

# Лекция №1

## *Неорганическая химия*

### Переходные металлы с 4 по 7 группы



# Физические свойства IV группа Ti, Zr, Hf

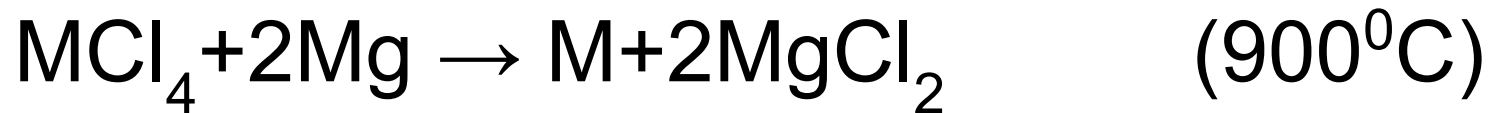
| Элемент?                        | №  | Электронная конфигурация                             | Когда и кем открыт                   | Плотность, г/см <sup>3</sup> | T <sub>плав.</sub> , °C | T <sub>кип.</sub> , °C | Степени окисления           |
|---------------------------------|----|--|--------------------------------------|------------------------------|----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

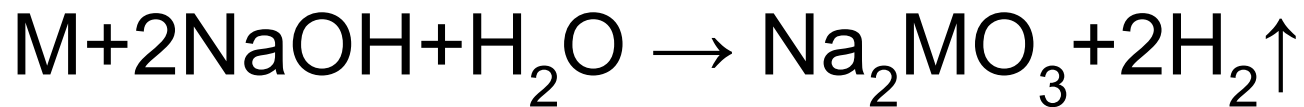


# Химические свойства

- 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:

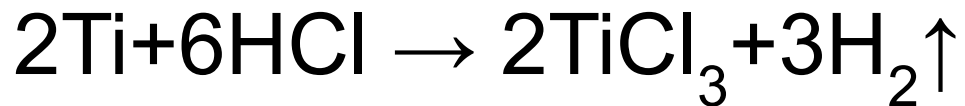


- Галогениды  $MX_4$  — б/цв твердые в-ва, но  $TiCl_4$  — жидкость!

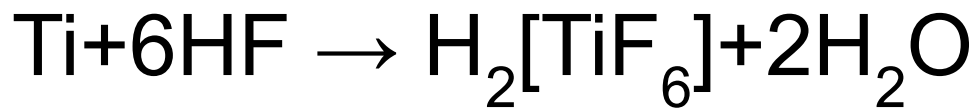
- Также возможно получение оксосоединений типа  $TiOSO_4$  со сложным строением.

# Химические свойства

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



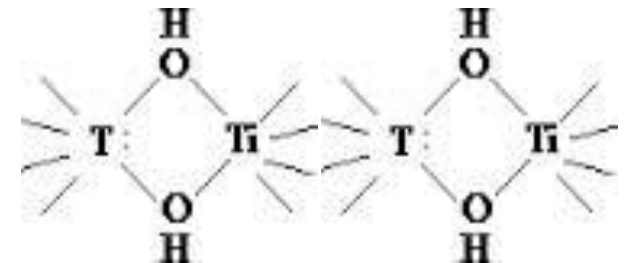
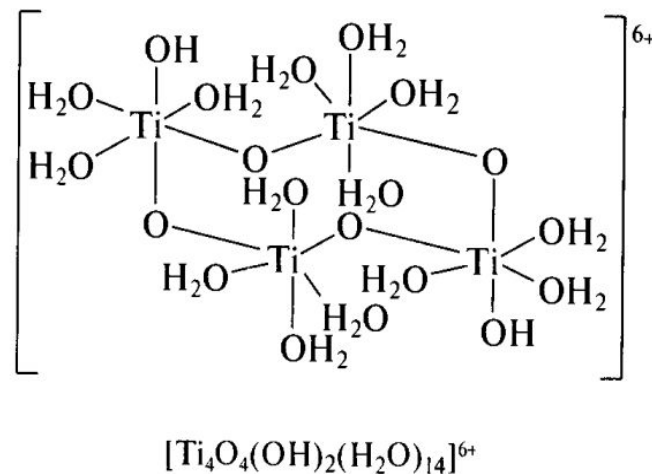
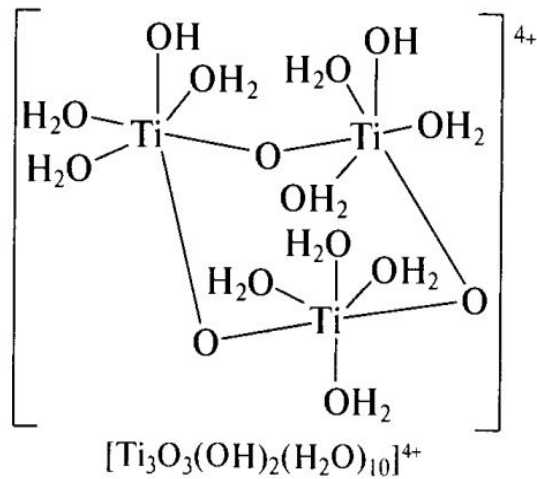
- Аналогично с плавиковой кислотой, но в таких условиях происходит диспропорционирование:



- Кроме того, для титана получены субоксиды состава  $\text{Ti}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}$ , имеющие кластерное строение.

# Полисоединения элементов IV группы

- При гидролизе некоторых соединений ( $\text{MX}_4$ ) 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)<br>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 ( $\text{TiO}_2$ ).
- Zr — добавка в некоторые сплавы, отражатель нейтронов.
- Hf — поглотитель нейтронов в ядерных реакциях



# Физические свойства V группа. V, Nb, Ta

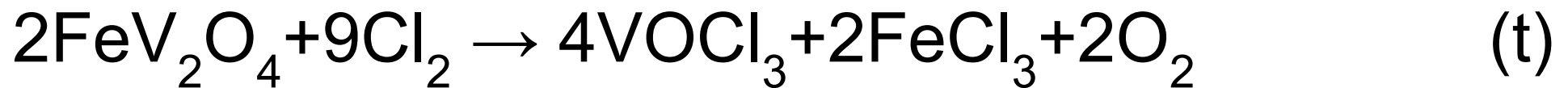
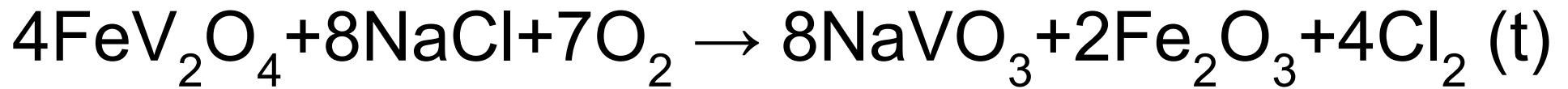
| Элемент                              | №  | Электронная конфигурация                             | Когда и кем открыт | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Тплав., °С | Ткип., °С | Степени окисления                 |
|--------------------------------------|----|--|--------------------|------------------------------|------------|-----------|-------------------------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

# Нахождение в природе

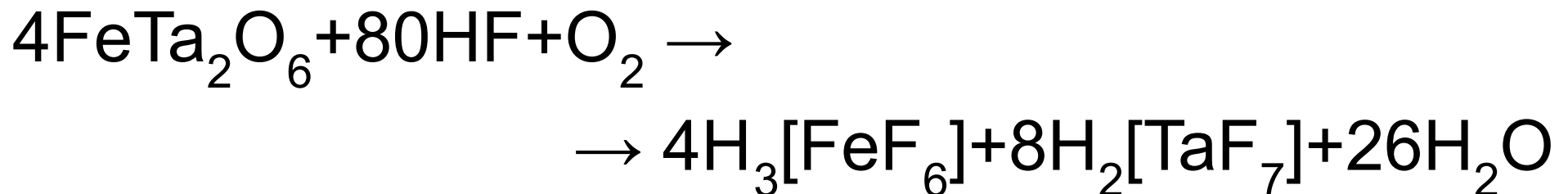
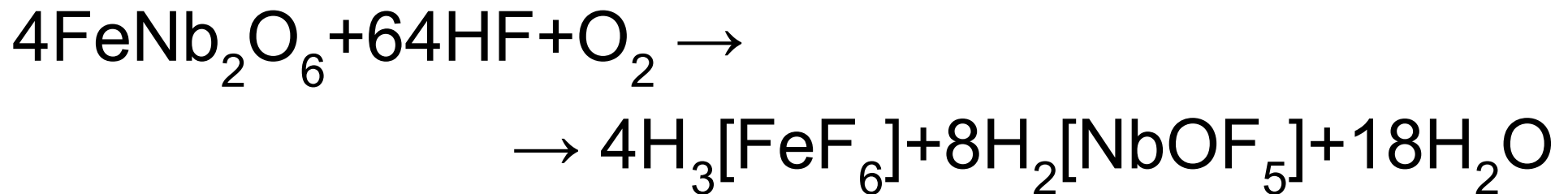
- V — в коре 0,014% по массе, основные минералы: патронит  $VS_4$ , ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и еще около 90 других.
- Nb — в коре 0,002% по массе, основные минералы: ферроколумбит  $FeNb_2O_6$  и пр.
- Ta — 0,0017% по массе, основные минералы: ферротанталит  $FeTa_2O_6$  и пр.
- Тем не менее, данные 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  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ :

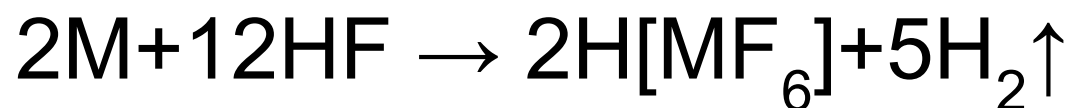
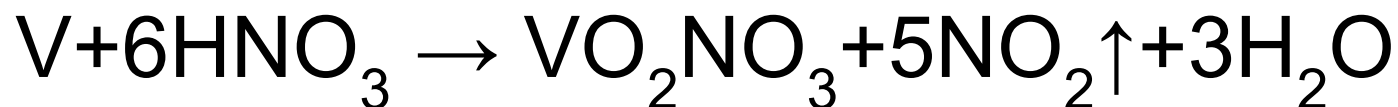


- Ниобий и тантал также получают из шлака, однако разделяют их фтороводородом:

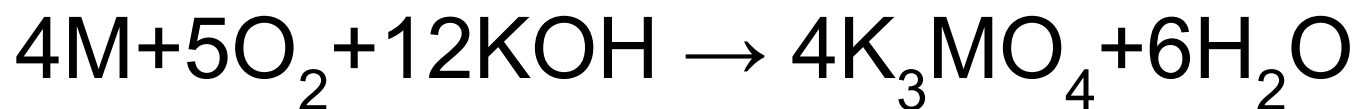


# Химические свойства

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

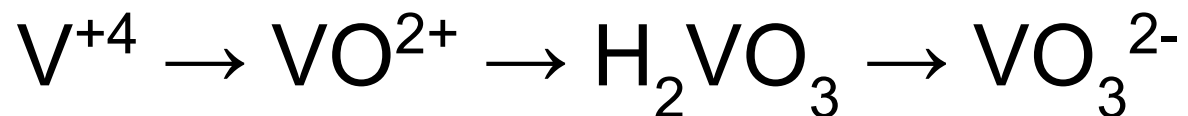
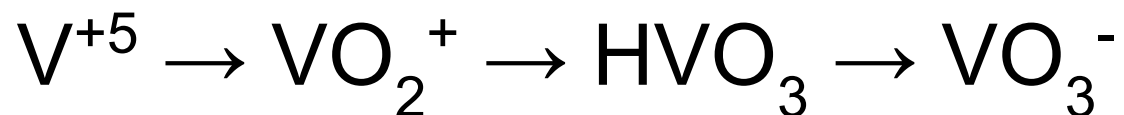


- Также они растворимы при сплавлении с конц. щелочами в присутствии окислителей :



# Формы ванадия в растворе

- В зависимости от pH ванадий может принимать различные формы:



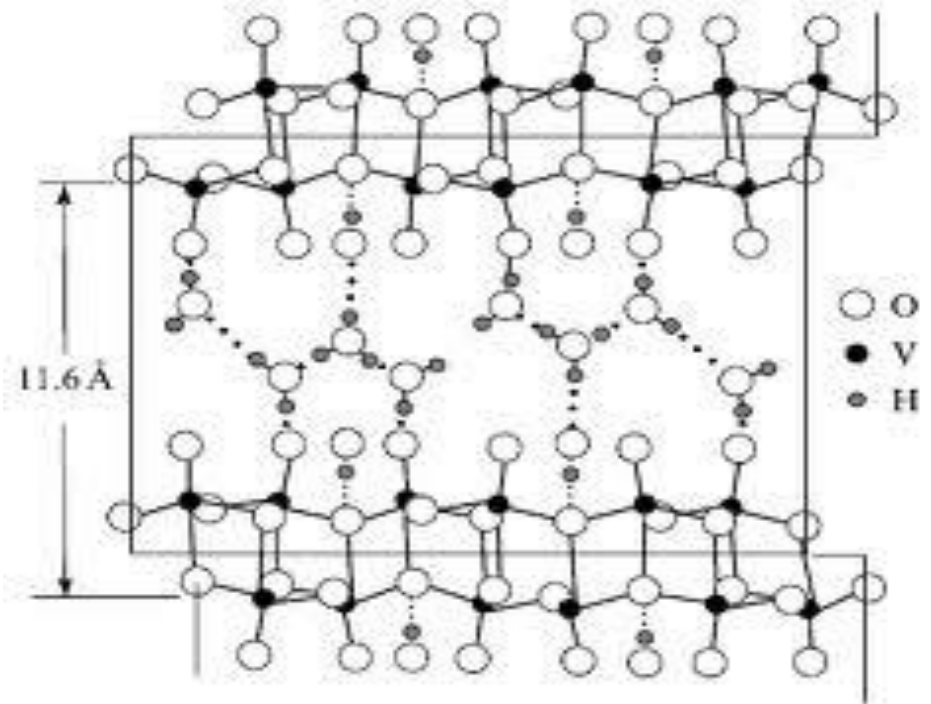
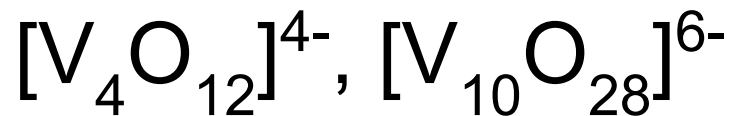
сверх-кислая → кислая → нейтральная → щелочная

- 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<br>, 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

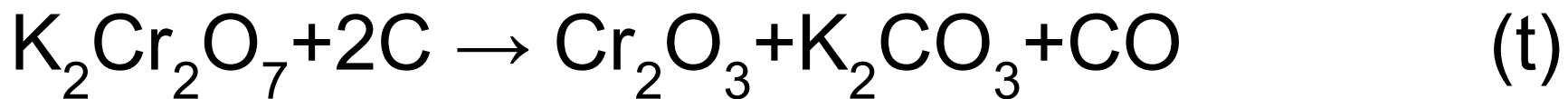
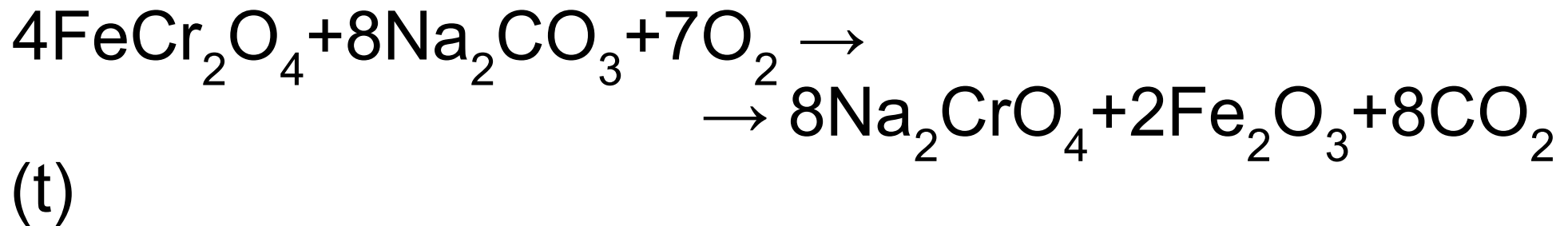
| Элемент                          | №  | Электронная конфигурация                             | Когда и кем открыт | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Тплав., °С | Ткип., °С | Степени окисления             |
|----------------------------------|----|--|--------------------|------------------------------|------------|-----------|-------------------------------|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

# Нахождение в природе

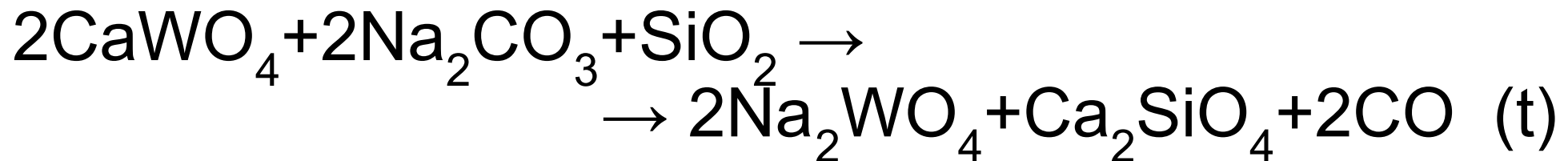
- Cr — в коре 0,035% по массе, основные минералы: хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , крокоит  $\text{PbCrO}_4$  и пр.
- Mo — в коре  $3 \cdot 10^{-4}\%$  по массе, основные минералы: молибденит  $\text{MoS}_2$ , повеллит  $\text{CaMoO}_4$  и пр.
- W — 0,0017% по массе, основные минералы: вольфрамит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , шеелит  $\text{CaWO}_4$  и пр.

# Получение в промышленности

- Технический хром удобно получать из хромита:



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

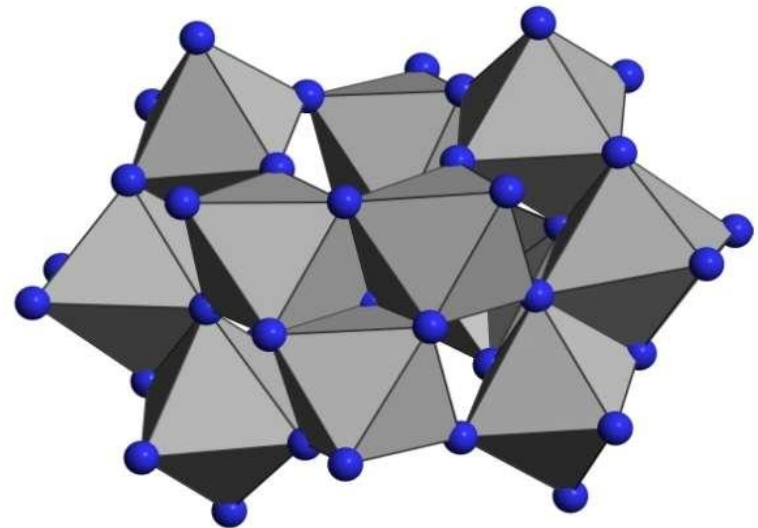
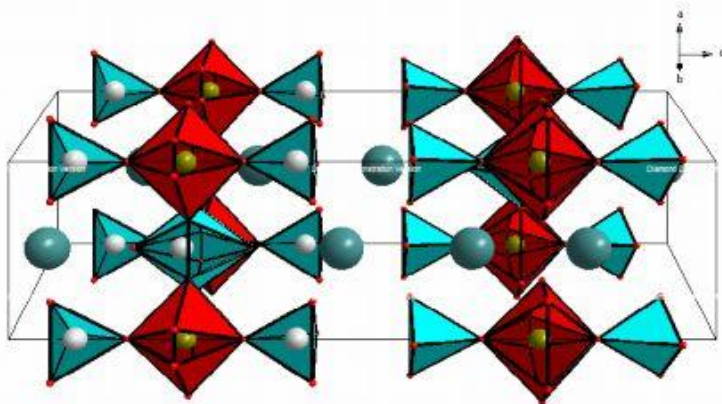


# Химические свойства

- 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,<br>жёлтый            | голубой           | зеленый                    | Фиолетовый<br>(зависит от количества) | голубой   |
| Mo | Красный<br>желтый<br>бесцветный | синий             | темно-коричневый<br>черный | зеленый                               | оранжевый |
| W  | Фиолетовый<br>бесцветный        | желтый<br>красный | бурый                      | темно-красный<br>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 <sup>3</sup> | T <sub>пл.</sub> °C | T <sub>кип.</sub> °C | Степень окисления        |
|----------------------------------|-----------|--|--------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|--------------------------|
| Марганец (нем. марганцевая руда) | <b>25</b> | <b>[Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup></b>                | Йохан, 1774        | 7,43                         | 1244                | 2061                 | 0, +2, +3, +4, +5, +6,+7 |
| Технеций (лат. техника)          | <b>43</b> | <b>[Kr]4d<sup>5</sup>5s<sup>2</sup></b>                | Перье, Сегре, 1937 | 11,5                         | 2172                | 4877                 | 0, +4, +7                |
| Рений (лат. Рейн)                | <b>75</b> | <b>[Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>5</sup>6s<sup>2</sup></b> | Ноддак, 1925       | 21                           | 3180                | 5756                 | +4, +7                   |

# Нахождение в природе

- Mn – в коре 0,1% по массе, основные минералы: пиролюзит  $\text{MnO}_2$
- Tc – синтетический элемент
- Re – в коре  $7 \cdot 10^{-8}\%$  по массе, рассеянный элемент (примесь молибденита), основной минерал:  $\text{CuReS}_4$  – 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 термодвигателях.