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	Тплав., ^{0}C	Ткип., ^{0}C	Степени окисления
Титан (др.-гр. титан) Ti	22	$[Ar]3d^24s^2$	1795 М.Г. Клапрот	4,54	1667	3285	+4, +3, +2, 0, (-1)
Цирконий (араб. киноварь) Zr	40	$[Kr]4d^25s^2$	1789 М.Г.Клапрот	6,51	1857	4200	+4, (+3), +2, (+1), 0, (-1)
Гафний (лат. Копенгаген) Hf	72	$[Xe]4f^{14}5d^26s^2$	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 — $3*10^{-4}$% 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).

$$MCl_4 + 2Mg \rightarrow M + 2MgCl_2 \qquad (900^0C)$$

$$MCl_4 + 4Na \rightarrow M + 4NaCl \qquad (800^0C)$$

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

$$Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4\uparrow \qquad (200^0C)$$

$$TiI_4 \rightarrow Ti + 2I_2 \qquad (1400^0C)$$

Химические свойства

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

  $M+6HF \rightarrow H_2[MF_6]+2H_2\uparrow$

- Металлы и оксиды при нагревании медленно растворяются в щелочах:

  $M+2NaOH+H_2O \rightarrow Na_2MO_3+2H_2\uparrow$

- 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:

  $2Ti+6HCl \rightarrow 2TiCl_3+3H_2\uparrow$

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

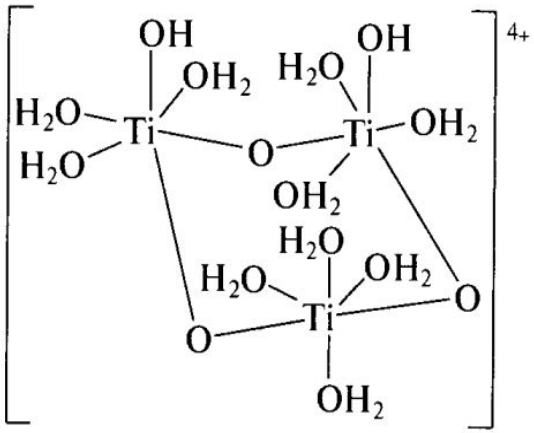
  $2Ti+6HF \rightarrow [TiF_6]^{2-}+Ti^{2+}+3H_2O$

  $Ti+6HF \rightarrow H_2[TiF_6]+2H_2O$

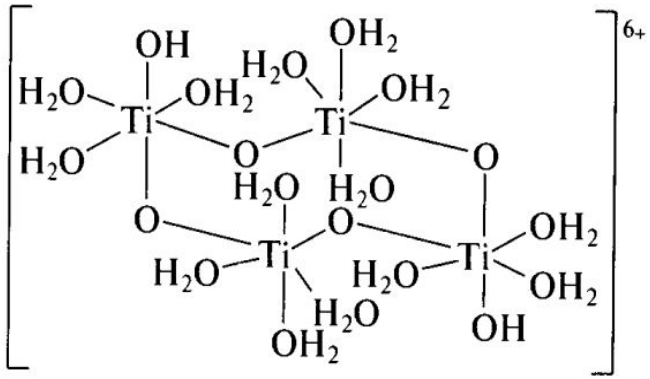
- Кроме того, для титана получены субоксиды состава $Ti_{1-x}O$, Ti_3O,Ti_6O, имеющие кластерное строение.

Полисоединения элементов IV группы

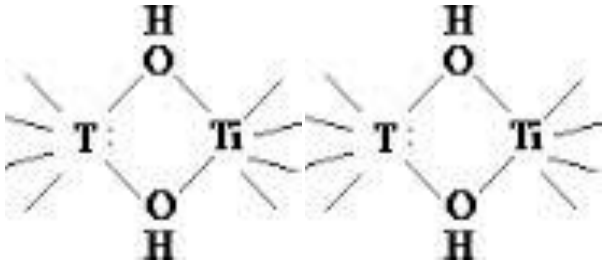
- При гидролизе некоторых соединений(MX_4) возможно получить соединения состава MO_2*xH_2O, состоящее из длинных связанных цепей (для титана) или слоев и объемных структур, например кластерного типа.



$[Ti_3O_3(OH)_2(H_2O)_{10}]^{4+}$



$[Ti_4O_4(OH)_2(H_2O)_{14}]^{6+}$



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., ^{0}C	Ткип., ^{0}C	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:

$$4FeV_2O_4+8NaCl+7O_2 \rightarrow 8NaVO_3+2Fe_2O_3+4Cl_2 \text{ (t)}$$

$$2FeV_2O_4+9Cl_2 \rightarrow 4VOCl_3+2FeCl_3+2O_2 \text{ (t)}$$

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

$$4FeNb_2O_6+64HF+O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4H_3[FeF_6]+8H_2[NbOF_5]+18H_2O$$

$$4FeTa_2O_6+80HF+O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 4H_3[FeF_6]+8H_2[TaF_7]+26H_2O$$

Химические свойства

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

$$V+6HNO_3 \rightarrow VO_2NO_3+5NO_2\uparrow+3H_2O$$

$$2M+12HF \rightarrow 2H[MF_6]+5H_2\uparrow$$

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

$$4M+5O_2+12KOH \rightarrow 4K_3MO_4+6H_2O$$

Формы ванадия в растворе

- В зависимости от pH ванадий может принимать различные формы:

$V^{+5} \rightarrow VO_2^{+} \rightarrow HVO_3 \rightarrow VO_3^{-}$

$V^{+4} \rightarrow VO^{2+} \rightarrow H_2VO_3 \rightarrow VO_3^{2-}$

сверх-кислая→кислая→нейтральная→щелочная

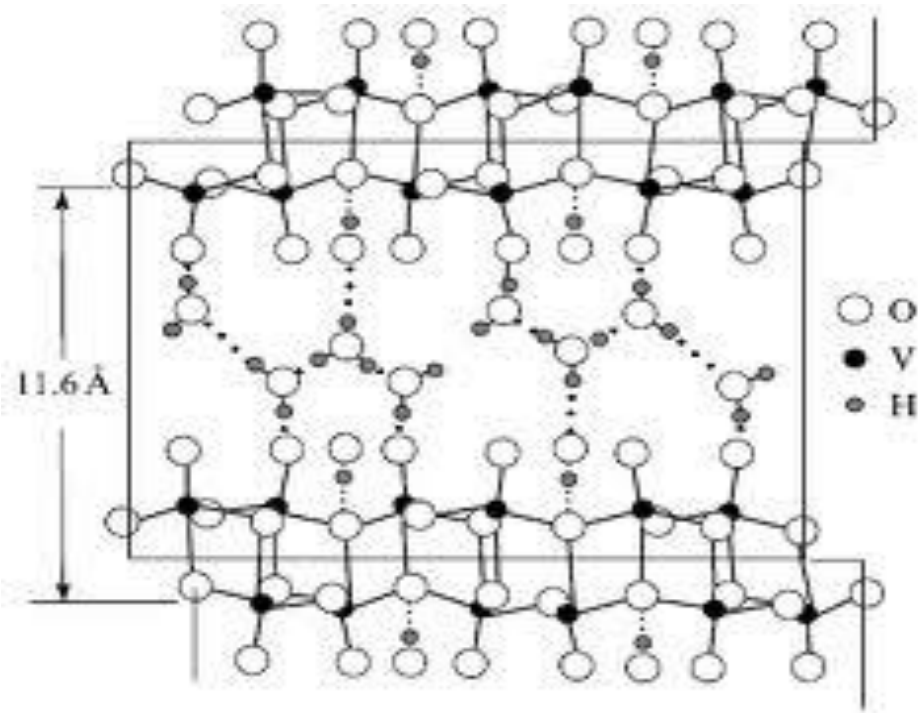
- Кроме того, известен аналогичный оксокатион для $V^{+3} \rightarrow VO^{+}$.
- Подобные оксокатионы проявляются и у Nb с Ta, но в чуть меньшей степени.

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

$[V_4O_{12}]^{4-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$



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) изпользуются 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., ^{0}C	Ткип., ^{0}C	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 $3*10^{-4}$% по массе, основные минералы: молибденит MoS_2, повеллит $CaMoO_4$ и пр.
- W — 0,0017% по массе, основные минералы: вольфрамит $(Fe,Mn)WO_4$, шеелит $CaWO_4$ и пр.

Получение в промышленности

- Технический хром удобно получать из хромита:

$$4FeCr_2O_4+8Na_2CO_3+7O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 8Na_2CrO_4+2Fe_2O_3+8CO_2 \quad (t)$$

$$K_2Cr_2O_7+2C \rightarrow Cr_2O_3+K_2CO_3+CO \quad (t)$$

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

$$2CaWO_4+2Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na_2WO_4+Ca_2SiO_4+2CO \quad (t)$$

Химические свойства

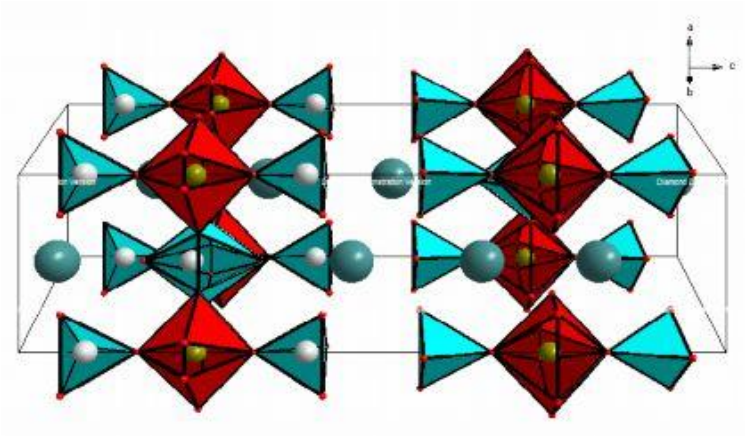
- Металлы пассивируются в конц. кислотах.
- Хром хорошо растворяется в разб. кислотах:

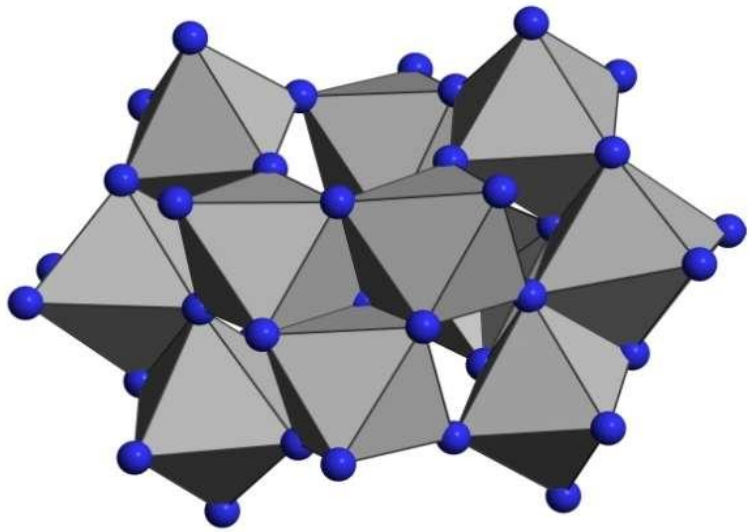
  $Cr+2HCl \rightarrow CrCl_2+H_2$ (в отсутствии окислителей)
- Не происходит растворения в щелочах.
- Mo, W инертны по отношению к кислотам
- Все металлы окисляются в щелочных расплавах:

  $M+3KNO_3+2KOH \rightarrow K_2MO_4+3KNO_2+H_2O$

Полисоединения элементов 6-й группы

- Все элементы 6-й группы образуют изополисоединения. M^{+6} чаще всего образует цепочки из сцепленных вершинами тетраэдров состава $M_nO_{3n+1}^{2-}$:
- Кроме этого, воможны 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 жаропрочностии 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	$T_{пл.}$ ^{0}C	$T_{кип.}$ ^{0}C	Степень окисления
Марганец (нем. марганцевая руда)	**25**	**[Ar]3d^{5}4s^2**	Йохан, 1774	7,43	1244	2061	0, +2, +3, +4, +5, +6,+7
Технеций (лат. техника)	**43**	**[Kr]4d^{5}5s^2**	Перье, Сегре, 1937	11,5	2172	4877	0, +4, +7
Рений (лат. Рейн)	**75**	**[Xe]4f^{14}5d^{5}6s^2**	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: $4MnO_2=2Mn_2O_3 + O_2$; $Mn_2O_3 + 2Al = 2Mn + Al_2O_3$
- Tc – получают из радиоактивных отходов промышленности
- Re – обжиг минералов с последующим восстановлением: $4ReS_2+15O_2=2Re_2O_7+8SO_2$; $Re_2O_7+7H_2=2Re+7H_2O$

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, износоустойчивость 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 высокостойких термопарах.