

# **Химия элементов. d-элементы III-IV групп**

**Лекция 13**

# Общая характеристика d-элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII
1	H 1 Водород										He 2 Гелий
2	Li 3 Литий	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор				Ne 10 Неон
3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюмин..	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор				Ar 18 Аргон
4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Ванадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	Ni 28 Никель	
5	Cu 29 Медь	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галлий	Ge 32 Германий	As 33 Мышьяк	Se 34 Селен	Br 35 Бром				Kr 36 Криптон
6	Rb 37 Рубидий	Sr 38 Стронций	Y 39 Иттрий	Zr 40 Цирконий	Nb 41 Ниобий	Mo 42 Молибден	Tc 43 Технеций	Ru 44 Рутений	Rh 45 Родий	Pd 46 Палладий	
7	Ag 47 Серебро	Cd 48 Кадмий	In 49 Индий	Sn 50 Олово	Sb 51 Сурьма	Te 52 Теллур	I 53 Иод				Xe 54 Ксенон
8	Cs 55 Цезий	Ba 56 Барий	La 57 Лантан	Hf 72 Гафний	Ta 73 Тантал	W 74 Вольфрам	Re 75 Рений	Os 76 Осмий	Ir 77 Иридий	Pt 78 Платина	
9	Au 79 Золото	Hg 80 Ртуть	Tl 81 Таллий	Pb 82 Свинец	Bi 83 Висмут	Po 84 Полоний	At 85 Астат				Rn 86 Радон
10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	Ac 89 Актиний	Rf 104 Резерфо..	Db 105 Дубний	Sg 106 Сиборго..	Bh 107 Борий	Hs 108 Хассий	Mt 109 Мейтнер..	Uun110 Ун-ун-ну..	Uuu111 Ун-ун-ун..

L	Ce 58 Церий	Pr 59 Празеод..	Nd 60 Неодим	Pm 61 Прометий	Sm 62 Самарий	Eu 63 Европий	Gd 64 Гадолин..	Tb 65 Тербий	Dy 66 Диспроз..	Ho 67 Гольмий	Er 68 Эрбий	Tm 69 Тулий	Yb 70 Иттербий	Lu 71 Лютеций
A	Th 90 Торий	Pa 91 Протакт..	U 92 Уран	Np 93 Нептуний	Pu 94 Плутоний	Am 95 Америций	Cm 96 Кюрий	Bk 97 Берклий	Cf 98 Калифор..	Es 99 Энштейн..	Fm 100 Фермий	Md 101 Менделе..	No 102 Нобелий	Lr 103 Лоуренс..



ns



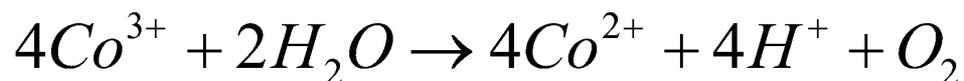
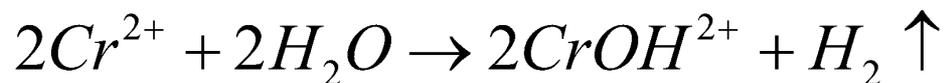
(n-1)d



np

# Общая характеристика d-элементов

V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Mo	Hg
+2	+2	+2	+2	+1	+2	+1	+1	+2	+1
+3	+3	+3	+3	+2	+4	+2	+2	+3	+2
+4	+6	+4	+6	+3		+3	+3	+4	
+5		+6						+5	
		+7						+6	

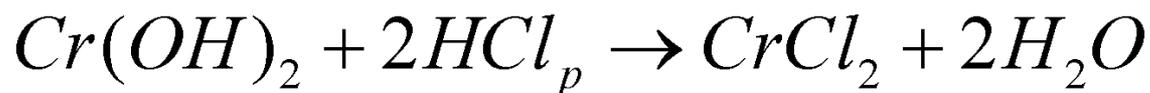


# Общая характеристика d-элементов

+2



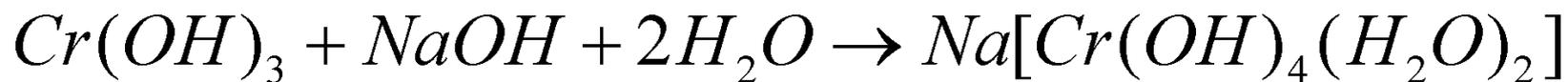
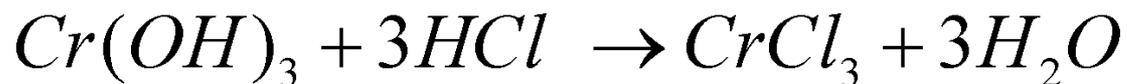
**основание**



+3



**амфотерный  
гидроксид**



+6



**кислоты**

# d-элементов III группы

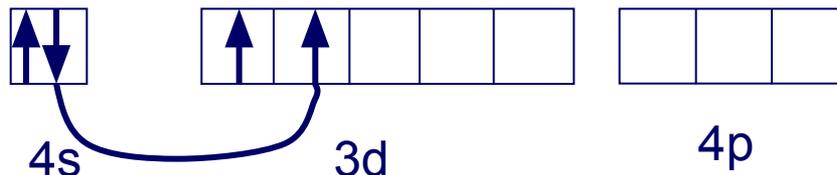
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII		
1	H 1 Водород								He 2 Гелий		
2	Li 3 Литий	Be 4 Бериллий	B 5 Бор	C 6 Углерод	N 7 Азот	O 8 Кислород	F 9 Фтор		Ne 10 Неон		
3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюмин..	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор		Ar 18 Аргон		
4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Ванадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	Ni 28 Никель	
5	Cu 29 Медь	Zn 30 Цинк	Ga 31 Галлий	Ge 32 Германий	As 33 Мышьяк	Se 34 Селен	Br 35 Бром			Kr 36 Криптон	
6	Rb 37 Рубидий	Sr 38 Стронций	Y 39 Иттрий	Zr 40 Цирконий	Nb 41 Ниобий	Mo 42 Молибден	Tc 43 Технеций	Ru 44 Рутений	Rh 45 Родий	Pd 46 Палладий	
7	Ag 47 Серебро	Cd 48 Кадмий	In 49 Индий	Sn 50 Олово	Sb 51 Сурьма	Te 52 Теллур	I 53 Иод			Xe 54 Ксенон	
8	Cs 55 Цезий	Ba 56 Барий	La 57 Лантан	Hf 72 Гафний	Ta 73 Тантал	W 74 Вольфрам	Re 75 Рений	Os 76 Осмий	Ir 77 Иридий	Pt 78 Платина	
9	Au 79 Золото	Hg 80 Ртуть	Tl 81 Таллий	Pb 82 Свинец	Bi 83 Висмут	Po 84 Полоний	At 85 Астат			Rn 86 Радон	
10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	Ac 89 Актиний	Rf 104 Резерфо..	Db 105 Дубний	Sg 106 Сиборго..	Bh 107 Борий	Hs 108 Хассий	Mt 109 Мейтнер..	Uun110 Ун-ун-ну..	Uuu111 Ун-ун-ун..

L	Ce 58 Церий	Pr 59 Празеод..	Nd 60 Неодим	Pm 61 Прометий	Sm 62 Самарий	Eu 63 Европий	Gd 64 Гадолин..	Tb 65 Тербий	Dy 66 Диспроз..	Ho 67 Гольмий	Er 68 Эрбий	Tm 69 Тулий	Yb 70 Иттербий	Lu 71 Лютеций
A	Th 90 Торий	Pa 91 Протакт..	U 92 Уран	Np 93 Нептуний	Pu 94 Плутоний	Am 95 Америций	Cm 96 Кюрий	Bk 97 Берклий	Cf 98 Калифор..	Es 99 Энштейн..	Fm 100 Фермий	Md 101 Менделе..	No 102 Нобелий	Lr 103 Лоуренс..



Степень окисления = +3



# d-элементов III группы

**К.ч. = 6**

Sc
Y
La-Lu
Ac-Lr

**К.ч. = 8, 9**

Устойчивые к.ч  
повышаются

5	<b>B</b>	10,811	Бор
13	<b>Al</b>	26,9815	Алюминий
21	44,956	<b>Sc</b>	Скандий
31	69,72	<b>Ga</b>	Галлий
39	88,905	<b>Y</b>	Иттрий
49	114,82	<b>In</b>	Индий
57	138,81	<b>La*</b>	Лантан
81	204,37	<b>Tl</b>	Таллий
89	[227]	<b>Ac**</b>	Актиний

**-2,077**

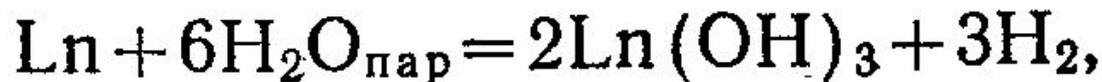
**-2,372**

**-2,522**

**-2,6**

Усиливаются  
Металлические  
свойства

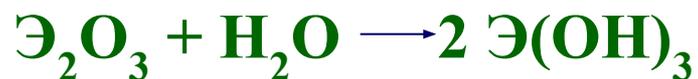
# d-элементов III группы



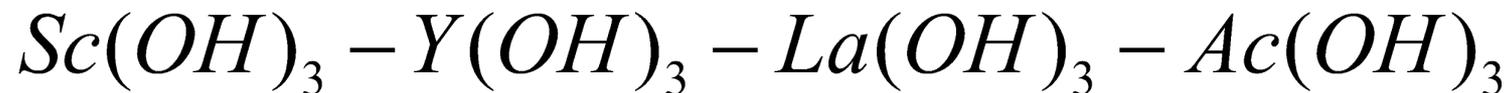
Оксиды –  $\text{Э}_2\text{O}_3$



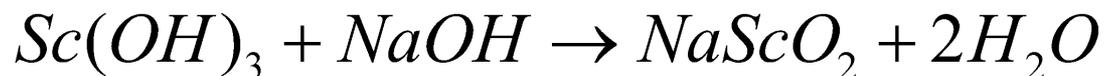
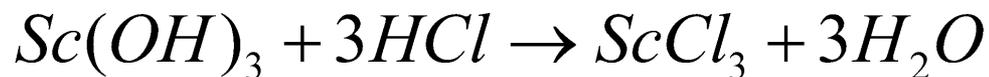
Усиливаются основные свойства



# d-элементов III группы



**Усиливаются основные свойства**



**Оксоскандиат  
натрия**

# d-элементов IV группы

	$_{22}\text{Ti}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{72}\text{Hf}$	$_{104}\text{Ku}$
Атомная масса . . . . .	47,90	91,22	178,49	[260]
Валентные электроны . . . .	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$5d^26s^2$	$6d^27s^2^*$
Металлический радиус ато- ма, нм . . . . .	0,146	0,160	0,159	0,16*
Условный радиус иона $\text{Э}^{4+}$ , нм . . . . .	0,064	0,082	0,082	0,078*
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+$ , эВ . . . . .	6,82	6,84	7,5	—
Содержание в земной коре, мол. доли, % . . . . .	0,25	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—

Степень окисления = +2, +3, +4

Природа сходства Zr и Hf (лантанидное сжатие)

Устойчивость высших степеней окисления



TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, но только ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>

TiF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub>, TiF<sub>4</sub>, но только ZrF<sub>4</sub>, HfF<sub>4</sub>

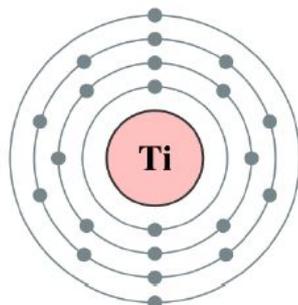
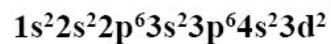
Координационные числа у Ti (6, реже 4),

у Zr и Hf (6, 7, 8, 9)

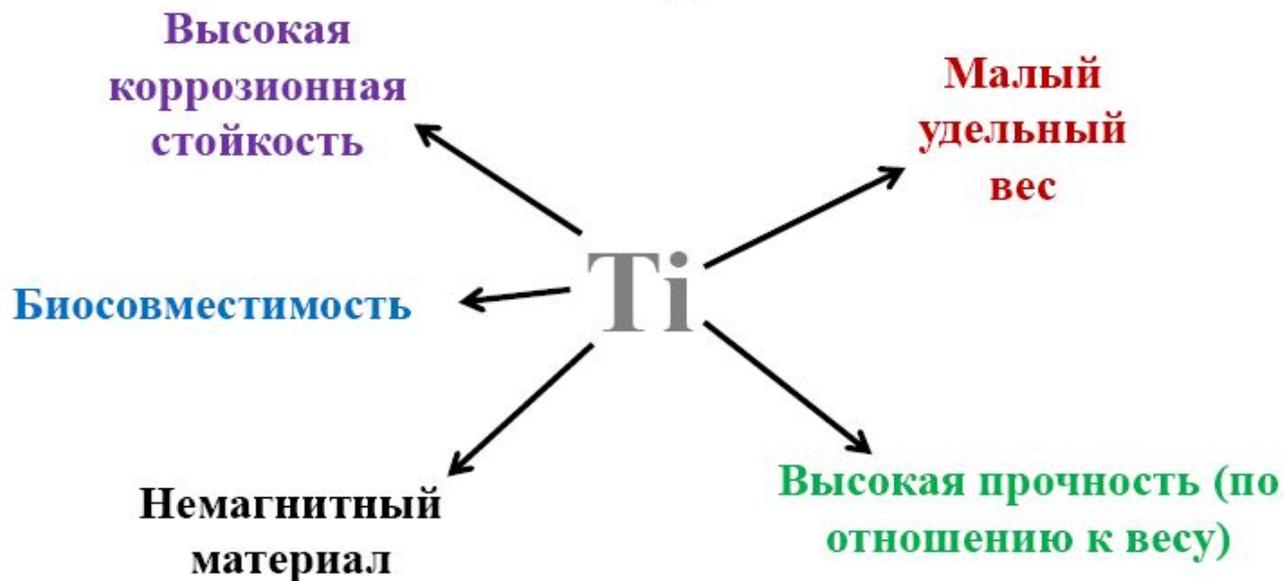
CO	ЭК	КЧ	соединения	
			Ti	Zr, Hf
-1	$d^5$	6	$[M(\text{bipy})_3]^-$	
0	$d^4$	6	$\text{Ti}(\text{CO})_6$	
+2	$d^2$	6	$\text{TiO}, \text{TiCl}_2$	
+3	$d^1$	6	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{ZrI}_3$
+4	$d^0$	4	$\text{TiCl}_4$	$\text{ZrCl}_4 (\text{r})$

22: Titanium

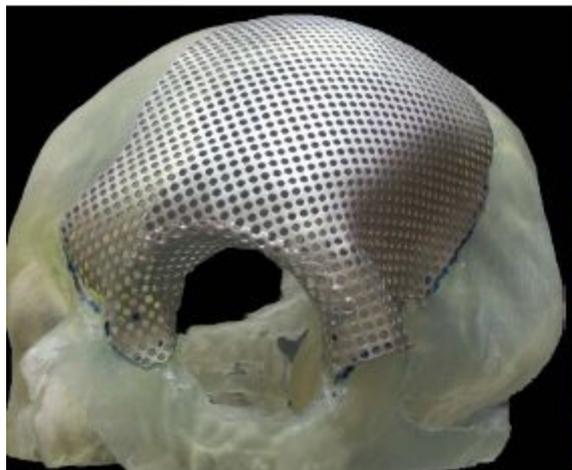
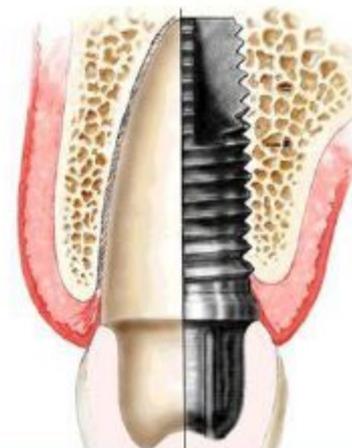
2,8,10,2



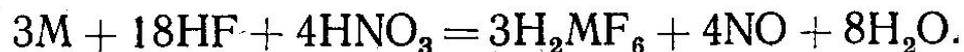
## Чем титан так примечателен?



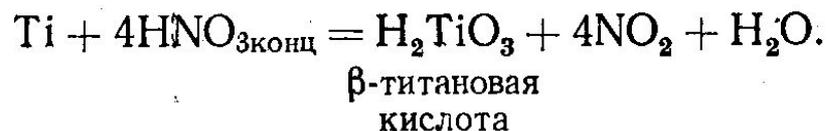
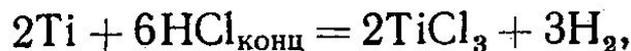
# Применение металлического титана и его сплавов.



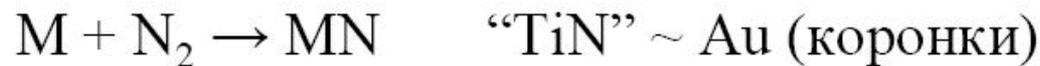
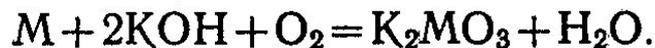
# d-элементов IV группы



Порошок титана медленно реагирует с HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (без учета гидратации):



Все три металла можно перевести в растворимое состояние сплавлением со щелочами

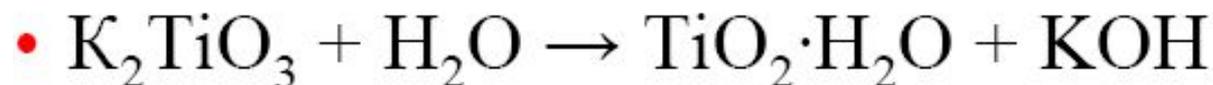


## d-элементов IV группы

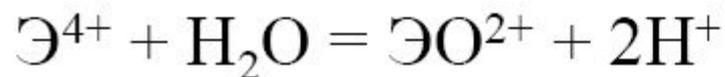
- с кислородом ЭО<sub>2</sub> – фианиты

	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>
• ΔH <sub>f</sub> кДж/моль	944	1080	1136	1190
• T <sub>пл</sub> , °C	1825	2680	2812	3050

- Химическая инертность, Ti – белила, не взаимодействуют с H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3(p)</sub>, NaOH<sub>(p)</sub>

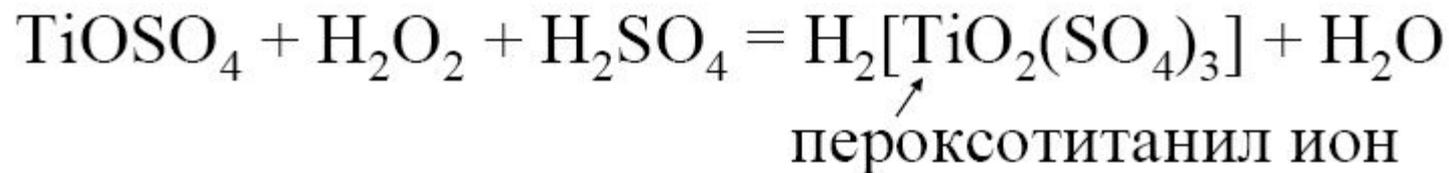
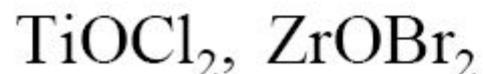


# d-элементов IV группы



Солеобразующий характер  $\text{MOГ}_2$ ,  $\text{MO}(\text{NO}_3)_2$

Соли титанила, цирконила



# d-элементов IV группы

- $MCl_4$  – бесцветные, твердые вещества (исключение  $TiCl_4$ )
- Молекулярные решетки  $TiCl_4$   $ZrCl_4$   $HfCl_4$   $ThCl_4$
- $t_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$                       -23    437    432    770
- Устойчивость в парах, КЧ = 4, ковалентная связь, в кристаллическом состоянии – бесконечные цепи октаэдров  $ЭХ_6$
- $\pi$  – связывание: вакантные d-АО металла + неподеленные электронные пары галогена
- Катализаторы Циглера – Натта (гигроскопичность)



аэрозоль



**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**