d^46s^2$

127

139

140

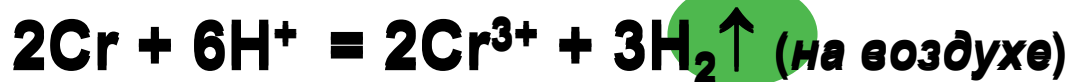
1875

2620

3395

6 ГРУППА

3. Взаимодействие с кислотами

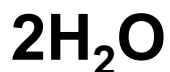
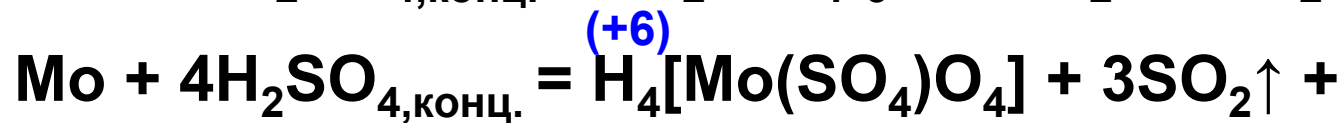
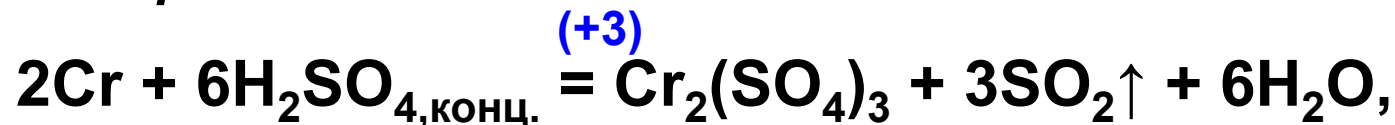


Mo, W \neq

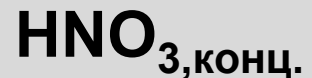


➤ при комнатной t° не реагируют

➤ при нагревании



6 ГРУППА



➤ *при комнатной t° не реагируют*

➤ *при нагревании*



4. Взаимодействие с щелочами

Cr, Mo, W не реагируют

6 ГРУППА

Соединения в СО +6

1. Оксиды MO_3

1) Устойчивость

CrO_3 — *нестабилен* (разл. Cr_2O_3)

MoO_3 , WO_3 — *термически устойчивы*

2) Растворимость в воде

CrO_3 *растворяется в воде*

MoO_3 , WO_3 *не растворяются*

2. Кислоты



$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *молибденовая кислота*

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *вольфрамовая кислота*

очень слабые

6 ГРУППА

Соединения в СО +6

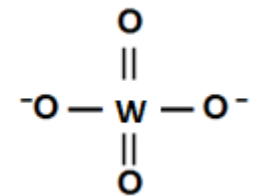
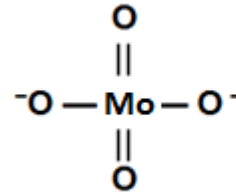
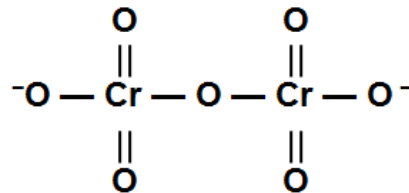
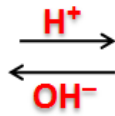
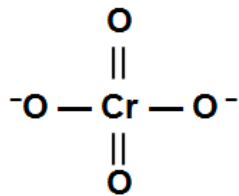
3. Соли

Бихроматы

Хроматы

Молибдаты

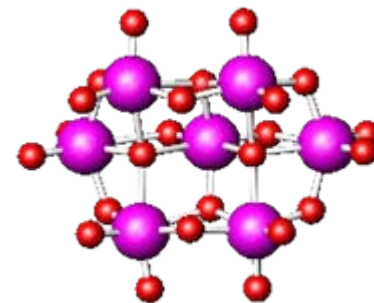
Вольфраматы



Изополианион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Изополианион $[\text{M}_7\text{O}_{24}]^{6-}$



6 ГРУППА

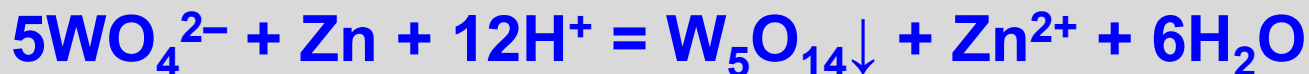
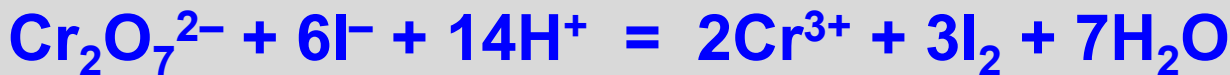
Соединения в СО +6

3. Соли

Бихроматы	Хроматы	Молибдаты	Вольфраматы
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}

устойчивость СО +6 ↑

окислительная способность ↓

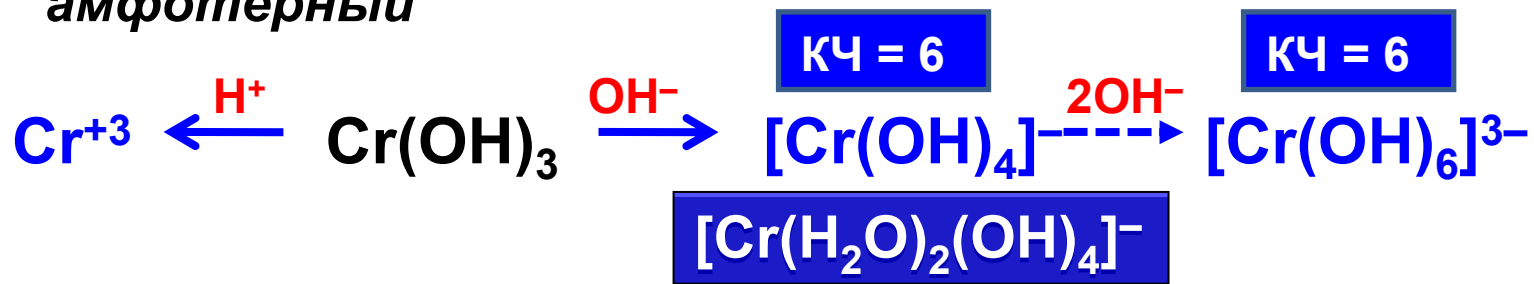


6 ГРУППА

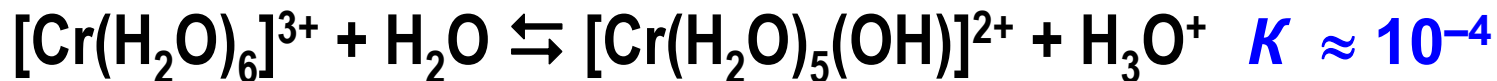
Соединения хрома в СО +3

1. Оксид Cr_2O_3 – не раствор. в воде, кислотах, щелочах
2. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – получают косв. путем

амфотерный



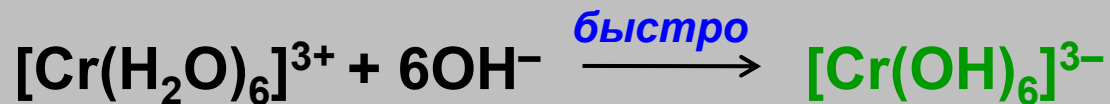
3. Соли – гидролизуются



6 ГРУППА

Соединения хрома в СО +3

4. Комплексы (КЧ = 6)



Соединения хрома в СО +2

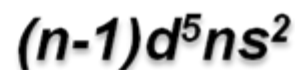
1. Оксид CrO – не раствор. в воде

2. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – получают косв. путем, основной, восстановитель

3. Соли $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ восстановители

7 ГРУППА

Mn, Tc, Re



1. Основные С. О.

Mn — +7, +6, +4, **+2**

Tc — **+7**, +6, +4

Re — **+7**, +6, +4

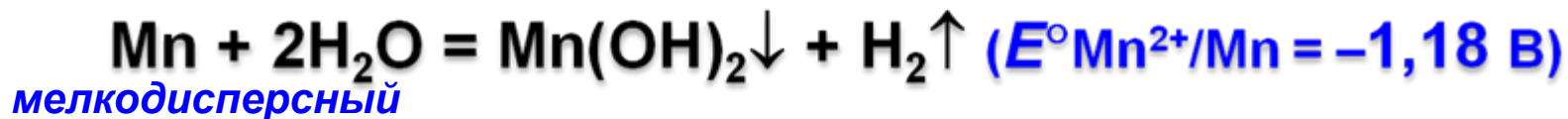


*Устойчивость СО +7
возрастает*

2.

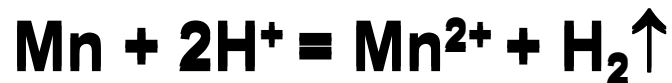
	Mn	Tc	Re
Радиусы атомов, пм	130	136	137
$T_{пл.}^{\circ}C$	1245	2200	3149

3. Взаимодействие с водой



7 ГРУППА

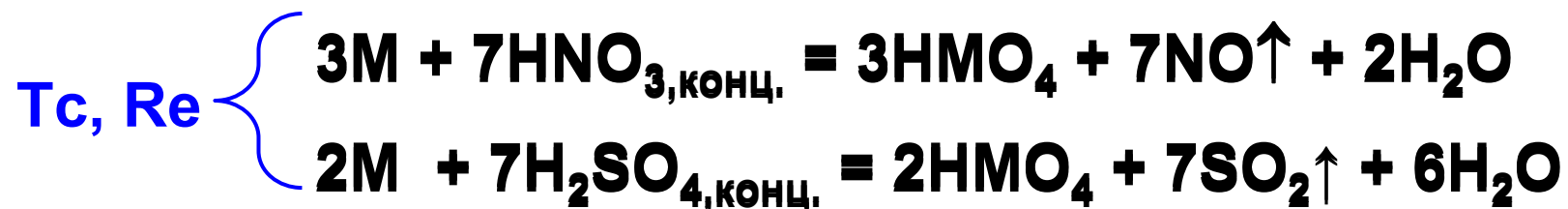
4. Взаимодействие с кислотами



Tc, Re не реагируют



Mn ≠ (на холоду)



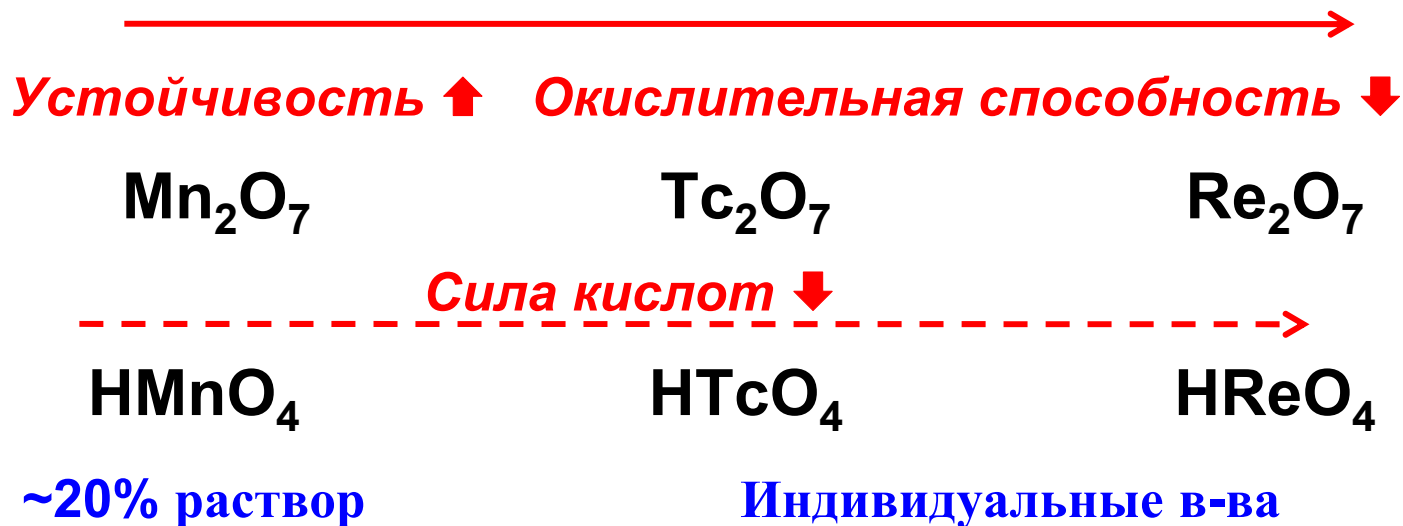
5. Взаимодействие с щелочами

Mn, Tc, Re не реагируют

7 ГРУППА

Соединения в СО +7

1. Оксиды M_2O_7 и кислоты HMO_4



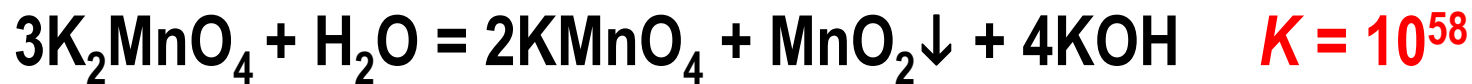
2. Соли

Перманганаты	Пертехнетаты	Перренаты
MnO_4^-	TcO_4^-	ReO_4^-

7 ГРУППА

Соединения в СО +6

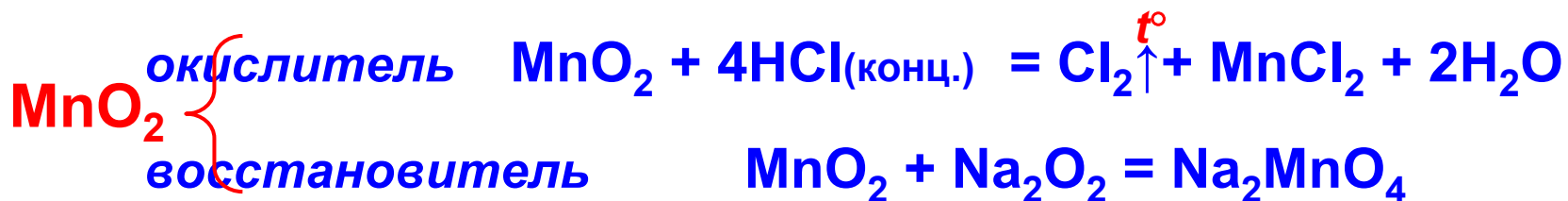
Соли – манганаты MO_4^{2-} (в растворах диспропорционируют)



Соединения в СО +4

Оксиды MnO_2 TcO_2 ReO_2

в воде, кислотах, щелочах не растворяются



7 ГРУППА

Соединения марганца в СО +2

1. Оксид MnO

- 1) *В воде не растворяется*
- 2) *Оснóвный*

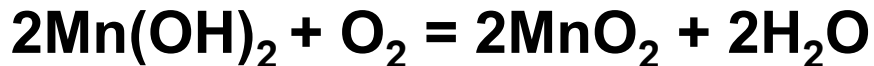
2. Гидроксид Mn(OH)₂

1) $K_2 \cong 10^{-4}$

- 2) *Оснóвный*



- 3) *Восстановитель*



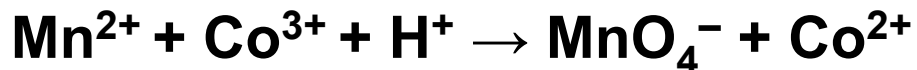
7 ГРУППА

Соединения марганца в СО +2

3. Соли

$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \neq$ *не гидролизуются*

Устойчивы



4. Комплексы

С монодентатными лигандами малоустойчивы



С бидентатными лигандами устойчивы



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Органогены – *входят в состав органических молекул (C, H, N, O, P, S)*
2. Жизненно-необходимые (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn и др.) – *присутствуют в значительных количествах*
3. Биогенные – *дефицит нарушает жизнедеятельность, избыток вызывает заболевания (Cr, Si, Ti, V и др.).*
4. Примесные биологические функции не установлены

(4 группа)

Ti – (20 мг) биогенный (*Кладофора 0,03 %*)

(5 группа)

V – жизненно-необходимый (0,11 мг) (*Асцидии 1,9 г/л*)

(6 группа)

Cr – биогенный элемент

Mo – жизненно необходимый (ферменты)

W – примесный (ферменты архебактерий)

(7 группа)

Mn – жизненно необходимый (*во всех раст. и животн. организмах, кроме куриного белка*). В крови 0,02 мг/л

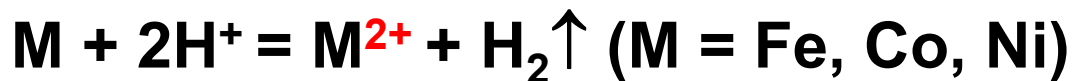
8 – 10 ГРУППЫ Fe, Co, Ni

1. Свойства атомов

	Fe	Co	Ni
Электрон. конфигурация	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Радиусы атомов, пм	126	125	124
Устойчивые СО	+2, +3 , +6	+2 , +3	+2
$E^\circ(M^{2+} + 2e^- = M)$, В	<u>-0,44</u>	<u>-0,28</u>	<u>-0,26</u>
$E^\circ(M^{3+} + e^- = M^{2+})$, В	+0,77	+1,82	

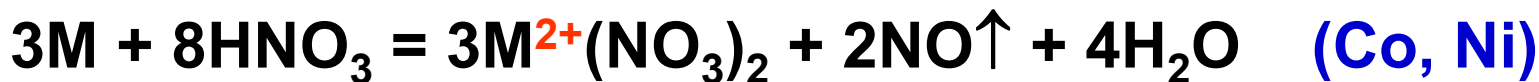
2. Взаимодействие с кислотами ($E^\circ < 0$)

HCl, H₂SO_{4,разб.}



Fe, Co, Ni

$\text{HNO}_{3,\text{разб.}} (\sim 30 \%)$

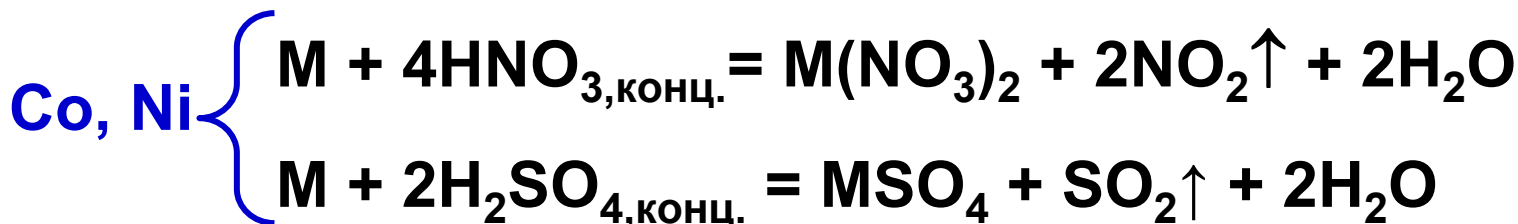
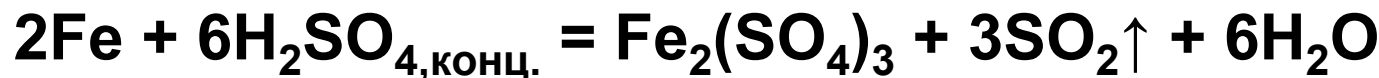
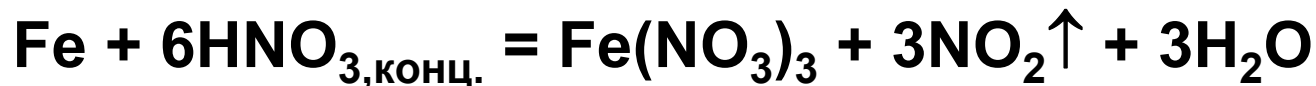


$\text{HNO}_{3,\text{конц.}}$

$\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{конц.}}$

➤ *на холоду* Fe, Co, Ni **пассивируются**

➤ *при нагревании*



Fe, Co, Ni

3. Взаимодействие со щелочами

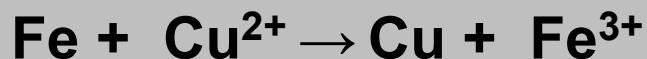
Fe, Co, Ni не взаимодействуют

4. Fe, Co, Ni - пирофорные вещества

5. Коррозия железа



Cu



Коррозия усиливается

Zn



Коррозия уменьшается

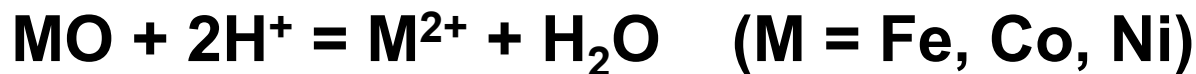
Fe, Co, Ni

Соединения в СО +2

1. Оксиды MO

1) Тугоплавкие, нерастворимые в воде

2) Оснóвные



2. Гидроксиды M(OH)₂

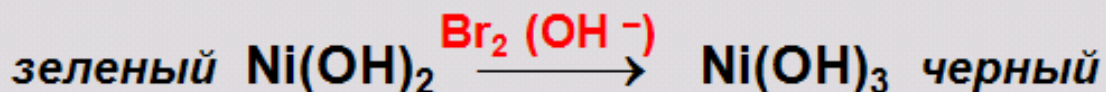
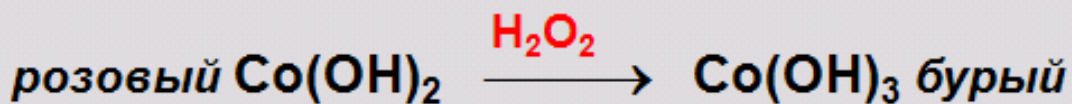
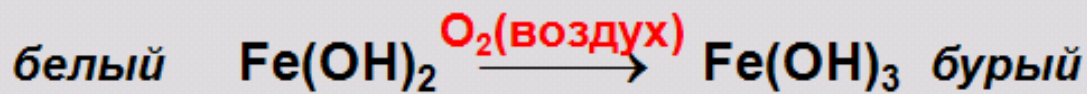
1) Получение $M^{2+} + 2OH^- = M(OH)_2 \downarrow$ (M = Fe, Co, Ni)

2) Оснóвные

3)	Fe(OH)₂	Co(OH)₂	Ni(OH)₂
ПР	$8 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-18}$
K ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
E°M(OH) ₃ /M(OH) ₂ , В	-0,56	0,20	0,49

Fe, Co, Ni

Соединения в СО +2



восстановительная
способность
уменьшается

2. Гидроксиды M(OH)_2

1) Получение $\text{M}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{M(OH)}_2 \downarrow$ (M = Fe, Co, Ni)

2) Оснóвные

3)	Fe(OH)_2	Co(OH)_2	Ni(OH)_2
ПР	$8 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-18}$
K_2	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$E^\circ_{\text{M(OH)}_3/\text{M(OH)}_2}, \text{ В}$	-0,56	0,20	0,49
$E^\circ_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}, \text{ В}$	0,77	1,82	

Fe, Co, Ni

3. Соли

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} – гидролизуются слабо

Fe^{2+} – слабый восстановитель ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$)

Co^{2+} , Ni^{2+} – восстан. способностью не обладают

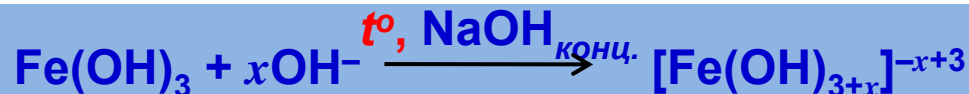
Соединения железа в СО +3

1. Оксид Fe_2O_3 оснóвный

2. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$

1) Очень плохо растворим в воде $\text{ПР} = 6 \cdot 10^{-39}$

2) Оснóвный $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$



3) Очень слабое основание $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$, $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$

Fe, Co, Ni

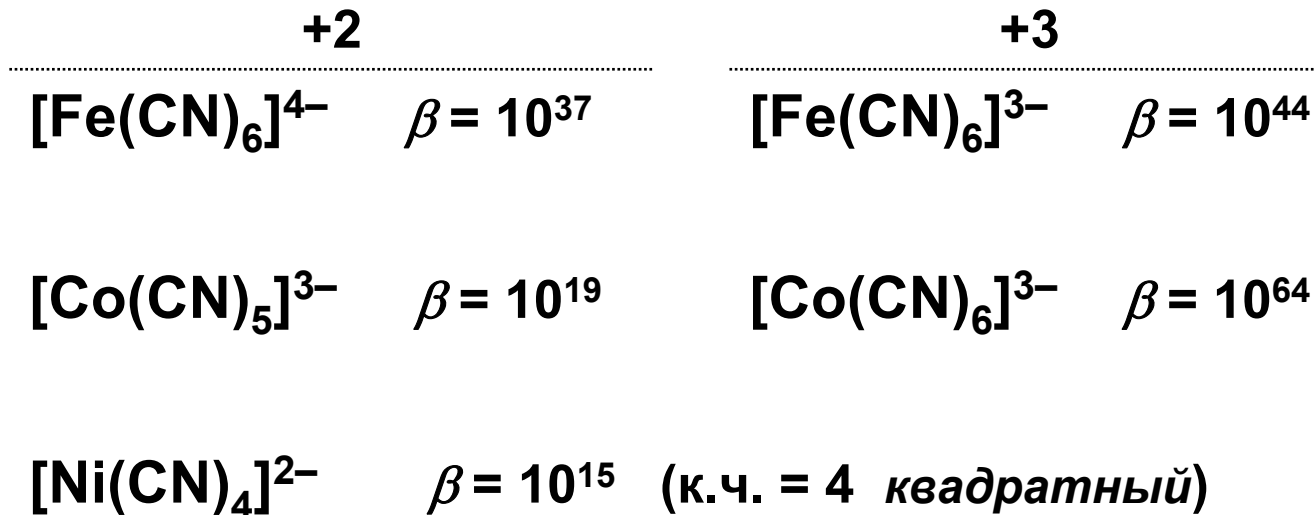
3. Соли

Гидролизуются



Комплексные соединения

1. Лиганд CN^-



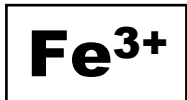
Fe, Co, Ni

2. Лиганд NH_3

Fe(II) и Fe(III) комплексов с NH_3 не образуют

+2		+3	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\beta = 10^4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\beta = 10^{36}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$\beta = 10^8$		

3. Лиганд Γ^-



*Устойчивость
падает*



Fe, Co, Ni

Co²⁺

F⁻ (КЧ = 6); Cl⁻, Br⁻, I⁻ (КЧ = 4)



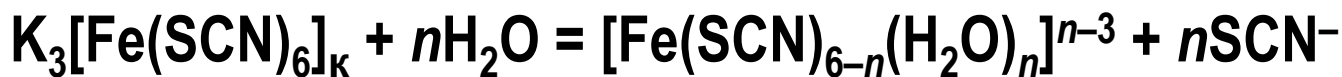
октаэдрический

тетраэдрический

Co³⁺

устойчивых комплексов с Γ⁻ не образует

4. Лиганд SCN⁻



Fe – жизненно-необходимый (5 г (57% гемоглобин))

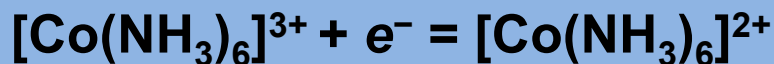
Co – жизненно-необходимый и биогенный (витамин B12)

Ni – биогенный

Изменение электродного потенциала при образовании комплексов и малорастворимых веществ

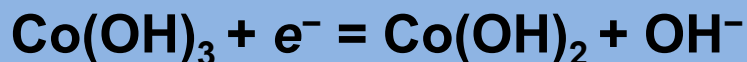
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{Co^{3+}}{Co^{2+}}$$

+2	+3
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \quad \beta_1 \approx 10^4$	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \quad \beta_2 \approx 10^{36}$
$Co(OH)_2 \quad ПР \approx 10^{-16}$	$Co(OH)_3 \quad ПР \approx 10^{-43}$



$$[Co^{2+}] = \frac{1}{\beta_1} \quad [Co^{3+}] = \frac{1}{\beta_2}$$

$$E^\circ_{(Co(NH_3)_6^{3+})/(Co(NH_3)_6^{2+})} = E^\circ_{Co^{3+}/Co^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\beta_1}{\beta_2} = 1,82 + 0,059 \cdot (-32)$$



$$E^\circ_{Co(OH)_3/(Co(OH)_2)} = E^\circ_{Co^{3+}/Co^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{ПР(Co(OH)_3)}{ПР(Co(OH)_2)} = 1,82 + 0,059 \cdot (-27)$$