

Лекция №1

Неорганическая химия

Переходные металлы с 4 по 7 группы



Физические свойства IV группа Ti, Zr, Hf

Элемент?	№	Электронная конфигурация	Когда и кем открыт	Плотность, г/см ³	T _{плав.} , °C	T _{кип.} , °C	Степени окисления
Титан (др.-гр. титан) Ti	22	[Ar]3d ² 4s ²	1795 М.Г. Клапрот	4,54	1667	3285	+4, +3, +2, 0, (-1)
Цирконий (араб. киноварь) Zr	40	[Kr]4d ² 5s ²	1789 М.Г.Клапрот	6,51	1857	4200	+4, (+3), +2, (+1), 0, (-1)
Гафний (лат. Копенгаген) Hf	72	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	1923 Ж.Урбен Н.Костер Д.Хевеши	13,31	2233	>4600	+4, (+3), (+2), (-1)

Нахождение в природе

- Ti — в коре 0,63% по массе, основные минералы: рутил TiO_2 , ильменит FeTiO_3 , перовскит CaTiO_3 и еще более ста других.
- Zr — в коре 0,016% по массе, основные минералы: циркон ZrSiO_4 , бадделеит ZrO_2 , всего более 30 минералов.
- Hf — $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, собственных минералов не имеет, но часто сопутствует циркону в виде гафнона HfSiO_4 .

Получение в промышленности

- Все элементы IV группы обычно получают восстановлением хлоридов или фторидов MX_4 с помощью активных металлов (Mg, Ca, Na).



- Для более полной очистки используют, например, иодидное рафинирование (процесс Ван-Аркеля де Бура):

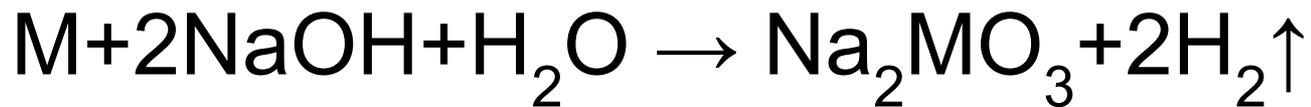


Химические свойства

- Металлы инертны из-за пассивации, однако хорошо растворимы в плавиковой, щавелевой и т.п. кислотах ввиду комплексообразования:



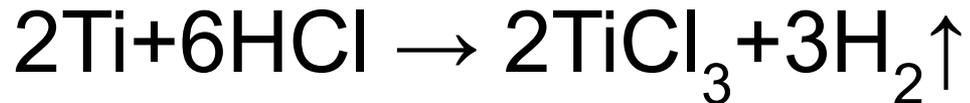
- Металлы и оксиды при нагревании медленно растворяются в щелочах:



- Галогениды MX_4 — б/цв твердые в-ва, но $TiCl_4$ — жидкость!
- Также возможно получение оксосоединений типа $TiOSO_4$ со сложным строением.

Химические свойства

- Низшие степени окисления характерны только для титана, так при нагревании он реагирует с разбавленными кислотами:



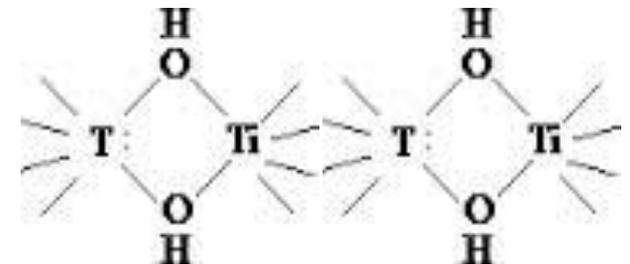
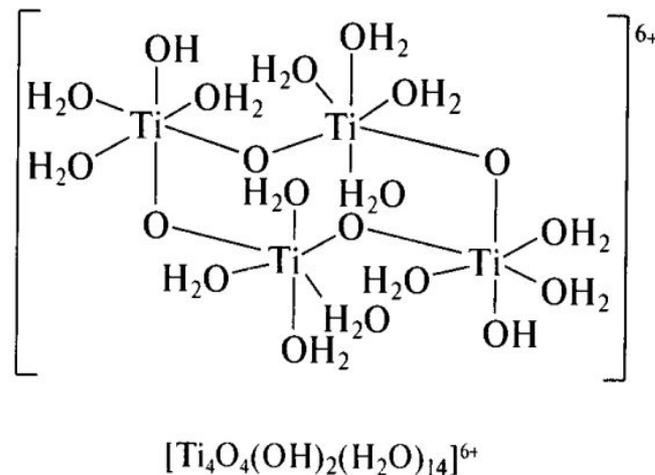
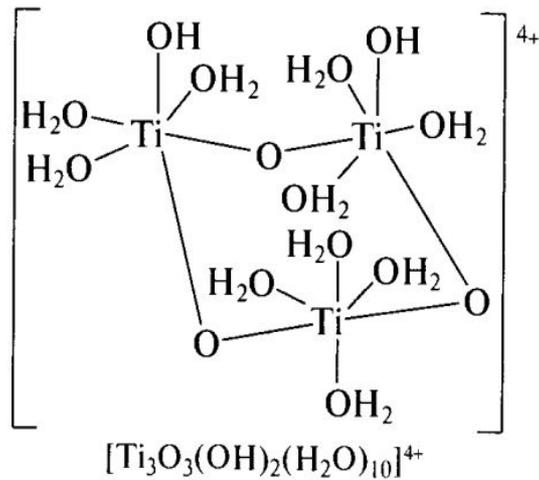
- Аналогично с плавиковой кислотой, но в таких условиях происходит диспропорционирование:



- Кроме того, для титана получены субоксиды состава Ti_{1-x}O , Ti_3O , Ti_6O , имеющие кластерное строение.

Полисоединения элементов IV группы

- При гидролизе некоторых соединений (MX_4) возможно получить соединения состава $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, состоящее из длинных связанных цепей (для титана) или слоев и объемных структур, например кластерного типа.



Сводная таблица цветов ионов в растворе.

	+4	+3	+2
Ti	Бесцветный (КЧ=6)	Фиолетовый (КЧ=4) Коричневый (КЧ=6)	Зеленый (КЧ=6)
Zr	Бесцветный (КЧ=6)	?	?
Hf	Бесцветный (КЧ=6)	?	?

Применение

- Ti — активно используется в металлургии (сверхлегкие и сверхпрочные сплавы, сплавы с эффектом памяти), самоочищающиеся поверхности (TiO_2).
- Zr — добавка в некоторые сплавы, отражатель нейтронов.
- Hf — поглотитель нейтронов в ядерных реакциях



Физические свойства V группа. V, Nb, Ta

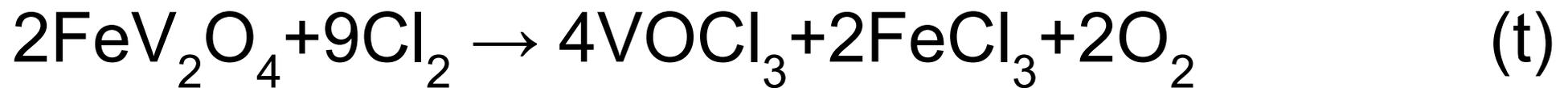
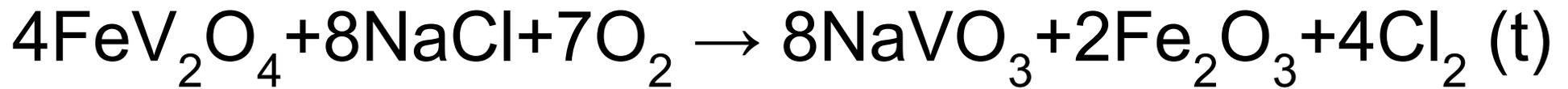
Элемент	№	Электронная конфигурация	Когда и кем открыт	Плотность, г/см ³	Тплав., °С	Ткип., °С	Степени окисления
Ванадий (ск. Ванадис) V	23	[Ar]3d ³ 4s ²	1830 Н. Сефстрём	6,11	1920	3400	+5, +4, +3, (+2), 0, (-1), (-3)
Ниобий (дочь Тантала Ниоба) Nb	41	[Kr]4d ³ 5s ²	1801 Ч.Хатчет	8,57	2470	4760	+5, +4, (+3), (+2), (+1), 0, (-1)
Тантал (др.-гр. Тантал) Ta	73	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	1802 А.Г.Экеберг	16,65	3000	5500	+5, (+4), (+3), (+2), 0, (-1)

Нахождение в природе

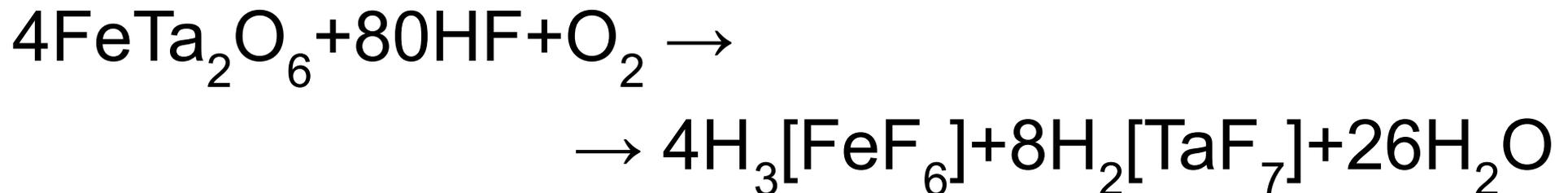
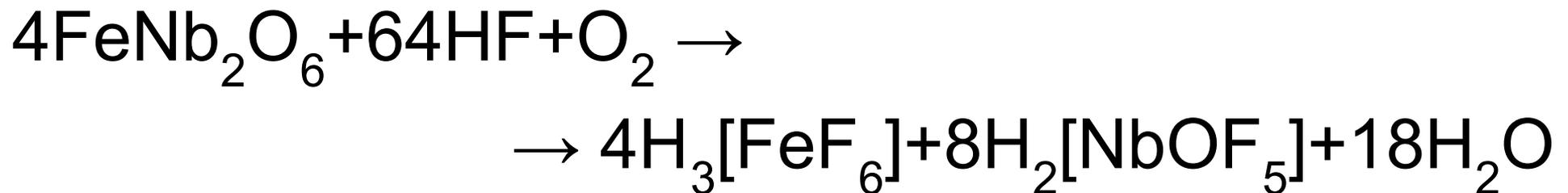
- V — в коре 0,014% по массе, основные минералы: патронит VS_4 , ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ и еще около 90 других.
- Nb — в коре 0,002% по массе, основные минералы: ферроколумбит $FeNb_2O_6$ и пр.
- Ta — 0,0017% по массе, основные минералы: ферротанталит $FeTa_2O_6$ и пр.
- Тем не менее, данные элементы намного чаще встречаются в виде примесей в иных минералах.

Получение в промышленности

- Ванадий чаще всего получают из шлака после обработки железных руд в виде FeV_2O_4 :



- Ниобий и тантал также получают из шлака, однако разделяют их фтороводородом:

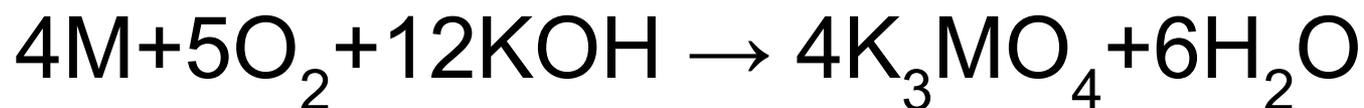


Химические свойства

- Металлы также очень инертны, особенно Nb, Ta.
- Ванадий растворяется только в конц. кислотах, прочие же металлы — только в HF и его смесях:

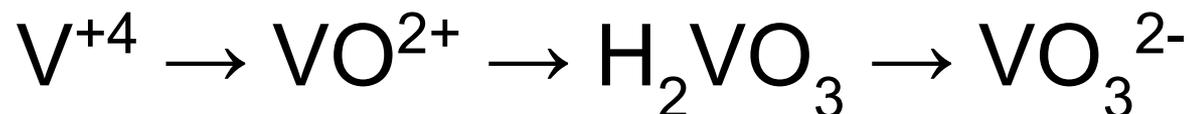
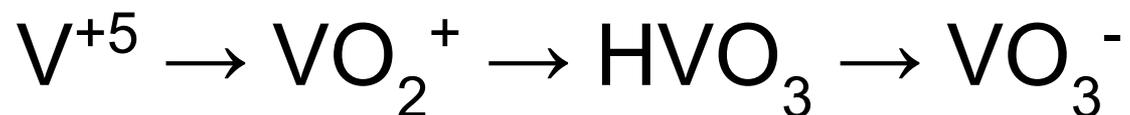


- Также они растворимы при сплавлении с конц. щелочами в присутствии окислителей :



Формы ванадия в растворе

- В зависимости от pH ванадий может принимать различные формы:



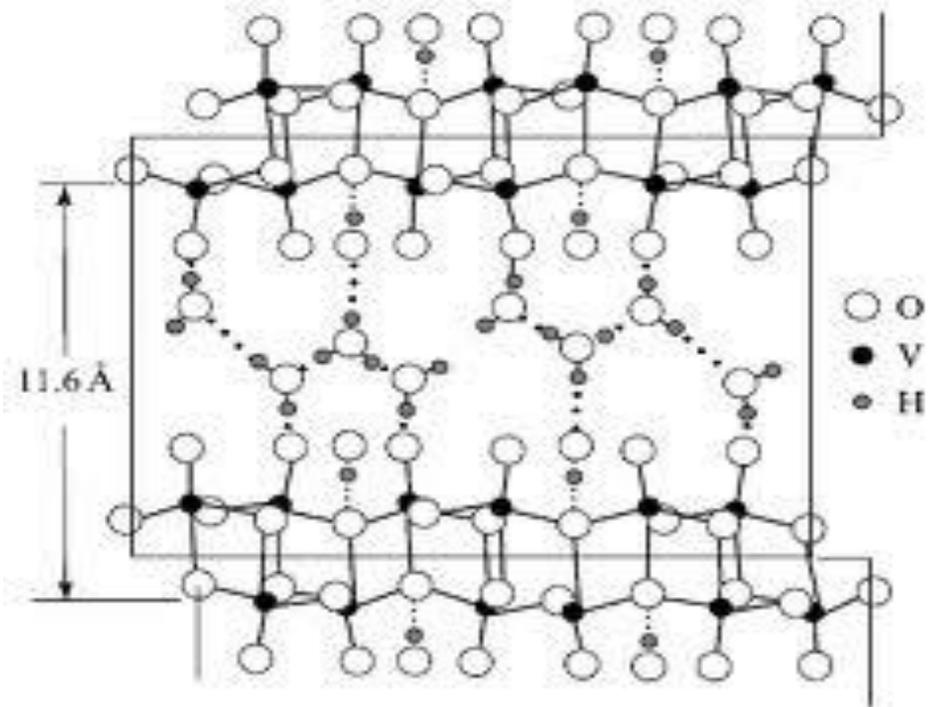
сверх-кислая → кислая → нейтральная → щелочная

- Кроме того, известен аналогичный оксокатион для $V^{+3} \rightarrow VO^+$.
- Подобные оксокатионы проявляются и у Nb с Ta, но в чуть меньшей степени.

Полисоединения элементов 5-й группы

- Анионы ванадиевых кислот при изменении pH образуют гигантские полисоединения в виде, как правило, чередующихся слоев, составленных из октаэров $[VO_6]$, между которыми можно встроить иные соединения:

- Также можно выделить



Сводная таблица цветов ионов в растворе.

	+5	+4	+3	+2
V	Желто-красный , бесцветный	синий	зеленый	фиолетовый
Nb	бесцветный	синий	?	?
Ta	бесцветный	?	?	?

Применение

- V, Nb и Ta часто используются как легирующие добавки к стали, а также иногда в виде отдельных сплавов (феррованадий) и бронз.
- Производные ванадия также активно используются в катализе, источниках тока и т. п.
- Соединения ниобия (карбид) используются как антикоррозийные покрытия для турбин самолетов и т. д.
- Сверхпроводники

Физические св-ва. 6-я группа.

Cr , Mo , W

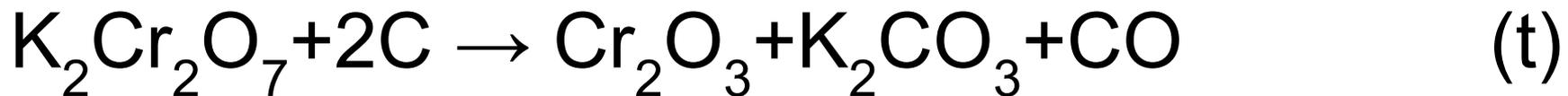
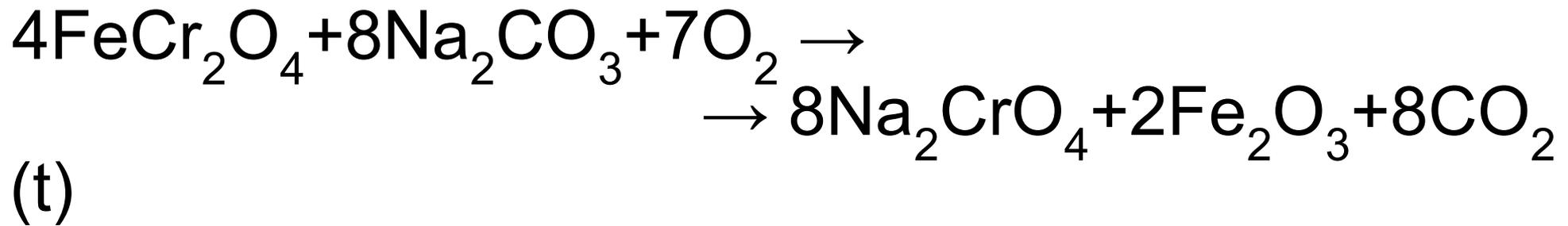
Элемент	№	Электронная конфигурация	Когда и кем открыт	Плотность, г/см ³	Тплав., °С	Ткип., °С	Степени окисления
Хром (гр. цветной) Cr	24	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	1797 Л.Н. Воклен	7,23	1860	2680	+6, (+5), (+4), +3, +2, 0
Молибден (др.-гр. свинец) Mo	42	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	1778 К.Шееле	10,22	2620	4630	+6, +5, +4, +3, +2, 0
Вольфрам (нем. волчья пена) W	74	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	1783 Элюар	19,30	3410	>5500	+6, (+5), (+4), (+3), (+2), 0

Нахождение в природе

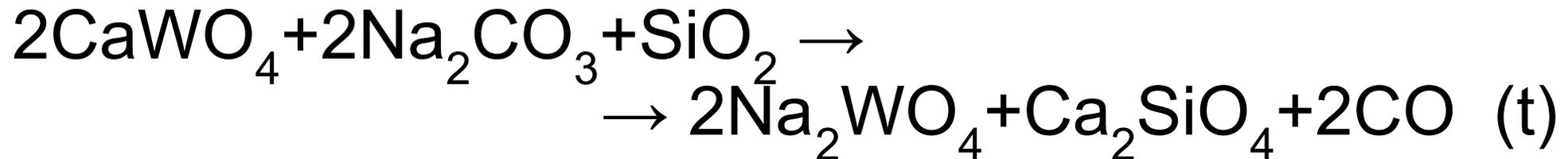
- Cr — в коре 0,035% по массе, основные минералы: хромит FeCr_2O_4 , крокоит PbCrO_4 и пр.
- Mo — в коре $3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, основные минералы: молибденит MoS_2 , повеллит CaMoO_4 и пр.
- W — 0,0017% по массе, основные минералы: вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, шеелит CaWO_4 и пр.

Получение в промышленности

- Технический хром удобно получать из хромита:



- Вольфрам обогащают обычно флотацией, а после этого очищают т. н. щелочным методом:

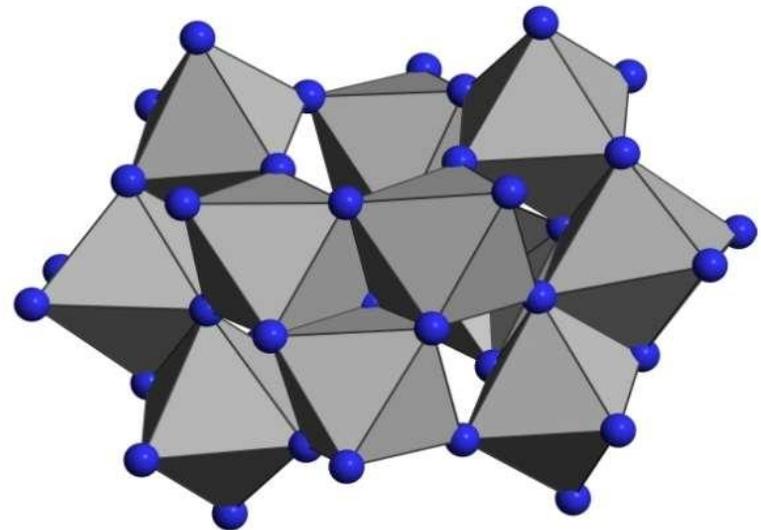
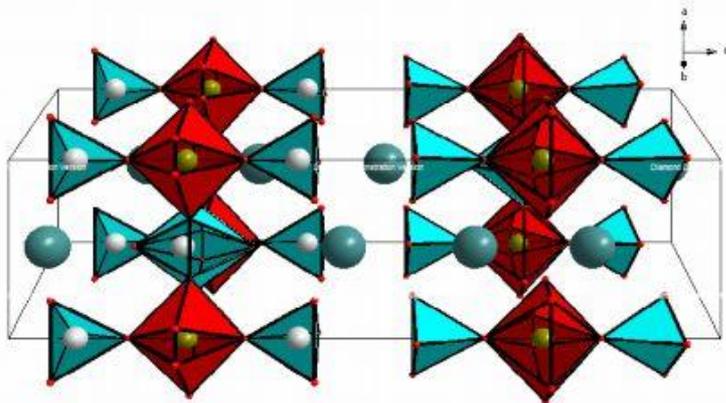


Химические свойства

- Металлы пассивируются в конц. кислотах.
- Хром хорошо растворяется в разб. кислотах:
$$\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$$
 (в отсутствие окислителей)
- Не происходит растворения в щелочах.
- Mo, W инертны по отношению к кислотам
- Все металлы окисляются в щелочных расплавах:
$$\text{M} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Полисоединения элементов 6-й группы

- Все элементы 6-й группы образуют изополисоединения. M^{+6} чаще всего образует цепочки из сцепленных вершинами тетраэдров состава $M_n O_{3n+1}^{2-}$.
- Кроме этого, возможны трехмерные каркасы из октаэдров $[MO_6]$, сцепленных ребрами или вершинами и т.д.



Сводная таблица цветов ионов в растворе.

	+6	+5	+4	+3	+2
Cr	Оранжевый, жёлтый	голубой	зеленый	Фиолетовый (зависит от количества)	голубой
Mo	Красный желтый бесцветный	синий	темно-коричневый черный	зеленый	оранжевый
W	Фиолетовый бесцветный	желтый красный	бурый	темно-красный черный	?

Применение

- Cr — в металлургии: нержавеющие стали, декоративные покрытия; также зеркала, абразивы; в хим. промышленности: пигменты, катализаторы и т.п.
- Mo, W — часто используются как добавка к сталям для придания жаропрочности и твердости сплавам, соединения известны как катализаторы. Кроме этого используются в электронике и т.п.

Физические свойства

VII группа

Mn, Tc, Re

Элемент	№	Конфигурация	Где и кем открыт	Плотность, г/см ³	T _{пл.} °C	T _{кип.} °C	Степень окисления
Марганец (нем. марганцевая руда)	25	[Ar]3d⁵4s²	Йохан, 1774	7,43	1244	2061	0, +2, +3, +4, +5, +6,+7
Технеций (лат. техника)	43	[Kr]4d⁵5s²	Перье, Сегре, 1937	11,5	2172	4877	0, +4, +7
Рений (лат. Рейн)	75	[Xe]4f¹⁴5d⁵6s²	Ноддак, 1925	21	3180	5756	+4, +7

Нахождение в природе

- Mn – в коре 0,1% по массе, основные минералы: пиролюзит MnO_2
- Tc – синтетический элемент
- Re – в коре $7 \cdot 10^{-8}\%$ по массе, рассеянный элемент (примесь молибденита), основной минерал: CuReS_4 – джезказганит.

Получение в промышленности

- Mn – восстановление пиролюзита при нагревании: $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$; $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- Tc – получают из радиоактивных отходов промышленности
- Re – обжиг минералов с последующим восстановлением:
 $4\text{ReS}_2 + 15\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7 + 8\text{SO}_2$;
 $\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2 = 2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}$

Химические свойства

- В высших степенях окисления – сильные окислительные свойства, в низших – практически не проявляют восстановительных
- Марганец растворим в кислотах достаточно быстро, рений – гораздо медленнее
- С щелочами марганец реагирует только в присутствии окислителей

Сводная таблица цветов ионов в растворе

- Тут с таблицей будет неудобно, так как рений и технеций в растворах являются бесцветными, а марганец проявляет самую различную окраску: +2 – бесцветный раствор (в твёрдом – очень слабо-розовый), +4 – бурый, +5 – синий (в сильнощелочных средах), +6 – зелёный, +7 – от розового до фиолетового (в зависимости от концентрации ионов)

Применение

- Марганец: добавки в стали с самыми различными свойствами – прочность, износостойчивость ит.д. Оксид марганца применяется в элементах Лекланше. Применение в органическом синтезе.
- Технеций: источник излучения в медицине
- Рений: высокая каталитическая способность, добавки к сталям повышают их жаропрочность, использование в высокотемпературных термопарах.