

ГЛАВА 8

ХИМИЯ d -ЭЛЕМЕНТОВ

Химия d-элементов (подгруппы IB - VIIIБ) во многом отличается от химии s- и p-элементов, что связано с большим числом степеней окисления d-элементов и образованием ими различных комплексов. Кроме того, d-элементы в отличие от s- и p-элементов имеют много общих черт. Отметим некоторые общие закономерности, характеризующие свойства d-элементов.

Все d-элементы в свободном состоянии являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью (особенно элементы подгруппы VIБ и более всего W), большой энтальпией сублимации (рис. 3.66), значительной электропроводностью.

Для каждой декады d-элементов устойчивы электронные конфигурации d^0 (Sc, V, Cr), d^5 (Mn) и d^{10} (Zn, Cd, Hg). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью заполненных d-оболочек у атомов d-элементов сказывается, например, в устойчивости состояний Ti^{+4} (d^0), Fe^{+3} (d^5) и Zn^{+2} (d^{10}) и в нестабильности состояний Cr^{+2} и Mn^{+3} , имеющих конфигурацию d^4 .

При образовании химических связей в качестве валентных электронов у атомов d-элементов выступают s-электроны внешнего энергетического уровня и часть или все d-электроны предпоследнего уровня, причем d-электроны участвуют в образовании химических связей лишь после того, как будут связаны внешние s-электроны. Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементов которой нет валентных d-электронов, а также палладий Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних s-электронов. Этим объясняется особенность d-элементов: большой набор их валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. По многообразию валентных состояний d-элементы отличаются от всех других, в том числе и от f-элементов.

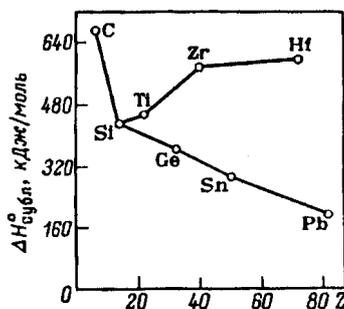
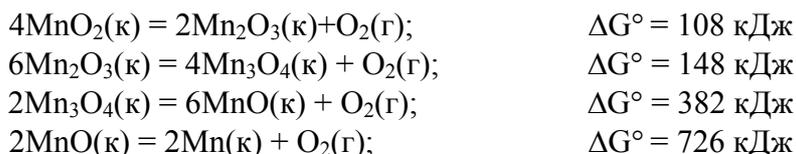


Рис. 3.66. Изменение стандартной энтальпии сублимации элементарных веществ в пределах IV группы

Если для s- и p-элементов в пределах каждой подгруппы характерна стабилизация низших степеней окисления при переходе по подгруппе сверху вниз, то для d-элементов устойчивость высшей степени окисления возрастает в пределах подгруппы. Так, в подгруппе VIIIБ w_{\max} у железа +6, а у рутения и осмия +8. Для данного элемента w_{\max} зависит от природы «химического партнера», например в галогенидах она меньше, чем в оксидах. При данной степени окисления к атому элемента присоединяется вдвое больше атомов галогена, чем кислорода, поэтому взаимное отталкивание двух ионов Г оказывается больше, чем двух ионов O^{2-} (эта особенность отчетливо проявляется у атомов 3d-элементов, радиусы которых меньше, чем у атомов остальных d-элементов). Действительно, стабильны V_2O_5 , CrO_3 , MnO_2 , Re_2O_7 , RuO_4 , OsO_4 , но не образуются VCl_5 , $CrCl_6$, $MnCl_4$, $ReCl_7$, $RuCl_8$, $OsCl_8$. В высших фторидах d-элементы часто имеют более высокие степени окисления, чем в высших

хлоридах, это обусловлено большой электроотрицательностью фтора и малым радиусом его атома.

По значениям энергии Гиббса образования сходных соединений, например ΔG°_f - оксидов (в частности Mn_nO_m), нельзя судить об их прочности в зависимости от w . Так, для оксидов марганца ΔG°_f возрастает по абсолютной величине в следующем ряду: MnO (-363 кДж/моль), MnO_2 (-466), Mn_2O_3 (-878), Mn_3O_4 (-1280), но константы равновесия реакций диссоциации оксидов на простые вещества в этом ряду соответствуют выражениям, в которых давление кислорода возводится в различную степень. Отнесение ΔG°_f к 1 моль кислорода также не может служить характеристикой стабильности соединений, так как эти оксиды (кроме MnO) диссоциируют не на Mn и O_2 , а на соответствующий низший оксид и кислород. Из значений ΔG° реакций



следует, что стабильность оксидов в ряду $MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO$ увеличивается. В этом же ряду в согласии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln p_{O_2}$, наблюдается снижение p_{O_2} (для реакций последовательного отщепления кислорода).

В каждой подгруппе d-элементов свойства первых элементов (четвертого периода) заметно отличаются от свойств остальных элементов. Сходство элементов пятого и шестого периодов обусловлено явлением лантаноидного сжатия. Наиболее склонен к образованию соединений в низкой степени окисления самый легкий элемент побочной подгруппы, т. е. в пределах каждой подгруппы растет устойчивость высших степеней окисления (например, высшими хлоридами 3d-элементов VIВ подгруппы являются $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6). Повышение устойчивости высших степеней окисления у тяжелых атомов обусловлено тем, что с увеличением их радиуса валентные электроны оказываются на большем расстоянии от ядра и тем самым эффективно экранированы от него.

Для d-элементов характерно не только вертикальное, но еще в большей степени горизонтальное химическое сходство (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe , Co и Ni более сходны, чем Fe , Ru и Os , причем не только по характерным значениям степени окисления, но и по свойствам однотипных соединений, в частности значениям стандартных теплот образования, например:

ΔH°_f , кДж/моль	$ЭCl_2(к)$	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$RuCl_2$	$OsCl_2$
		-400	-310	-304	-230	-191

Однако цинк более похож на кадмий, чем на медь, что видно из следующих данных:

ΔH°_f , кДж/моль	$ЭCl_2(к)$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$CuCl_2$
		-415	-391	-215

В расплавленном состоянии многие соединения d-элементов проводят ток, это можно объяснить частичной их диссоциацией, например:



Полярность связей в соединениях с ростом степени окисления уменьшается: для значений w 1 и 2 связь близка к ионной, для $w = w_{max}$ она приближается к ковалентной. Поэтому, например, низшие оксиды и гидроксиды d-элементов проявляют основные свойства, высшие оксиды - кислотные свойства. Многие низшие галогениды - ионные

кристаллы (хорошо растворимые соли), высшие галогениды представляют собой легкоплавкие, легколетучие вещества, подвергающиеся гидролизу. Граница между ними отвечает $w \approx 3$.

Некоторые степени окисления d-элементов, проявляемые ими во вполне устойчивых кристаллических веществах, неизвестны или нехарактерны для ионов в водных растворах. Это обусловлено процессами диспропорционирования, например для соединений Mn^{+6} и, при малых значениях w , способностью восстанавливать H_2O до H_2 , в частности для Cr^{+2} . При контакте с воздухом возможно и окисление растворенных соединений кислородом.

Восстановительная активность d-элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается: так, если Ti^{+2} - энергичный восстановитель, то Zn^{+2} восстановителем не является. Соответствующим образом меняется и прочность аналогичных веществ. Наоборот, при w_{max} окислительная активность растет; так, если Ti^{+4} и V^{+5} - слабые окислители, то Cr^{+6} и Mn^{+7} - энергичные окислители. Невысокая стабильность многих соединений подгрупп VIIIБ и IB объясняет существование в природе металлов и свободном состоянии (подгруппа меди, семейство платины).

Рис. 3.67 иллюстрирует прочность одноптичных соединений d-элементов на примере оксидов ЭО и сульфидов ЭS. Из приведенных зависимостей вытекает ряд выводов, в частности заключение о трудности восстановления TiO и VO и о легкости восстановления CuO , о меньшей прочности сульфидов по сравнению с оксидами (и поэтому о легкой их окисляемости).

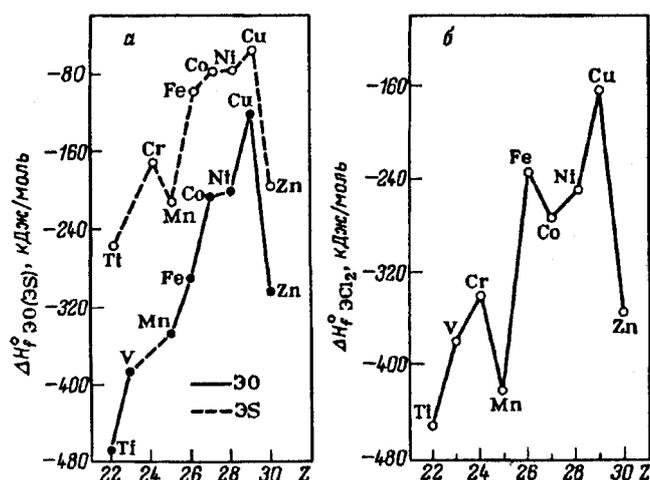


Рис. 3.67. Изменение стандартной энтальпии образования оксидов и сульфидов (а) и хлоридов (б) d-элементов в пределах четвертого периода

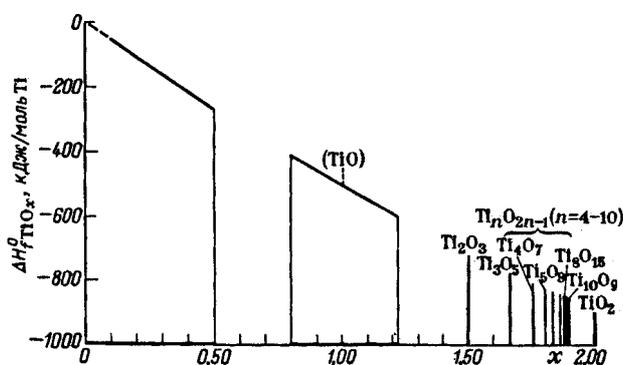


Рис. 3.68. Зависимость стандартной энтальпии образования оксидов титана от кислородного индекса

Среди соединений, содержащих d-элементы, распространены соединения переменного состава. К ним относится большинство оксидов (элементы главных подгрупп реже образуют оксиды переменного состава). Общее необходимое условие образования соединений переменного состава - возможность проявления двух и более несильно отличающихся по стабильности степеней окисления. Очень много соединений переменного состава известно для оксидов. Так, если в системе магний-кислород могут существовать только две твердые фазы строго определенного состава (Mg и MgO), то в системе титан-кислород имеется много различных фаз как переменного, так и практически постоянного состава (рис. 3.68). При мольном соотношении O:Ti < 0,5 образуется гомогенная фаза, которую можно рассматривать как твердый раствор, состоящий из Ti₂O (TiO_{0,5}) и титана. При соотношении O:Ti > 0,5 формируется смесь двух фаз - TiO_{0,5} и TiO_{0,8}; при O:Ti = 0,8 система вновь становится гомогенной и остается такой вплоть до соотношения O:Ti < 1,2. Таким образом, в данной системе имеются две обширные области гомогенности (их границы с нагреванием несколько расширяются). В зоне, богатой кислородом, помимо TiO₂ с очень узкой областью гомогенности (TiO_{1,989} - TiO_{2,000}) содержится «гомологический ряд» фаз.

Переход в ЭО_x от одного количественного соотношения элементов к другому сопровождается не только постепенным изменением свойств (в приведенном примере энтальпий образования), но и постепенным изменением природы химической связи. Так, в ряду Ti - O (твердый раствор) - Ti₂O₃ - Ti₃O₅ - Ti₅O₉ - Ti₁₀O₁₉ - TiO₂ связь меняется от металлической до почти ковалентной. Кроме того, большое число соединений в системах d-элемент - кислород являются солеподобными; так, соединение состава Cr₅O₁₂ - это соль Cr₂³⁺(Cr⁺⁶O₄)₃, а V₃O₇ - это соль V⁺⁴(V₂⁺⁵O₇).

Среди сульфидов d-элементов также есть соединения переменного состава; при повышенном содержании серы (относительно стехиометрического состава) возможно образование цепей S-S. Нитриды и карбиды d-элементов - обычно соединения внедрения, их аналогами являются силициды и фосфида. Известны также галогениды переменного состава, в частности NbCb_{3,00}- NbCb_{3,13}

В отличие от элементов главных подгрупп, которые образуют с водородом солеобразные, полимерные или летучие соединения, d-элементы образуют соединения внедрения. Эти соединения даже при большом содержании водорода имеют высокую электропроводность и металлический блеск и, в отличие от гидридов элементов главных подгрупп, меньшую плотность и большую хрупкость. Большинство ЭН_x имеет переменный состав.

Большинство d-элементов образуют соединения, содержащие связи Э-Э. Наиболее типичны такие соединения для тяжелых d-элементов (Nb, Ta, Mo, W, Re) в низших степенях окисления. Эти вещества называются кластерами (от английского cluster - группа, рой, гроздь). К ним относятся некоторые карбонилы, низшие галогениды, оксиды-галогениды, низшие оксиды и ряд сульфидов. Межатомное расстояние Э-Э в кластерах иногда меньше, чем в металлах, что указывает на прочность связей Э-Э.

Примером кластера служит диамагнитный ион (W₂Cl₉)³⁻. В нем между атомами вольфрама имеются одна σ- и две π-связи; связь W≡W (240 пм) короче металлической связи W-W (280 пм). В отличие от (W₂Cl₉)³⁻, ион (Cr₂Cl₉)³⁻ не является кластером; это сдвоенный октаэдр, в котором атомы хрома не связаны друг с другом непосредственно (их соединяют хлорные мостики). Действительно, ион (Cr₂Cl₉)³⁻ парамагнитен (имеет три неспаренных электрона), расстояние между атомами хрома 310 пм, что больше межатомного расстояния в решетке металлического хрома (254 пм).

Образование кластерных соединений с низшей степенью окисления элемента, например у ЭГ_n, означает, что при переходе элементного металлического вещества Э, содержащего связи Э-Э, в галогенид ЭГ_n не происходит разрушения всех связей Э-Э (с заменой их на связь Э-Г). Часть этих связей (несколько измененных при образовании ЭГ_n) сохраняется, что обуславливает стойкость ЭГ_n, так как разрыв всех связей Э - Э в металле потребовал бы большей затраты энергии (теплоты атомизации у d-металлов велики).

Известны кластеры с треугольной (Э_3) и октаэдрической (Э_6) группами атомов металла, наиболее распространены последние. На рис. 3.69 представлен катион ($\text{Э}_6\Gamma_{12}$) $^{2+}$ шестиядерного кластера $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$.

Характерная особенность d-элементов (в отличие от элементов главных подгрупп) заключается в том, что их соединения, отвечающие высшим степеням окисления элемента, не проявляют вторичную периодичность во многих свойствах, в том числе в таких как температура плавления, термодинамические характеристики S° , ΔH_f° , ΔG_f° (рис. 3.70).

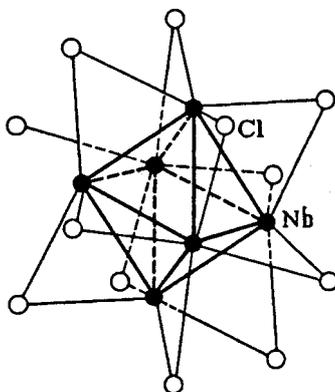


Рис. 3.69. Строение иона $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{2+}$

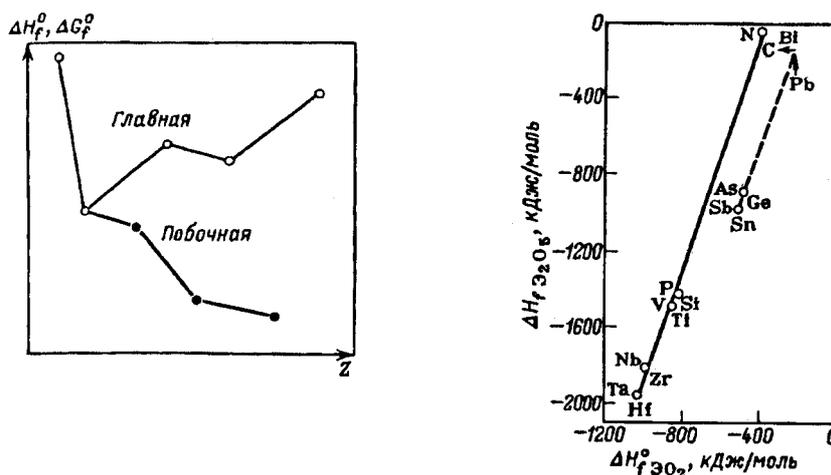


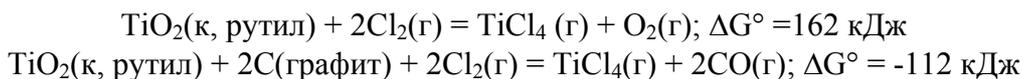
Рис. 3.70. Изменение стандартных энтальпий и энергии Гиббса образования однотипных соединений элементов в пределах главной и побочной подгрупп (схема)

Рис. 3.71. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования высших оксидов элементов IV и V групп

Однотипность такого рода зависимостей приводит к соотношению, которое иллюстрирует рис. 3.71.

Галогениды Э_n нередко восстанавливаются водородом легче, чем оксиды ЭО, так как первый процесс сопровождается большим изменением (увеличением) энтропии. Из всех галогенидов Э_n наименее прочны иодиды Э_n (на этом основан иодидный способ очистки металлов, см. разд. 8.2). Так как для процесса взаимодействия оксидов d-элементов с галогенами $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то прямое вытеснение кислорода из оксидов галогенами исключено. Чтобы осуществить процесс взаимодействия оксида с галогеном, необходимо связывать кислород подходящим реагентом, что дает выигрыш в энергии Гиббса реакции, а часто и рост энтропии. Так, если первая из указанных ниже реакций невозможна, то вторая

осуществима:



Летучесть галогенидов ЭГ_n растет при увеличении числа n, что обуславливает способность к диспропорционированию низших галогенидов при нагревании. Это объясняет и тот факт, что некоторые высшие галогениды более стойки не в твердом, а газообразном состоянии.

Несколько отличаются все элементы подгруппы ПБ (подгруппа цинка) от остальных d-элементов. Это обусловлено тем, что их атомы в невозбужденном состоянии имеют заполненные d-орбитали. По свойствам они приближаются к элементам главных подгрупп - они более энергичные восстановители, чем соседние d-элементы, сравнительно легкоплавки и летучи, их ионы в водных растворах не окрашены и т. д.

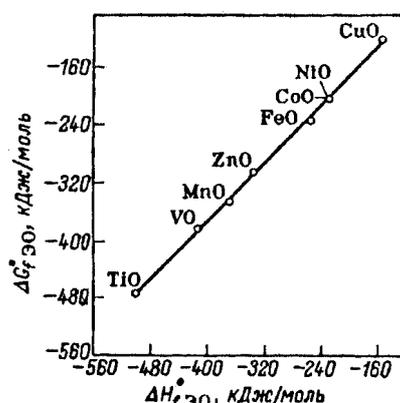


Рис. 3.72. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса образования оксидов ЭО d-элементов четвертого периода

Отличие свойств элементов подгруппы ПБ можно показать на следующем примере. Обычно для ряда сходных процессов между ΔH и ΔG существует приближенная линейная взаимосвязь. Она справедлива, в частности, и для процессов образования оксидов 3d-элементов из простых веществ (рис. 3.72). Следует обратить внимание на то, что положение точки на рис. 3.72 для ZnO не соответствует положению цинка в первой вставной декаде, которую он замыкает (см. также рис. 3.67).

Для элементов побочных подгрупп весьма характерно образование разнообразных прочных комплексных соединений (особенно для 4d- и 5d-элементов). Высокая их прочность обусловлена тем, что d-орбитали простираются далеко от ядра атома (иона), поэтому атомы d-элементов подвержены сильному влиянию координационного окружения и сами оказывают значительное влияние на соседние атомы (ионы). В частности, для d-элементов типично образование карбониллов и сэндвич-соединений ЭR₂, где R = C₂H₅, C₆H₆ и другие циклические непредельные углеводороды. Карбонилы Э(CO)_n и Эn(CO)_m легкоплавки, не растворимы в воде, индифферентны к кислотам и основаниям, растворяются в неполярных растворителях, легколетучи, что указывает на ковалентность связей металл-СО.

Большинство соединений d-элементов окрашено. Возникновение окраски объясняется расщеплением энергетических уровней ионов d-элементов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) d-электронов с низшего энергетического уровня на высший (см. разд. 2.7).

Велика роль соединений d-элементов в каталитических, в том числе биохимических процессах. Почти все биологические катализаторы (ферменты) имеют активную группу, содержащую атом d-элемента. Поэтому при весьма низком содержании соединений d-элементов в растительных и животных организмах они вместе с тем имеют решающее

биологическое значение. В последние десятилетия возникла новая область науки - бионеорганическая химия, которая изучает такие соединения.

8.1. ПОДГРУППА ШБ (СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ)

Рассмотрение химии d-элементов целесообразно начинать с ШБ подгруппы, содержащей элементы с конфигурацией d^1 . Именно эта подгруппа расположена первой в длиннопериодном варианте периодической системы Д. И. Менделеева. (Подгруппа ШБ включают также лантаноиды и актиноиды - f-элементы, см. гл. 9).

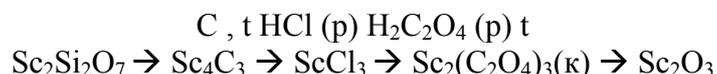
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов ШБ группы характерно проявление степени окисления +3. Из соединений этих элементов наибольшее практическое значение имеют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, хлориды ЭCl_3 и нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Y}, \text{La}$), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Sc $6 \cdot 10^{-8} \%$, Y $2,8 \cdot 10^{-3} \%$, La $1,8 \cdot 10^{-3} \%$, Ac $6 \cdot 10^{-10} \%$ (природный изотоп $^{227}_{89}\text{Ac}$ - ничтожно малая примесь в минералах, содержащих уран).

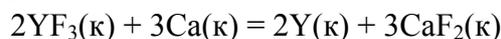
Эти элементы встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам иттрий, лантан и лантаноиды находятся вместе в природных образованиях (их объединяют названием редкоземельные элементы - РЗЭ; заметно отличающийся скандий обычно не относят к РЗЭ).

Иногда встречается монацитовый песок - изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных элементов ЭPO_4 и ортосиликата тория ThSiO_4 . Известно много других минералов, содержащих РЗЭ и Sc. Это, в частности, тортвейтит $(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. РЗЭ - постоянная примесь (до 3%) к фосфоритам и апатитам.

3. Получение. Извлечение Sc, Y, La из руд сопряжено с трудоемкими операциями - обогащением и последующей переработкой различными химическими методами для получения промежуточных продуктов $\text{Э}_2\text{O}_3$ или ЭГ_3 . Сравнительно проста технология переработки скандийсодержащих минералов. Ниже дана схема производственных процессов получения Sc_2O_3 :



Металлические Sc, Y, La получают путем металлотермического восстановления ЭCl_3 и $\text{Э}_2\text{O}_3$ магнием. Из образующегося сплава магния с металлом магний удаляют высокотемпературной отгонкой в вакууме. Для производства Sc, Y, La используют также реакции фторидов и хлоридов этих металлов с кальцием (получение Sc, Y) и щелочными металлами (получение Y, La), а также электролиз расплавов фторидов или хлоридов с добавками NaCl или KCl, вводимыми для понижения температуры плавления. Так, интенсивное течение процесса



обусловлено тем, что для него $\Delta G^\circ = -245 \text{ кДж}$.

Отделить лантан от других РЗЭ трудно, поэтому часто получают сплав всех РЗЭ, в котором преобладают La и Ce. Этот материал называют мишметаллом (по-немецки - смешанный металл).

4. Свойства. Y, La, Ac - серебристо-белые металлы, Sc имеет желтоватый оттенок. Металлы Sc и Y не изменяются на воздухе, а La и Ac быстро тускнеют, покрываясь пленкой гидроксида. Лантан пирофорен, отделенные в результате трения или удара частицы металла сами загораются на воздухе. Некоторые свойства Sc, Y, La и Ac указаны в табл. 3.6.

Sc, Y, La, Ac - первые d-элементы в соответствующих периодах периодической системы. Строение внешних электронных оболочек их атомов $(n-1)d^1ns^2$, тогда как элементы главной подгруппы (IIIA) имеют конфигурацию внешнего слоя ns^2np^1 . Поэтому свойства

простых веществ подгрупп IIIA и IIIB сильно различаются. Вместе с тем ионы Al^{3+} (группа IIIA) и Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ac^{3+} (группа IIIB) являются аналогами, так как все они имеют электронную конфигурацию атомов благородных газов. Наоборот, ионы Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} (группа IIIA), у которых внешний электронный слой содержит 10d-электронов, не являются аналогами Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ac^{3+} (см. разд. 7.3.3).

Данная закономерность обуславливает своеобразное изменение свойств соединений элементов третьей подгруппы периодической системы: зависимость свойств от порядкового номера элемента является плавной в ряду B-Al-Sc-Y-La, а в подгруппе IIIA она претерпевает резкое изменение при переходе от Al к Ga (рис. 3.73).

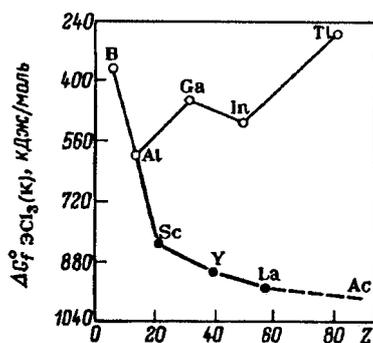


Рис. 3.73. Изменение стандартных энтальпий образования хлоридов элементов в пределах III группы

Рассматриваемые элементы являются очень активными металлами, по многим свойствам напоминающими магний и кальций.

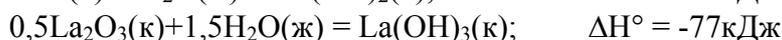
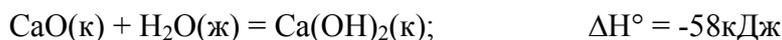
Актиний - радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий его изотоп ^{227}Ac имеет период полураспада 21,77 года.

Таблица 3.2.

Некоторые свойства элементов подгруппы скандия

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\rho, \text{ г / см}^3$	Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ, \text{ В}$
Sc	1539	2700	3.02	-2.08(Sc^{3+}/Sc)
Y	1526	3370	4.47	-2.37(Y^{3+}/Y)
La	920	3470	6.16	-2.52(La^{3+}/La)
Ac	1050	3300	10.1	-2.6(Ac^{3+}/Ac)

Свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ и гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ элементов подгруппы IIIB закономерно изменяются при переходе от Sc к Ac. Гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ - слабое основание с признаками амфотерности, а $\text{La}(\text{OH})_3$ - неамфотерный гидроксид, сильное основание, напоминающее $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Подобно CaO , оксид лантана быстро реагирует с водой, выделяя значительное количество теплоты:



Рассматриваемые металлы вытесняют водород из кислот. При растворении скандия в разб. HNO_3 образуется NH_4NO_3 :

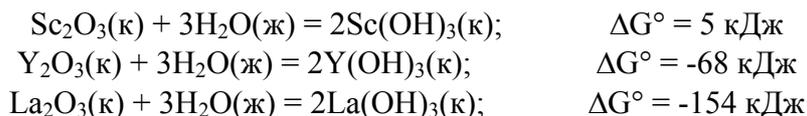


При нагревании металлы подгруппы ШБ реагируют с кислородом, образуя $\text{Э}_2\text{O}_3$, с азотом, давая ЭN , и с многими другими веществами.

Sc, Y и La склонны к комплексообразованию, причем в пределах подгруппы координационные числа элементов растут: если для Sc типично к. ч. 6, то у Y и La оно достигает 8 и 9. Соли этих элементов ЭF_3 , $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ образуют с соответствующими солями щелочных металлов комплексные соединения вида $\text{M}_n^+[\text{ЭF}_{n+3}]$ ($n=1, 2, 3$), $\text{M}_3^+\text{ЭX}_3$ ($\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{M}_2^+[\text{ЭX}_2]$ ($\text{X} = \text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{M}_2^+[\text{Э}(\text{NO}_3)_5]$. Эти комплексы в растворах сравнительно легко диссоциируют, они ближе к двойным солям. Наиболее устойчивы фтороскандиаты $\text{M}_3^+[\text{ScF}_6]$. В кристаллогидратах и водных и растворах существуют аквакомплексы $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

5. Соединения. При нагревании с водородом Sc, Y, La образуют гидриды ЭH_2 (при недостатке водорода) и ЭH_3 (при избытке H_2). Эти соединения представляют собой твердые вещества серого или черного цвета, электропроводны. Гидриды ЭH_2 имеют решетку флюорита (CaF_2), а ЭH_3 - это фазы внедрения атомов H в структуру ЭH_2 . Гидриды ЭH_2 элементов ШБ подгруппы в отличие от гидридов других d-элементов легко окисляются кислородом и реагируют с водой с выделением H_2 (подобно гидридам s-элементов).

Тугоплавкие оксиды скандия, иттрия и лантана $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при нагревании металлов с кислородом, а также при прокаливании гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ и солей $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Усиление основных свойств оксидов металлов подгруппы ШБ отвечает возрастанию скорости взаимодействия их с разбавленными кислотами в ряду Sc_2O_3 - Y_2O_3 - La_2O_3 ; это соответствует и следующим данным:



В реакции сплавления Sc_2O_3 со щелочью проявляются амфотерные свойства этого оксида



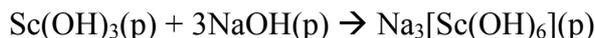
Оксиды Y_2O_3 и La_2O_3 практически неамфотерны.

Студнеобразные белые осадки гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ образуются при обработке солей Э^{3+} растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид скандия можно получить из соли Sc^{3+} также гидролитическим осаждением тиосульфатом:



Это окислительно-восстановительная реакция, на которой основано количественное (гравиметрическое) определение скандия.

Гидроксид скандия амфотерен и подобно $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется в избытке раствора щелочи с образованием комплексной соли:



Фториды ЭF_3 малорастворимы в воде; их получают действием фторидов щелочных металлов в растворе на соли Sc, Y, La.

При взаимодействии фторидов с оксидами элементов ШБ группы образуются оксиды-фториды ЭOF :

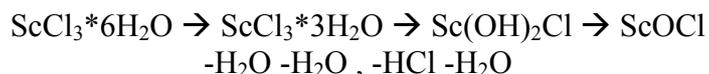


Хлориды ЭCl_3 можно получить прямым синтезом, действием HCl на сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$, действием хлора на карбиды ЭC_2 или на нагретую смесь $\text{Э}_2\text{O}_3$ с углеродом, а также нагреванием $\text{Э}_2\text{O}_3$ с NH_4Cl :



Рассматриваемые ЭCl_3 с хлоридами некоторых металлов образуют двойные соли. Бромиды ЭBr_3 получают при действии газообразного HBr на ЭCl_3 или $\text{Э}_2\text{S}_3$. Иодиды ЭI_3 образуются при взаимодействии металлов подгруппы ШБ с I_2 , ЭCl_3 с $\text{HI}(\text{r})$, $\text{Э}_2\text{O}_3$ с NH_4I . Хлориды, бромиды, иодиды элементов подгруппы ШБ хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты.

При термическом разложении кристаллогидратов ЭCl_3 получают оксиды-хлориды, растворимые в концентрированных кислотах:



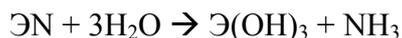
Сульфиды металлов подгруппы ШБ $\text{Э}_2\text{S}_3$ образуются при взаимодействии этих металлов с серой или сульфатов $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ с углеродом (при нагревании). Известны также оксиды-сульфиды $\text{Э}_2\text{O}_2\text{S}$.

Сульфаты $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ получают по реакции $\text{Э}_2\text{O}_3$, $\text{Э}(\text{OH})_3$ и $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ с H_2SO_4 ; они образуют кристаллогидраты, легко растворимые в воде.

Нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ получают, действуя HNO_3 на металлы или их оксиды. Высшие кристаллогидраты имеют состав $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Y}, \text{La}$), $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При нагревании нитраты и их кристаллогидраты превращаются в основные нитраты, а затем в оксиды (при этом выделяются NO_2 и O_2).

Карбонаты $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$ образуются при обработке растворов $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ карбонатами натрия или калия или при взаимодействии $\text{Э}(\text{OH})_3$ с CO_2 . Известны также основные карбонаты.

Нитриды ЭN образуются при взаимодействии металлов или гидридов ЭH_3 с азотом, а также при сильном нагревании карбидов $\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ с N_2 и $\text{Э}_2\text{O}_3$ с C и N_2 . Нитриды иттрия и лантана разлагаются водой:



Карбид лантана LaC_2 получают как и другие карбиды взаимодействием La_2O_3 с углеродом при высокой температуре. Он легко взаимодействует с водой с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и выделением H_2 , C_2H_2 и других углеводородов

6. Применение. Скандий, иттрий и лантан являются компонентами ряда сплавов, используемых в современной технике.

Скандий как металл сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью. Поэтому он весьма перспективен как конструкционный материал (в авиа- и ракетостроении) и как легирующая добавка (в металлургии). Однако пока скандий еще не нашел широкого применения вследствие высокой его стоимости.

Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Малые количества иттрия улучшают легирующее действие различных металлов ($\text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$ и др.). Небольшая добавка ($\approx 0,4\%$) мишметалла к нихрому значительно увеличивает срок его службы (приблизительно в 10 раз при 1000°C).

Значительное применение находят соединения Sc, Y и La . Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ и другие соединения используют как катализаторы. Оксид иттрия - высокоогнеупорный материал, разработана технология изготовления керамических изделий из Y_2O_3 , в том числе и

совершенно прозрачных. Прозрачная керамика - твердый раствор оксидов тория и иттрия - выдерживает нагревание до 2200° С. Оксиды Sc₂O₃ и Y₂O₃ используют для изготовления ферритов - магнитных материалов, применяемых в радиоэлектронике и ЭВМ. Соединения Sc, Y и La широко применяют в качестве люминофоров и активаторов в цветном телевидении. Ряд лазерных материалов содержит иттрий.

Дополнение

Скандий*

W = 0

α-Sc-реш. Mg, d(Sc-Sc) = 320 пм, при 1335° С, превращается в β-Sc, реш. Cu.

ScC(к), Sc₄C₃(К).

W = +3

Sc₂O₃ - реш. Mn₂O₃, т. пл. 2300° С; Sc(OH)₃, ПР=10⁻³⁸, при 250°С превращается в ScO(OH).

Галогениды. Межатомное расстояние d(Sc-Г) в газообразных ScГ₃: 191 пм (F), 232 пм (Cl), 247 пм (Br), 268 пм (I). ScF₃-т. пл. 1530° С; ScCl₃ - т.пл. 960° С (под давлением), т. кип. 965° С. ScBr₃-т. пл. 960° С (под давлением), т. кип. 929° С (возг.); ScI₃- т. пл. 945° С (под давлением), т. кип. 910° С (возг.). ScCl₃, ScBr₃, ScI₃ образуют кристаллогидраты с 6 молекулами H₂O.

Sc₂S₃(к) - желтый, полностью гидролизуется; ScN - реш. NaCl, т. пл. 2650° С, не раств. в кислотах и щелочах.

Ацетилацетонат скандия Sc(C₅H₇O₂)₃ - т. пл. 187° С, возг. в вакууме при 200° С, не раств. в H₂O (в отличие от аналогичных соединений РЗЭ).

8.2. ПОДГРУППА IVB (ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ, КУРЧАТОВИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для Ti характерны степени окисления +3 (TiCl₃*6H₂O) и особенно +4 (TiO₂, TiCl₄, TiOSO₄, BaTiO₃); Zr и Hf в своих соединениях обычно проявляют степень окисления +4 [ЭО₂, ЭCl₄, Э(SO₄)₂*4H₂O, Э₂O₃(NO₃)₂*5H₂O].

* Соединения иттрия и лантана аналогичны соединениям лантаноидов, дополнительный материал о них приведен в гл. 9.

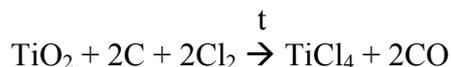
Курчатовий Ku - радиоактивный элемент, синтезированный с помощью ядерной реакции плутония с неоном. Получено несколько изотопов курчатова, из них наибольший период полураспада (65 с) у ²⁶¹Ku.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Ti 0,57 %, Zr 1,7*10⁻² %, Hf 3,2*10⁻⁴ %. Таким образом, титан довольно распространен (в земной коре его больше, чем углерода), а цирконий и гафний - сравнительно редкие элементы.

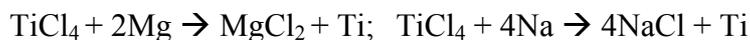
Данные элементы встречаются только в виде соединений. Основными минералами, содержащими титан, являются TiO₂, который встречается в различных формах - рутил, брукит, анатаз, а также ильменит FeTiO₃ и титаномагнетит FeTiO₃*xFe₃O₄. Важнейшие минералы циркония - это бадделит ZrO₂, циркон ZrSiO₄. Гафний частично замещает Э⁺³ в тортвейтите (Sc, Y)₂Si₂O₇ и является постоянным спутником циркония в его минералах (от 0,5 до 4% по отношению к содержанию циркония).

3. Получение. В производстве титана титановые руды обогащают комплексными методами, включающими гравитационное обогащение и магнитную сепарацию. Если сырьём является ильменит FeTiO₃, то его обрабатывают конц. H₂SO₄ и получают FeSO₄ и TiOSO₄, гидролизом последнего выделяют TiO₂. Проводят также нагревание FeTiO₃ с коксом и флюсами в электропечах, в результате образуются чугуны и шлаки, богатые TiO₂ (до 90%).

Выделенный TiO_2 переводят в TiCl_4 :



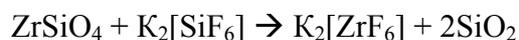
Из TiCl_4 получают металлический титан восстановлением магнием или натрием:



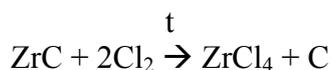
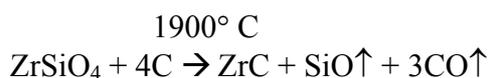
Процесс ведут в реакторах из хромоникелевой, стали в атмосфере аргона при 800-900° С. Непрореагировавший Mg и MgCl_2 удаляют вакуумной отгонкой при 1000° С, Na и NaCl - растворением в воде (с небольшой добавкой HCl).

В описанных процессах титан получается в виде губчатой массы. Для изготовления слитков ее плавят в электродуговой печи. Металл высокой чистоты получают иодидным методом (см. ниже).

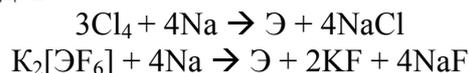
Для получения циркония и гафния концентраты их силикатов разлагают спеканием с CaO или CaCO_3 (продукты спекания обрабатывают конц. H_2SO_4), сплавлением с NaOH или Na_2CO_3 , спеканием с фторосиликатом калия:



а также путем карбидизации (в результате которой образуется летучий при высокой температуре монооксид кремния) и последующего хлорирования:



Металлические Zr и Hf получают натрийтермическим восстановлением хлоридов ЭCl_4 или комплексных фторидов:



Необходимость применения металлотермического восстановления галогенидов при получении Ti, Zr, Hf обусловлена очень большой прочностью их оксидов, нитридов, карбидов.

Разделение соединений циркония и гафния осуществляется труднее, чем соединений любых соседних элементов, включая лантаноиды, так как их химические свойства ближе друг к другу, чем у всех остальных пар родственных элементов (рис. 3.74). Химическое сходство Zr и Hf обусловлено очень близкими значениями радиусов атомов и ионов. Хотя электронов в атоме Hf больше, чем в атоме Zr, но вследствие лантаноидного сжатия атомных оболочек гафния радиусы его атома и ионов почти такие же, как радиусы атома и соответствующих ионов циркония (см. табл. 1.3 и 1.5.).

Для отделения циркония от гафния применяют дробную кристаллизацию комплексных фторидов $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, ректификацию летучих соединений ЭCl_4 и других, ионный обмен, селективную экстракцию (последний метод наиболее широко применяют в промышленности).

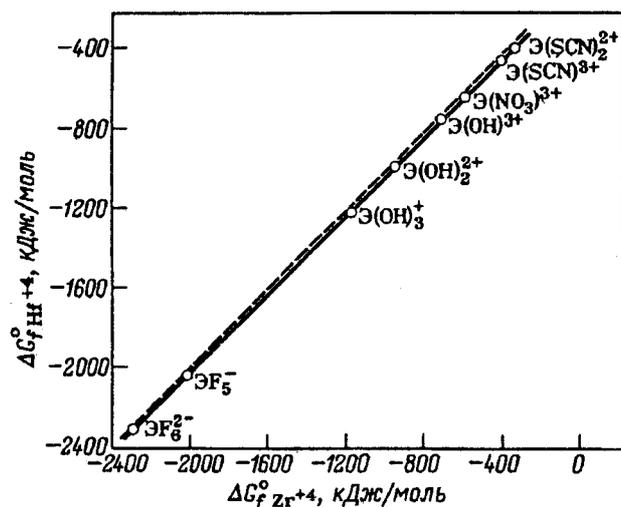
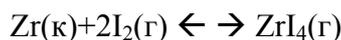


Рис. 3.74. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования комплексных ионов, содержащих Zr^{+4} , Hf^{+4} в водном растворе. Прямая почти совпадает с пунктирной линией, отвечающей равенству величин ΔG°_f

Ван Аркель и де Бур (Голландия, 1924 г.) разработали оригинальный метод получения очень чистого циркония. Это так называемый метод иодидной очистки, который основан на реакции



Реакцию ведут в вакууме (0,01 Па); до $200^{\circ}C$ образуется ZrI_4 , выше $200^{\circ}C$ - ZrI_2 . В настоящее время этот метод используется и для получения других элементарных веществ высокой чистоты (Ti, Si, В и др.)

На рис. 3.75 показана схема устройства для проведения иодидной очистки. В камеру помещают подлежащий очистке цирконий в смеси с небольшим количеством иода. При слабом нагревании ($\approx 300^{\circ}C$) образуется летучий иодид ZrI_4 , который разлагается на металлической проволоке из чистого циркония, нагреваемой током до $1300^{\circ}C$. В результате на проволоке нарастает слой чистого циркония, а выделившийся иод поступает обратно в камеру и реагирует с новыми порциями циркония. Примеси остаются на дне камеры.

В данной транспортной реакции происходит как бы «перегонка наоборот» - цирконий переносится (химической реакцией) из менее нагретых участков аппарата в зону сильного нагревания. Высокая чистота продукта обусловлена тем, что примеси, содержащиеся в исходном металле, либо не реагируют с I_2 , либо образуют нелетучие иодиды.

Бестигельной зонной плавкой металла, прошедшего иодидную очистку, получают титан особой чистоты, содержащий 99,9999% Ti.

Таблица 3.2.

Некоторые свойства титана, циркония и гафния

Металл	Т. пл., $^{\circ}C$	Т. кип., $^{\circ}C$	ρ , г / см ³	Стандартный электродный потенциал ϕ° , В
Ti	1668	3260	4.51	-1.75(Ti ³⁺ /Ti)
Zr	1855	4330	6.51	-1.43(Zr ⁴⁺ /Zr)
Hf	2222	5400	13.31	-1.57(Hf ⁴⁺ /Hf)

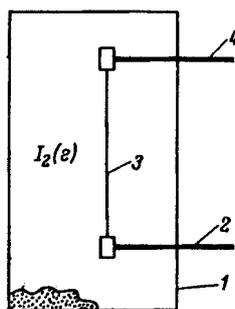


Рис. 3.75. Схема устройства для проведения иодидной очистки циркония:
 1 - камера для загрузки загрязненного металла (порошка);
 2, 4 - токоподводы; 3 - нагреваемая проволока из чистого Zr

4. Свойства. Ti, Zr, Hf - серебристо-белые ковкие металлы. При загрязнении O, N, H, C, B и другими примесями теряют пластичность, становятся твердыми и хрупкими. При нагревании сильно поглощают водород и азот, образуя гидриды и нитриды, поэтому сваривать их можно только аргоно-дуговой сваркой. Некоторые свойства Ti, Zr и Hf указаны в табл. 3.7.

Строение внешних электронных оболочек атомов рассматриваемых элементов Ti $3d^2 4s^2$, Zr $4d^2 5s^2$, Hf $4f^{14} 5d^2 6s^2$. Не являясь аналогами германия, олова и свинца в состоянии $w = 0$, Ti, Zr и Hf проявляют черты сходства с ними в состоянии $w = 4$. На одном примере это показывает рис. 3.76. Из него также видно, что свойства соединений элементов в ряду C-Si-Th-Zr-Hf изменяются монотонно (аналогичная закономерность наблюдается в III группе элементов, см. рис. 3.73).

Если для элементов подгруппы IVA характерны степени окисления 2 и 4, то для элементов побочной подгруппы характерны значения w , равные 2, 3, 4. Соединений Э^{+2} ($\text{Э} = \text{Ti, Hf, Zr}$) немного, они неустойчивы (особенно для Zr и Hf), легко окисляются на воздухе. Неустойчивость соединений Ti^{+2} в водном растворе обусловлена тем, что они окисляются водой, хотя кристаллический хлорид TiCl_2 устойчив даже при сравнительно высокой температуре ($\Delta G_f^\circ = -473$ кДж/моль). Соединения Э^{+2} получают путем восстановления соединений Э^{+3} и Э^{+4} .

Известно довольно много соединений Ti^{+3} , как простых, так и комплексных, анионного и катионного типов обычно с координационным числом 6. Примером таких комплексов служит парамагнитный октаэдрический комплексный катион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ его строение рассмотрено в разд. 2.7.

Соединений Zr^{+3} и Hf^{+3} известно мало.

Наиболее многочисленны соединения Э^{+4} , как простые, так и комплексные. Они наиболее стабильны.

Зависимость, представленная на рис. 3.77, показывает, что энтальпии образования различных соединений титана и циркония уменьшаются по абсолютному значению при понижении степени окисления элемента и что изменение ΔH_f° (а также ΔG_f°) в сопоставляемых рядах Ti^{+4} -Zr⁺⁴ (Ti^{+3} , Ti^{+2}) происходит закономерно.

Стабильность соединений Э^{+2} и Э^{+3} в пределах подгруппы IVB снижается, а для соединений Э^{+4} растет. Поэтому, если Ti^{+4} сравнительно легко восстанавливается до низшей степени окисления, то Zr и Hf почти во всех соединениях четырехвалентны. Этим элементы подгруппы IVB отличаются от элементов подгруппы германия, для которых характерно усиление тенденции к переходу $\text{Э}^{+4} \rightarrow \text{Э}^{+2}$ с ростом порядкового номера элемента.

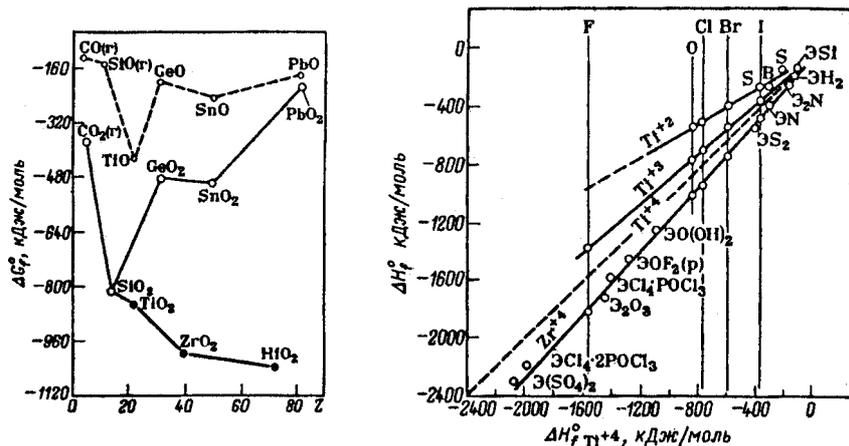
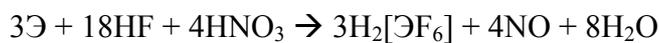


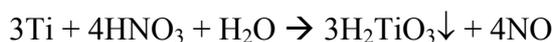
Рис. 3.76. Изменение стандартной энергии Гиббса образования оксидов и диоксидов элементов в пределах IV группы

Рис. 3.77. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования кристаллических соединений Ti^{+4} и Zr^{+4} , Ti^{+3} Ti^{+2}

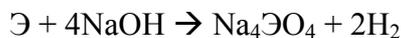
Титан, цирконий, гафний на холоду малоактивны; они весьма устойчивы на воздухе и в воде, что обусловлено образованием на поверхности металлов тонкой, но очень прочной пленки оксида ЭO_2 . При комнатной температуре Ti, Zr, Hf медленно реагируют с конц. фтороводородной кислотой (образуются TiF_3 , ЭF_4 , H_2 [ЭF_6] и со смесью кислот HF и HNO_3):



Кроме того, Ti взаимодействует с горячими кислотами HCl [образуется $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$], H_2SO_4 [получается $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$] и HNO_3 :



При нагревании Ti, Zr, Hf становятся реакционноспособными и интенсивно реагируют с O_2 (с образованием ЭO_2), F_2 (ЭF_4 , N_2 ЭN), C (ЭC), S (TiSb , ZrS_2) и другими веществами. Соединения этих металлов с кислородом, водородом, азотом, углеродом, кремнием, бором и рядом других элементов имеют переменный состав (приводимые формулы этих соединений часто условны). Титан и цирконий взаимодействуют также с расплавленными щелочами:



Гафний реагирует с расплавом гидрофторида KHF_2 :



При сильном нагревании титан взаимодействует с водяным паром ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). По некоторым свойствам соединения Ti^{+4} похожи на аналогичные соединения Sn^{+4} . Так, TiO_2 изоморфен SnO_2 ; TiCl_4 и SnCl_4 - летучие жидкости с близкими температурами кипения и энтальпиями фазовых переходов, легко гидролизуются, образуют сходные комплексные ионы и аддукты, в частности устойчивые соединения с эфирами. Однако соединения Sn^{+4} и Ti^{+4} сильно отличаются по стабильности, для $\text{SnCl}_4(\text{ж})$ $\Delta G_f^\circ = -458$ кДж/моль, для $\text{TiCl}_4(\text{ж})$ $\Delta G_f^\circ = -738$ кДж/моль.

Для каждого элемента с ростом степени окисления усиливается кислотная активность оксидов. Так, TiO- основной оксид (растворяется в разбавленных кислотах), TiO₂ - амфотерный оксид, с небольшим преобладанием кислотных свойств.

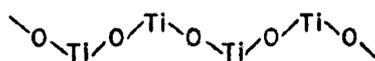
При переходе от Ti к Hf основные свойства оксидов усиливаются.

Повышение степени окисления элемента отвечает уменьшению степени ионности связи в его соединениях. Так, если дигалогениды ЭГ₂ (например, TiCl₂) сходны с солями, то тригалогениды ЭГ₃(TiCl₃) имеют менее ионный характер, подвергаются частичному гидролизу, а тетрагалогениды ЭГ₄(TiCl₄) близки к ковалентным соединениям, легкоплавки, их расплав не проводит ток и подвергаются значительному гидролизу.

С ростом степени окисления элементов подгруппы IVБ усиливается их тенденция к комплексообразованию. Так, если для Ti⁺² известно несколько комплексных соединений, то Ti⁺⁴ образует много таких соединений.

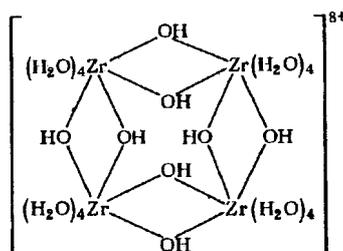
Склонность соединений Э⁺⁴ к гидролизу велика, но в пределах подгруппы IVБ она снижается (в связи с усилением основных свойств). Так, соединения Ti⁺⁴ в разбавленных растворах практически полностью гидролизуются (образуется TiO₂*xH₂O), а соединения Zr⁺⁴ и Hf⁺⁴ подвергаются лишь частичному гидролизу с образованием оксосолей, содержащих группы ZrO⁺², HfO⁺², а также Zr₂O₃⁺² и Hf₂O₃⁺² (старые названия этих групп - цирконил, дицирконил и т. п.).

При неполном гидролизе растворимых соединений Ti⁺⁴ образуются соли, содержащие группу (TiO)_n⁺²ⁿ, имеющую цепное строение



Прочность TiO и аналогичных групп обусловлена образованием донорно-акцепторных связей Э←≡O за счет незаполненной d-орбитали атома Э и свободной электронной пары атома кислорода.

Гидролиз производных Zr⁺⁴ и Hf⁺⁴ сопровождается также образованием многоядерных комплексов, например установлено, что в кристаллической решетке ZrOCl₂*8H₂O содержатся катионы [Zr₄(H₂O)]₁₆(OH)₈⁸⁺, имеющие строение

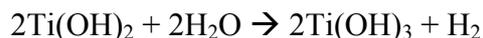


5. Соединения. Металлоподобные гидриды титана, циркония и гафния получают нагреванием порошкообразных металлов в атмосфере водорода. Это нестехиометрические соединения, состав наиболее богатых водородом фаз близок к выражаемому формулой ЭН₂.

Монооксид титана TiO (золотистая окраска) образуется при высокотемпературном восстановлении TiO₂ (действием Mg, Zn, C, Ti) или нагреванием TiC с ZnO. Монооксид титана окисляется конц. H₂SO₄:



Нерастворимый в воде черный гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_2$ получают по реакции $\text{Ti}\Gamma_2$ со щелочами. Это сильный восстановитель, медленно реагирует с водой:



Известны дифториды TiF_2 и ZrF_2 . Дифторид титана устойчив, дифторид циркония при нагревании диспропорционирует ($\text{Zr} + \text{ZrF}_4$). Дихлорид титана TiCl_2 получают восстановлением Ti^{+4} (в растворе) действием амальгамы натрия на оксид-хлорид титана TiOCl_2 . Дихлорид титана легко окисляется, в том числе в воде с образованием трихлорида титана и титановой кислоты:

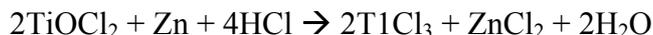


Менее стабильный ZrCl_2 образуется при нагревании циркония в среде газообразного ZrCl_4 .

Дибромиды ЭВr_2 получают при нагревании ЭВr_3 , при более высокой температуре ЭВr_2 переходят в $\text{Э} + \text{ЭВr}_4$. Иодид титана TiI_2 образуется при диспропорционировании TiI_3 и восстановлении TiI_4 под действием Al . Диодид циркония ZrI_2 неустойчив, разлагается на Zr и ZrI_4 . Диодид гафния HfI_2 не получен.

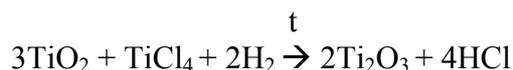
Известен сульфид TiS , образующийся при восстановлении TiS_2 и Ti_2S_3 под действием H_2 , а также при восстановлении TiCl_4 под действием H_2S .

Соединения Ti^{+3} в растворе получают восстановлением соединений T^{+4} активными металлами в кислой среде или электрохимическим методом восстановления (на катоде). Так, $\text{TiCl}_3(\text{p})$ получают по реакции:



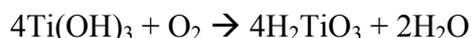
Ион $\text{Ti}^{+3}(\text{p})$ имеет красно-фиолетовую окраску (в водном растворе образуется аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Соединения Ti^{+3} медленно восстанавливают воду, при этом образуются H_2 и соединения Ti^{+4} .

Оксид Ti_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением TiO_2 (с помощью C) или по реакции:



При нагревании Ti_2O_3 на воздухе и кипячении с HNO_3 он переходит в TiO_2 . Оксиды Zr_2O_3 и Hf_2O_3 неизвестны.

При обработке растворов соединений Ti^{+3} щелочью образуется фиолетовый гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Это вещество легко окисляется:



Получены галогениды $\text{Ti}\Gamma_3$, $\text{Zr}\Gamma_3$ и HfBr_3 . Трифторид TiF_3 образуется при растворении титана в галогеноводородной кислоте или при высокотемпературном восстановлении TiF_4 (под действием Si , Mg), TiCl_3 - при восстановлении TiCl_4 (под действием H_2 при нагревании), ZrCl_3 - при восстановлении ZrCl_4 (под действием алюминия). При нагревании TiCl_3 диспропорционирует на $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$, легко реагирует с галогенами, образуя тетрагалогениды $\text{Ti}\Gamma_4$, окисляется во влажном воздухе:



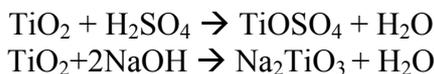
Трибромид титана $TiBr_3$ образуется при растворении титана в концентрированной кислоте HBr или при восстановлении $TiBr_4$ цинком в кислой среде. Трибромид циркония $ZrBr_3$ получают восстановлением $ZrBr_4$ (под действием Al, H_2), Трибромид гафния $HfBr_3$ - восстановлением $HfBr_4$ (под действием Al, H_2). Иодид TiI_3 образуется при электрохимическом восстановлении TiI_4 в растворе, содержащем HI . Известен ряд других соединений Ti^{+3} , в том числе сульфид Ti_2S_3 (образуется при взаимодействии TiS_2 с H_2 или TiO_2 с H_2S при сильном нагревании), сульфат, ряд комплексных соединений, например $K_3[TiCl_6]$, и др.

Соединения Zr^{+3} и Hf^{+3} менее стойки, чем соединения Ti^{+3} . Трихлорид $ZrCl_3$ (так же, как и $ZrCl_2$) существует только в сухом состоянии.

Соединения \mathcal{E}^{+4} подгруппы IVB наиболее устойчивы и имеют наибольшее практическое значение. Возможные формы \mathcal{E}^{+4} : гидратированные катионы \mathcal{E}^{+4} , группы \mathcal{EO}^{+2} , $Zr_2O_3^{+2}$, анионы \mathcal{EO}_3^{2-} (Ti, Zr), \mathcal{EO}_4^{4-} (Ti, Zr), \mathcal{EF}_6^{2-} ; $\mathcal{E}Cl_6^{2-}$ (Ti, Zr), $ZrBr_6^{2-}$, $[\mathcal{E}(SO_4)_3]^{2-}$ и др.

Диоксиды \mathcal{EO}_2 получают прокаливанием кислот $H_2\mathcal{EO}_3$ и некоторых солей, содержащих \mathcal{EO}^{2+} .

В пределах подгруппы IVB наблюдается усиление основных свойств \mathcal{EO}_2 и ослабление их окислительной активности. Так, TiO_2 растворяется в конц. H_2SO_4 (образуется $TiOSO_4$), в расплавах M^+OH и $M_2^+CO_3$ (образуются мета- и ортитанаты $M_2^+TiO_3$, $M_4^+TiO_4$), реагируют с оксидами $MO(M^{2+}TiO_3)$:



Оксид циркония ZrO_2 растворяется в конц. HF (образуется ZrF_4) и в расплавах M^+OH и $M_2^+CO_3$ (образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$). Слабокислотный характер ZrO_2 проявляется также в способности коллоидного гидроксида $Zr(OH)_4$ адсорбировать щелочи. Все гидратированные оксиды \mathcal{EO}_2 подгруппы IVB (в отличие от оксидов элементов главной подгруппы) образуют сравнительно устойчивые пероксидные соединения (см. ниже).

Известны две кислоты Ti^{+4} - студнеобразная амфотерная ортитановая (α -титановая) H_4TiO_4 и более инертная метатитановая (β -титановая) H_2TiO_3 (приведенные формулы условны, состав кислот соответствует $TiO_2 \cdot xH_2O$). Первая кислота образуется при обработке щелочами и карбонатами $M_2^+CO_3$ соединений Ti^{+4} , а также при низкотемпературном гидролизе $TiCl_4$, вторая - при нагревании α -титановой кислоты, путем высокотемпературного гидролиза $TiCl_4$, а также при взаимодействии $TiCl_4$ с гидролизующимися веществами в растворе, например:



H_4TiO_4 и H_2TiO_3 - очень слабые кислоты. α -Титановая кислота растворяется в неорганических кислотах, а H_2TiO_3 - только в HF и при нагревании в конц. H_2SO_4 . При длительном хранении H_4TiO_4 переходит в H_2TiO_3 . При сплавлении со щелочами H_2TiO_3 образует в зависимости от количества щелочи орто-, мета- или полититанаты.

Амфотерная α -циркониевая кислота (гидроксид циркония) $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ($x > 1$) получается при обработке на холоду растворов солей Zr^{+4} щелочью, $(NH_4)_2S$ и другими веществами; β -циркониевая кислота $ZrO(OH)_2$ образуется при кипячении α -кислоты или при нагревании раствора солей Zr^{+4} со щелочами, а также путем гидролиза $M_2^+ZrO_3$. Сплавлением ZrO_2 с избытком M^+OH получают ортоцирконаты $M_4^+ZrO_4$, при недостатке M^+OH образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$ и различные полицирконаты.

Гидроксид гафния $Hf(OH)_4$ образуется при глубоком высокотемпературном гидролизе солей Hf^{+4} , а также при их взаимодействии со щелочами. Это амфотерное соединение. Большинство титанатов, цирконатов и гафнатов нерастворимы в воде, те же, которые хорошо растворимы, подвергаются практически полному гидролизу.

Монопероксокислоты H_4EO_5 получают при взаимодействии H_2O_2 с растворами солей, содержащих E^{+4} :



На образовании кислоты H_4TiO_3 , имеющей светло-оранжевую окраску, основано колориметрическое определение титана. Известны и другие пероксосоединения, в частности $K_2[E(O_2)(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

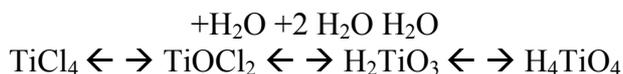
Тетрагалогениды EG_4 образуются при взаимодействии металлов с галогенами. Однако для их получения удобнее пользоваться другими реакциями, в частности высокотемпературными процессами:



Тетрафторид циркония ZrF_4 получают путем разложения комплексной соли (ее получение см. выше):



Все EG_4 ($G = Cl, Br, I$) в растворах сильно гидролизуются:



В очень концентрированных растворах EG_4 образуют комплексы с HG :



Галогениды EG_4 элементов подгруппы IVB - активные кислоты Льюиса, склонны к реакциям присоединения, образуют аддукты с другими веществами, например $TiG_4 \cdot POCl_3$, $TiG_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Известно много галогенсодержащих комплексных соединений $M^{2+}[TiG_6]$ ($G = -F, Cl, Br$), $M^{2+}[TiF_6]$, $M_2^+[ZrF_6]$, $M_3^+[ZrF_7]$, $M_4^+[ZrF_8]$, $M_2^+[HfF_6]$, $M_4^+[HfF_8]$. Указанные соли получают взаимодействием EG_4 с M^+G и $M^{+2}G_2$. Устойчивость $H_2[EG_6]$ растет при переходе от Ti к Hf и снижается при переходе от F к I

Известны оксиды-галогениды (соединения титанила, цирконила), например $ZrOG_2$, и соединения дицирконила и дигафнила $E_2O_3G_2$, например $Zr_2O_3G_2$ ($G = Cl, Br$). Их получают различными способами, например:



или при концентрировании раствора, полученного по реакции

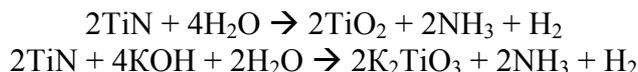


Оксосоли титана и циркония устойчивы в кислой среде, в нейтральной среде из них осаждаются ортокислоты H_4EO_4 , а при кипячении - метаакислоты H_2EO_3 , например:

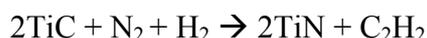


Сульфиды TiS_2 и ZrS_2 образуются при взаимодействии металлов с серой, при сильном нагревании EO_2 с CS_2 и ECl_4 с H_2S .

Нитриды ЭN можно получить не только прямым синтезом, но и высокотемпературным взаимодействием карбидов ЭС с N₂ и H₂, оксидов ЭO₂ с С и N₂. Химически инертный нитрид титана лишь при сильном нагревании реагирует с водяным паром и щелочами:



Карбиды ЭС получают высокотемпературным синтезом и взаимодействием ЭO₂ с углеродом. При высокой температуре карбиды реакционноспособны, например:



Бориды ЭВ₂ получают прямым синтезом. Известны ZrB и ZrB₄. Борид гафния HfB₂ получен при взаимодействии HfCl₄ с BCl₃ (или BBr₃) и H₂:



Нитриды, карбиды и бориды Ti, Zr, Hf - твердые, тугоплавкие и химически стойкие соединения.

6. Применение. Титан и его сплавы - очень ценный конструкционный материал. Они отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре. Титан используют также в качестве легирующей добавки и как вещество, связывающее кислород, азот, водород и другие примеси в металле в малорастворимые соединения (последние удаляются в шлак). Сплав ферротитан добавляют в специальные марки сталей для повышения их коррозионной стойкости и механической прочности при высоких температурах; ферротитан получают алюмотермическим восстановлением концентрата FeTiO₃, предварительно обожженного (для удаления серы). Уникальную коррозионную стабильность титана можно показать на следующем примере: пластинка из него, находящаяся в течение 10 лет в морской воде, совершенно не подвергалась разрушению; в этом отношении титан по стойкости не уступает платине. Сплавы титана используют как материал при изготовлении сверхзвуковых самолетов (сплавы алюминия при больших скоростях нагреваются в результате трения о воздух и утрачивают механическую прочность).

Благодаря высокой прочности титана и его исключительной инертности по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, он используется как материал для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

Очень твердые материалы на основе TiC и карбонитрида титана (нестехиометрическое соединение титана с углеродом и азотом), часто в сочетании с WC, идут на изготовление сверл, резцов и т. д.). Карбид титана применяют для удаления кислорода из стали; нитрид титана - для шлифовки драгоценных камней. Из TiB₂ и его сплавов изготавливают детали турбин, турбогенераторов и ракет.

Оксид TiO₂ - катализатор во многих органических синтезах. Белила на основе TiO₂ характеризуются высокой прочностью, кислотостойкостью и светостойкостью; они обладают удвоенной кроющей способностью по сравнению с цинковыми белилами и в отличие от свинцовых белил не ядовиты и не темнеют под действием сероводорода. Лакокрасочная промышленность потребляет ≈60% производимой TiO₂. Широко применяется TiO₂ как пигмент для пластмасс, эмалей, как добавка к керамике, фарфору и ситаллам. Кристаллический рутил (TiO₂) используют для изготовления ювелирных изделий. Из титаната BaTiO₃ изготавливают электрические конденсаторы большой емкости (он обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью). Соли титана служат в качестве протравы тканей и кожи, их применение как дубящих веществ основано на способности к

комплексообразованию с многоосновными органическими кислотами.

Хлорид титана в смеси с триэтилалюминием является катализатором полимеризации этилена (катализатор Циглера и Натта).

Цирконий - конструкционный материал для ядерных реакторов. Это обусловлено его высокой прочностью, коррозионной стойкостью и очень малым сечением захвата нейтронов. Гафний, обычно сопутствующий цирконию, наоборот, весьма активно поглощает нейтроны, поэтому необходима глубокая очистка циркония от гафния, что представляет трудную задачу. Карбид циркония используют для резки стекол и шлифовки. Оксид ZrO_2 (т. пл. $2850^\circ C$) - высокоогнеупорный материал, обладающий небольшим коэффициентом расширения и низкой электропроводностью; он чрезвычайно устойчив (как термически, так и химически). Разработана технология получения крупных, совершенно прозрачных кристаллов ZrO_2 с примесью HfO_2 - фианитов (названы так в честь физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР-ФИАН). Фианиты имеют очень высокий показатель преломления, они твердые, прочные и исключительно химически стойкие. Их применяют в технике и для изготовления украшений.

Гафний используется для изготовления регулировочных стержней и защитных устройств атомных реакторов. Сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC, - наиболее тугоплавкий из твердых веществ (т. пл. $4215^\circ C$), изделия из этого материала обладают максимальной термостойкостью.

Дополнение

$W = 0$

Для Ti, Zr, Hf известны α -форма (реш. Mg) и β -форма (реш. α -Fe), температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ равна $882^\circ C$ (для Ti) $862^\circ C$ для Zr и $1950^\circ C$ для Hf.

Халькогениды $Ti_2E_3(k)$ ($E = S-Te$); $Ti_2E_3(k)$, $TiO_2(k)$ обладают металлической проводимостью; $Zr_2E_3(k)$ - полупроводник, Hf_2E_3 , HfS_2 - диэлектрики.

Нитриды $TiN(k)$, $ZrN(k)$, $HfN(k)$ - реш. NaCl, бронзового цвета, т. пл. соответственно ≈ 3000 , ≈ 2990 , $\approx 3600^\circ C$, очень твердые, обладают металлической проводимостью; $Zr_4N(k)$, $Zr_3N_4(k)$.

Карбиды. TiC , ZrC , HfC - реш. NaCl, т. пл. соответственно 2781 , ≈ 3800 , $3190^\circ C$, очень твердые, обладают металлической проводимостью.

$W = +1$

Галогениды. $ZrCl(k)$, $HfCl(k)$ - черные, слоистая графитоподобная реш., слои имеют строение ...MMClClM...

$W = +2$

Оксид TiO_{1+x} - реш. NaCl, т. пл. $1750^\circ C$.

Галогениды. Ti_2I_2 ($I = Cl-I$) (к) - черные, реш. CdI_2 ; $ZrF_2(k)$; $ZrCl_2(k)$ - черный; $ZrI_2(k)$ - черный.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_2$ - темно-зеленый, т. пл. $173^\circ C$, при действии N_2 образуется $[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$; $Ti(C_5H_5)_2(CO)_2$ - красный, т. пл. $90^\circ C$ (с разл.).

$W = +3$

Оксид Ti_2O_3 - фиолетовый, реш. корунда, т. пл. $\approx 1900^\circ C$.

Галогениды. $TiF_3(k)$ - фиолетовый, при $950^\circ C$ разл. на Ti и TiF_4 ; $TiO_3(k)$ - фиолетовый, возг. при $400^\circ C$; $TiCl_3 \cdot 6H_2O(k)$; $TiBr_3(k)$ - черный; $TiBr_3 \cdot 6H_2O$ - т. пл. $115^\circ C$; $TiI_3(k)$ - черный; $ZrCl_3(k)$ - темно-зеленый; $ZrBr_3(k)$ - черный; $ZrI_3(k)$ - темно-фиолетовый; $HfI_3(k)$ - черный.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_3(k)$ - зеленый, возг.; $Ti(C_5H_5)_2Cl$ - коричневым, т. пл. $283^\circ C$.

Цианотитанат калия $K_3[Ti(CN)_6](k)$.

Соли титана (III). $Ti_2(SO_4)_3(k)$ - зеленый; квасцы $MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M=Rb, Cs$) - красные.

W = +4

Оксиды. TiO_2 (рутил) - т. пл. 1870°C ; т. кип. $\approx 3000^\circ\text{C}$; ZrO_2 (бадделейт) - т. пл. 2700°C ; HfO_2 - т. пл. 2900°C . Перовскит CaTiO_3 (рис. 3.78).

Галогениды. TiF_4 - т. кип. 283°C ; $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; TiCl_4 - бесцветный, т. пл. -23°C , т. кип. 136°C ; TiBr_4 - желтый, т. пл. 40°C , т. кип. 231°C ; TiI_4 - т. пл. 150°C , т. кип. 377°C .

ZrF_4 , ZrCl_4 , ZrBr_4 , ZrI_4 - т. возг. соответственно 903 , 331 , 357 , 431°C , т. пл. (под давлением) 912 , 437 , 450 , 499°C .

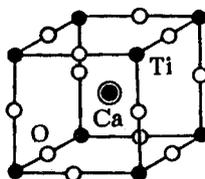


Рис. 3.78. Элементарная ячейка кристаллической решетки перовскита

HfF_4 - т. пл. 1025°C ; HfCl_4 - т. пл. 432°C , т. возг. 317°C ; HfBr_4 - т. пл. 420°C , т. возг. 322°C ; HfI_4 - т. возг. 392°C .

Соли титана(IV) $\text{Ti}(\text{SiO}_4)_4$ - т. пл. 85°C , разл. при 110°C ; $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2(\text{к})$; $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ - т. пл. 58°C .

Оксосоли титана. $\text{TiO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, TiOF_2 - желтый, разл. при 146°C на TiO_2 и TiF_4 ; TiOCl_2 - желтый, разл. при 180°C ; TiOI_2 - коричневый, разл. при 105°C ; $\text{TiO}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - красный.

Оксосоли циркония и гафния. $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{HfO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - мало раст в H_2O ; $\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hf}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hf}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Реш. оксосолей титана, циркония и гафния состоит из полимерных цепей $-\text{Э}-\text{O}-\text{Э}-\text{O}-$, связанных анионами; вокруг атомов Э находятся атомы О из данной и соседних цепей, образуя октаэдр $[\text{TiO}_6]$, восьмигранники (антипризмы или додекаэдры) $[\text{ZrO}_8]$ и $[\text{HfO}_8]$ (атомы О принадлежат также анионам или молекулам H_2O). Индивидуальные ионы $(\text{ЭO})^{2+}$ ($\text{Э} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) не существуют ни в кристаллических решетках, ни в растворах.

Соли Zr^{+4} и Hf^{+4} . $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4(\text{к})$, $\text{Hf}(\text{IO}_3)_4(\text{к})$ мало раств. в H_2O .

Сэндвичи. $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Г}_2$ ($\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}$) (к) - красные; $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$. Аналогичные соединения образуют Zr и Hf .

8.3. ПОДГРУППА VB (ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ, НИЛЬСБОРИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VB характерна степень окисления +5. Практическое применение находят в основном соединения ванадия: оксид V_2O_5 , ванадаты NaVO_3 , NH_4VO_3 .

Нильсборий Ns - радиоактивный элемент, искусственно полученный с помощью ядерных реакций. Известно несколько изотопов этого элемента, из них наиболее долгоживущий ^{262}Ns с периодом полураспада 34 с.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет V 0,015%, Nb $2 \cdot 10^{-3}\%$, Ta $2 \cdot 10^{-4}\%$. Ванадий, ниобий, тантал - рассеянные элементы, являющиеся в основном примесями к различным рудам, содержащим Fe , Ti , Pb и другие элементы. К важнейшим минералам, содержащим V , Nb , Ta , относятся патронит $\text{VS}_{2-2,5}$, ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ (свинцово-ванадиевый аналог апатита, изоморфен апатиту), колумбит $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, танталит $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, часто встречаются изоморфные смеси колумбита и танталита, содержащие наряду с Fe^{+2} также Mn^{+2} . Соединения ванадия сопутствуют железным рудам, фосфоритам и апатитам. Близкие по свойствам соединения ниобия и тантала обычно встречаются вместе.

В очень небольших количествах ванадий входит в состав животных и растительных организмов; это микроэлемент, необходимый для их жизнедеятельности.

3. Получение. Примерно половину всего производимого ванадия получают при переработке железных ванадийсодержащих руд. Руду обогащают гравитационным или магнитным методом, затем в доменном процессе большую часть ванадия переводят в чугуны. При производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие FeVO_4 . Шлак прокаливают с NaCl в присутствии кислорода воздуха:



Обработкой образовавшегося метаванадата натрия разбавленной серной кислотой получают V_2O_5 .

Иначе извлекают соединения ванадия из других руд, но в большинстве технологий продуктом их переработки является V_2O_5 . Применяют и гидрометаллургические методы извлечения соединений ванадия из водных растворов, получающихся при измельчении руд. Для выделения металлического ванадия восстанавливают V_2O_5 алюминием или VCl_3 (получение см. ниже) жидким магнием. Наиболее чистый металл получают иодидным методом, по которому происходит термическое разложение VI_2 .

Из-за трудности выделения чистого ванадия широкое применение нашел феррованадий V^*nFe , получаемый восстановлением ферросилицием метаванадата кальция (или смеси оксидов ванадия и железа в присутствии CaO); схема этого процесса такова:



При производстве ниобия и тантала прежде всего руды обогащают (гравитационным, магнитным, флотационным и химическими методами). Полученные концентраты перерабатывают, отделяют соединения W , Sn , Fe , Mn , Pb и другие примеси (обычно их переводят в галогениды), затем разделяют соединения Nb и Ta . Для этого используют различные методы: дробную кристаллизацию комплексных фторидов, ректификацию галогенидов, селективную экстракцию комплексных фторидов органическими растворителями и др.

Металлический ниобий получают также нагреванием при 1700°C смеси NbC с Nb_2O_5 при пониженном давлении (100-1000 Па) для удаления образующегося оксида углерода. Проводят и металлотермическое восстановление комплексного фторида $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ (восстановители Na , K) или оксида Nb_2O_5 (восстановитель Al), электролиз расплавов $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ с добавкой KCl и NaCl . По всем методам, кроме алюмотермического, образуется порошкообразный ниобий, который прессуют и затем плавят в вакуумно-дуговых печах. Так получают монолитный металл. При алюмотермическом восстановлении образуется сплав Nb-Al , из которого алюминий удаляют с помощью вакуумной переплавки. Для получения особо чистого ниобия проводят бестигельную зонную плавку мощным пучком электронов.

Аналогичными методами производят металлический тантал. При электролизе расплава $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ в него добавляют Ta_2O_5 .

4. Свойства. V , Nb , Ta - серебристо-белые металлы, при окислении поверхности приобретают темную окраску. Обладают высокой механической прочностью, при загрязнении (O , N , C , B , H и другими примесями) становятся хрупкими вследствие образования соединений переменного состава. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.8.

Строение внешних электронных оболочек атомов: $\text{V } 3d^34s^2$, $\text{Nb } 4d^45s^1$, $\text{Ta } 4f^{14}5d^36s^2$ (у атома Nb происходит «провал» электрона). Эти элементы могут проявлять степени окисления от 0 до +5. Рост w отвечает усилению кислотных свойств и развитию тенденции к образованию комплексных соединений. Так, VO - основной оксид, растворяющийся в разбавленных кислотах, ему соответствует основание $\text{V}(\text{OH})_2$; V_2O_3 - амфотерный оксид,

мало растворимый в кислотах; у VO_2 основные свойства еще преобладают над кислотными и соответствующий гидроксид $\text{V}(\text{OH})_4$ представляет собой очень слабое основание; у V_2O_5 преобладают уже кислотные свойства, это ангидрид слабой кислоты HVO_3 .

Сравнение (в пределах периода) однотипных соединений элементов данной и предыдущей подгрупп показывает, что соединения элементов VB подгруппы являются более кислотными. Так, V_2O_5 реагирует с основаниями легче, чем TiO_2 .

Таблица 3.2.

Некоторые свойства ванадия, ниобия, тантала

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³	Стандартный электродный потенциал ϕ° , В
V	1920	≈3400	6.11	-1.125(V^{2+}/V)
Nb	2500	4927	8.57	-
Ta	2014	≈5500	16.65	-

При комнатной температуре на металлы подгруппы VB не действуют химические реагенты, вода и воздух; при нагревании они взаимодействуют с кислородом (с образованием $\text{Э}_2\text{O}_5$), с галогенами (VF_5 , VCl_4 , VBr_3 , VI_3), с серой азотом, углеродом и другими веществами. В порошкообразном состоянии V, Nb и Ta реагируют при высокой температуре с водяным паром с выделением H_2 .

Ванадий более реакционноспособен, чем ниобий и тантал. Так, при комнатной температуре ванадий растворяется в HF (с образованием VF_3), в конц. HNO_3 (VO_2NO_3), в царской водке (VO_2Cl), при нагревании - в конц. H_2SO_4 (VOSO_4), расплавленных щелочах, карбонатах и нитратах щелочных металлов (образуются ванадаты). Ниобий и тантал реагируют с HF очень медленно, они растворяются в смеси HF с HNO_3 :

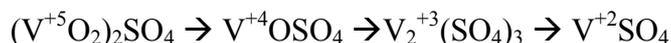


а также (в присутствии воздуха) в расплавленных щелочах:



В пределах подгруппы VB наблюдается ослабление кислотной активности высших оксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$. Соединения V^{+5} наиболее кислотные и в этой степени окисления проявляют склонность к образованию изополисоединений. Известен ряд комплексов Э^{+5} . К ним относятся, в частности, фторидные комплексы.

Стабильность $w = +5$ для элементов подгруппы VB возрастает при переходе от V к Ta. Например, реакция восстановления Э^{+5} цинком в кислой среде (H_2SO_4) легко протекает для соединений ванадия, причем V^{+5} восстанавливается до V^{+2} .



желтый синий зеленый фиолетовый

В тех же условиях Nb^{+5} восстанавливается до Nb^{+3} , а с Ta^{+5} данная реакция вообще не идет. Наиболее устойчивы соединения Э^{+5} , и они наиболее многочисленны. Вещества, содержащие Э^{+2} , Э^{+3} и Э^{+4} , часто получают восстановлением соответствующих соединений Э^{+5} . Соединения низших степеней окисления элементов подгруппы VB легко окисляются, причем тенденция к окислению в ряду V-Nb-Ta усиливается. Так, если VBr_3 устойчив в водном растворе, то NbBr_3 восстанавливает воду:



Снижением склонности к проявлению низших степеней окисления объясняется и уменьшение числа соответствующих соединений в ряду V-Nb-Ta.

Известно много соединений элементов подгруппы VB переменного состава (соединения внедрения - гидриды, нитриды, карбиды, силициды, бориды). Многие галогениды ниобия и тантала с $w = 2, 3, 4$ кластерного типа. Например, Nb_6I_{11} содержит кластерный ион $Nb_6I_8^{3+}$.

Все три рассматриваемых металла образуют пероксидные соединения, их устойчивость в пределах подгруппы растет.

Сходное электронное строение, близость атомных и ионных радиусов, обусловленная лантаноидным сжатием, приводит к большому химическому сходству ниобия и тантала (рис. 3.79), в частности к существованию многочисленных изоморфных соединений.

5. Соединения. С водородом V, Nb, Ta не дают стехиометрических соединений, но легко образуют твердые растворы. Так, 1 об. ч. Nb при комнатной температуре поглощает более 800 об. ч. H_2 . Получены также нестехиометрические металлоподобные фазы, состав которых близок к ЭН и ЭН₂.

Веществ, содержащих Э^{+2} , известно сравнительно мало, наиболее устойчивы из них соединения V^{+2} , которые по свойствам аналогичны соединениям Ti^{+2} и Cr^{+2} ; они очень легко окисляются.

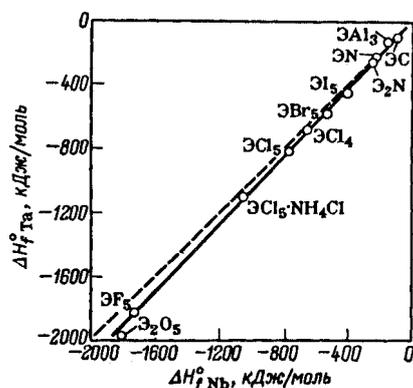


Рис. 3.79. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования некоторых кристаллических соединений ниобия и тантала. Пунктирная прямая отвечает равным значениям ΔH образования аналогичных соединений обоих элементов

Монооксид ванадия VO получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700°C , а оксиды NbO и TaO восстановлением соответствующего оксида $\text{Э}_2\text{O}_5$ углеродом при 1100°C и при пониженном давлении. Соединение VO имеет переменный состав ($\text{VO}_{0,85-1,25}$). Растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей, содержащих октаэдрические комплексные катионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией d^3 . При обработке этих солей щелочью выпадает осадок гидроксида $\text{V}(\text{OH})_2$, легко окисляющегося на воздухе.

Галогениды $\text{V}\Gamma_2$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получают нагреванием $\text{V}\Gamma_3$, при этом происходят реакции диспропорционирования:



Наиболее изучен дихлорид ванадия VCl_2 . Это сильный восстановитель:



В растворе VCl_2 медленно окисляется водой с образованием оксида-хлорида ванадия (III):



Соединений Ξ^{+3} известно больше, особенно для ванадия. Последние встречаются как в виде катионных соединений V^{+3} , $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$, VO^+ и др., так и в виде анионных соединений $[VF_6]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^-$, $[V(CN)_6]^{3-}$. Соединения V^{+3} легко окисляются.

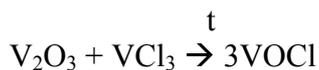
Соединения Nb^{+3} и Ta^{+3} представлены в основном галогенидами, многие из которых являются кластерами. Получен сульфид переменного состава $VS_{1.17-1.53}$.

Оксид ванадия (III) V_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением V_2O_5 водородом. Это соединение имеет переменный состав ($VO_{1.60-1.80}$). В воде V_2O_3 практически нерастворим, растворяется в кислотах с образованием солей, содержащих гидратированный ион V^{3+} :



Гидроксид $V(OH)_3$ получают взаимодействием солей V^{+3} со щелочами, хлорид VCl_3 - нагреванием VCl_4 в токе N_2 , бромид и иодид VBr_3 и VI_3 - взаимодействием элементарных веществ, фторид VF_3 - взаимодействием $V(OH)_3$ и HF . Хлориды щелочных металлов образуют с VCl_3 комплексные соли $M[VCl_4]$, $M_3[VCl_6]$, $M_3[V_2Cl_9]$; известны также аквакомплексы - кристаллогидраты $[V(H_2O)_6]Cl_3$.

Существуют оксиды-галогениды VOG ; так, $VOCl$ получают по реакции:



Сульфат $V_2(SO_4)_3$ в безводном состоянии практически нерастворим в воде, однако хорошо растворяется его кристаллогидрат $V_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; он образует с сульфатами щелочных металлов и аммония квасцы.

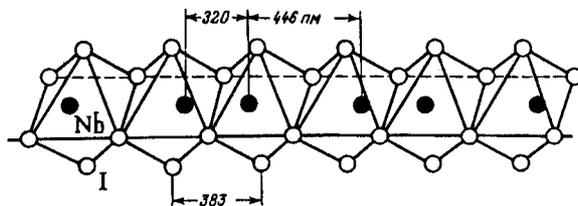
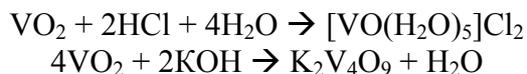


Рис. 3.80. Структура кристаллического NbI_4

Получено много соединений V^{+4} и меньше соединений Nb^{+4} и Ta^{+4} . Для V^{+4} известно больше анионных соединений (содержащих VO_3^{2-} , $V_4O_9^{2-}$, $[VOF_4]^{2-}$ и др.), чем катионных (VO^{+2} , реже V^{+4}). Соединения V^{+4} характеризуются большой склонностью к комплексообразованию. Обращает на себя внимание обилие соединений, содержащих группу ванадила (IV) VO^{+2} , она входит в виде катиона в состав многих солей, а также содержится в ряде анионных комплексов. В водных растворах группа VO^{+2} гидратирована, входит в состав аквакомплекса $[VO(H_2O)_5]$, окрашенного в синий цвет.

Соединения V^{+4} получают при растворении VO_2 или $V(OH)_4$ в кислотах, восстановлением соединений V^{+5} химическими и электрохимическими методами, а также окислением кислородом воздуха соединений ванадия низших степеней окисления в кислых растворах.

Диоксиды VO_2 образуются при восстановлении V_2O_5 сплавлением со щавелевой кислотой (VO_2), водородом (NbO_2), углеродом (TaO_2). Они нерастворимы в воде; $\text{VO}_2(\text{VO}_{1,8+2,17})$ быстро растворяется в кислотах и растворах щелочей с образованием соответственно солей ванадила (IV) и ванадатов(IV):



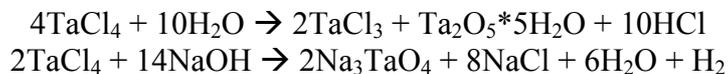
Оксиды NbO_2 и TaO_2 нерастворимы в кислотах и растворах щелочей [при нагревании TaO_2 с растворами щелочей в присутствии кислорода образуются танталаты(V)]. Диоксиду ванадия VO_2 отвечает гидрат $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гидроксид ванадила(IV) $\text{VO}(\text{OH})_2$, образующийся при действии щелочей на растворы солей ванадила(IV).

Соли тетраванадиевой (IV) кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ - тетраванадаты (IV) - образуются при растворении VO_2 или $\text{VO}(\text{OH})_2$ в растворах щелочей. Сплавлением VO_2 со щелочами получают ванадаты (IV) состава M_2^+VO_3 , $\text{M}_2^+\text{V}_2\text{O}_5$ и др.

Известны два галогенида V^{+4} - VF_4 и VCl_4 . Тетрафторид ванадия получают из VCl_4 действием фтороводородной кислоты. Тетрахлорид ванадия VCl_4 (легколетучая жидкость, напоминающая TiCl_4) получают прямым синтезом, хлорированием нитрида или карбида ванадия и феррованадия, а также действием CCl_4 на раскаленный оксид V_2O_5 . Оба галогенида гидролизуются с образованием VOF_2 .

Тетрахлорид ниобия NbCl_4 получают как прямым синтезом, так и восстановлением NbCl_5 с помощью Nb или Al . При нагревании он диспропорционирует на NbCl_3 и NbCl_5 . Строение кристаллического тетраиодида NbI_4 изображено на рис. 3.80.

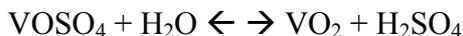
Тетрахлорид тантала TaCl_4 получают восстановлением TaCl_5 алюминием. Это энергичный восстановитель (в отличие от VCl_4), взаимодействие его с водой и щелочью является окислительно-восстановительным процессом:



Известны все галогениды ванадила (IV) VOG_2 . Хлорид ванадила (IV) образуется при гидролизе тетрахлорида ванадия, а также при взаимодействии V_2O_5 с хлороводородной кислотой:



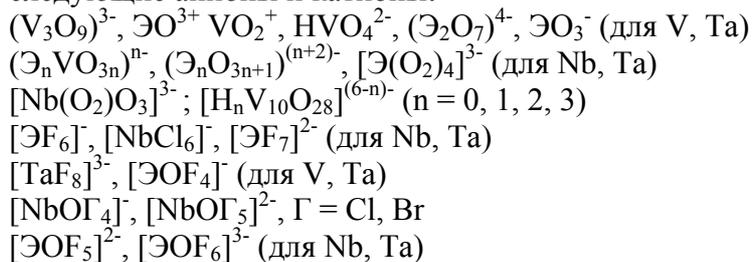
Наиболее применим сульфат ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Он гидролизуется в растворе



и разлагается при нагревании. Известны безводный сульфат ванадила VOSO_4 и гидраты $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2; 3; 3,5; 5; 6,5$).

Сульфид ванадия (IV) VS_2 получают при действии кислот на растворы тиованадатов (IV), образующиеся при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с ванадатами (IV). Сульфиды NbS_2 и TaS_2 получают прямым синтезом.

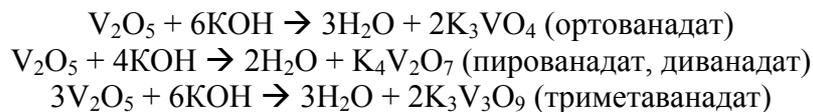
Наиболее разнообразны и устойчивы соединения Э^{+5} . Они могут содержать следующие анионы и катионы:



Из этого перечня, к которому можно прибавить еще ряд анионов, отвечающих изополиванадатам, гетерополиванадатам, пероксосоединениям, сульфидным и оксосульфидным соединениям ванадия, следует ряд общих выводов: а) соединения Э^{+5} , особенно V^{+5} многочисленны, б) большинство соединений Э^{+5} относится к анионному типу (это отвечает кислотным свойствам); в) соединения Э^{+5} склонны к комплексообразованию (в пределах подгруппы ВБ наблюдается рост координационного числа атомов элементов - если для V наиболее типичны к. ч. 4 и 6, то для Nb и Ta - к. ч. 6 и 7); г) проявляется тенденция оксоанионов к образованию изополисоединений.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5$ образуются при нагревании рассматриваемых металлов в среде O_2 , прокаливании на воздухе различных соединений, например нитридов и карбидов, термическом разложении метаванадата аммония NH_4VO_3 . Последний метод применяется в промышленности для получения V_2O_5 , из которого готовят большинство других соединений ванадия.

Оксид V_2O_5 быстро растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:



Оксид V_2O_5 растворяется также в концентрированных кислотах с образованием соединений диоксованадия (V), содержащих катион диоксованадия (V) VO_2^+ . Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в воде и кислотах практически не растворяются, со щелочами взаимодействуют при сплавлении (образуются различные ниобаты и танталаты).

Метасоли существуют в полимерной форме, формулы метаванадатов часто записывают упрощенно M^+VO_3 , не указывая степень полимеризации.

Состав водных растворов ванадатов зависит как от их концентрации, так и от pH раствора (рис. 3.81).

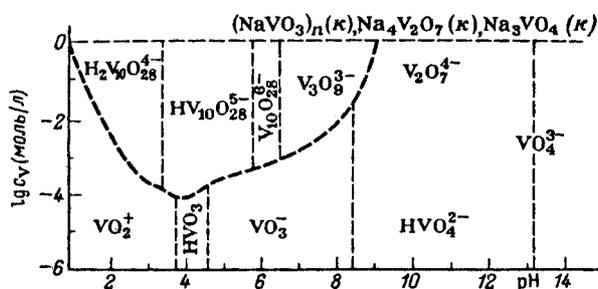


Рис. 3.81. Диаграмма состав раствора - pH для водных растворов ванадатов

На диаграмме области существования частиц различных форм ванадийсодержащих частиц отделены условно (они перекрывают друг друга). С увеличением содержания ванадия в растворе растет тенденция к образованию поливанадиевых комплексов. Независимо от концентрации ванадия в сильнощелочных растворах существуют только ортованадат-ионы, в сильнокислых - лишь ионы VO_2^+ . При сравнительно больших концентрациях V^{+5} , например при $c = 0,1$ моль/л, рост pH обуславливает образование различных поливанадат-ионов, при меньших концентрациях, например при $c = 10^{-3}$ моль/л, область pH их образования сокращается, а при очень малом содержании ванадия ($c < 10^{-4}$ моль/л) эти ионы вообще не образуются. Таким образом, рост pH приводит к последовательному переходу



Из диаграммы, представленной на рис. 3.81, можно сделать и другие выводы. Так, равновесие



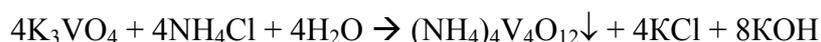
в очень кислой среде сдвигается вправо. При $\text{pH} = \text{const}$ изменение концентрации ванадия также вызывает изменение состава частиц в растворе. Например, при $\text{pH} \approx 6$ в концентрированных растворах образуются декаванадат-ионы, а в разбавленных растворах - ионы VO_3^- .

Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации можно выделить орто-, пиро (ди)-, тримета- и декаванадаты (многие из них образуют кристаллогидраты). На рис. 3.82 показана структура декаванадат-иона. Большинство ванадатов окрашены; многие из них мало растворимы в воде. Ванадаты можно получить также сплавлением стехиометрической смеси V_2O_5 с оксидами или карбонатами щелочных металлов.

Пированадаты получают кристаллизацией из подкисленных водных растворов ортованадатов (см. рис. 3.81):



Тетраметаванадат аммония малорастворим, его получают действием солей аммония или NH_3 на растворы, содержащие V^{+5} :



Декаванадаты, содержащие ионы $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ выделяются из водных растворов ванадатов при сравнительно больших значениях pH и высокой концентрации ванадия в растворе.

Гидратированные оксиды $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - соответственно ниобиевая и танталовая кислоты - образуются при действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной кислоты. Они мало растворимы в воде, хорошо растворяются в HF, растворах щелочей и конц. H_2SO_4 .

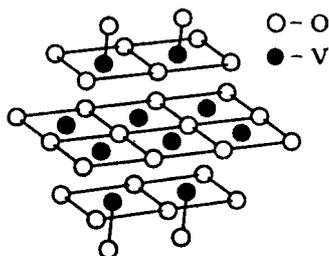
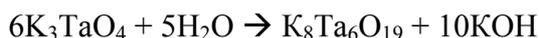


Рис. 3.82. Структура иона $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$

Известны различные формы ниобатов и танталатов: мета- ($M^+ЭO_3$), орто- ($M_3^+ЭO_4$), ди- ($M_4^+Э_2O_7$), пента- ($M_7^+Э_5O_{16}$) и гекса- ($M_8^+Э_6O_{19}$) (см. рис. 3.81), и их кристаллогидраты. Первые три вида солей образуются при сплавлении $Э_2O_5$ со щелочами, оксидами или карбонатами щелочных металлов, например:



Пента- и гексаниобаты получают в результате полимеризации орто- и диниобатов в кислой среде. Гексатанталат калия образуется при растворении сплавов, получающихся в результате взаимодействия Ta_2O_5 с КОН или K_2CO_3 :



При действии пероксида водорода на растворы ванадатов, ниобатов и танталатов образуются соответствующие пероксосоединения. В частности, выделены малорастворимые окрашенные пероксованадаты $KH_2[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$, $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$ (в нейтральной среде) и $M_3^+[V(O_2)_4]$ (в сильнощелочной среде). В щелочной среде получены также пероксониобаты и пероксотанталаты состава $M_3[V(O_2)_4] \cdot xH_2O$. При действии разбавленной H_2SO_4 на концентрированные растворы пероксониобатов и пероксотанталатов образуются осадки монопероксониобиевой и монопероксотанталовой кислот $H[Э(O_2)_2O_2]$.

Из галогенидов $ЭГ_5$ получены все высшие галогениды ниобия и тантала, а для ванадия только VF_5 . Это Одно из проявлений увеличения устойчивости соединений с $w = +5$ для подгруппы VB. Галогениды VF_5 и $ЭГ_5$ получают прямым синтезом, исключение составляет TaI_5 , который образуется в результате многократной перегонки $TaBr_5$ с безводным иодоводородом. Возможны и другие способы, например:

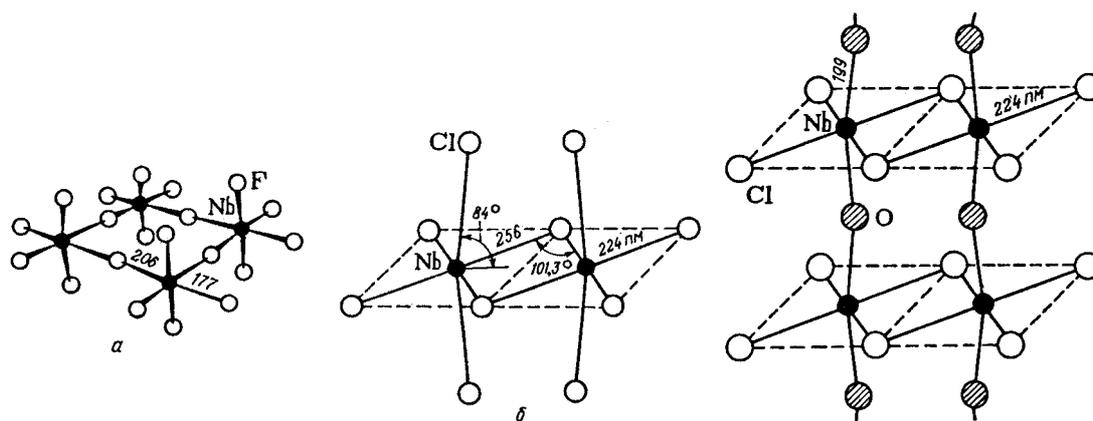
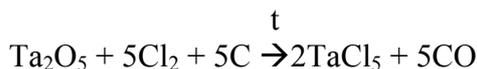
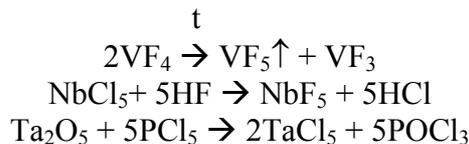
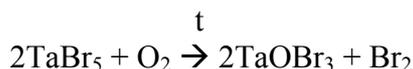
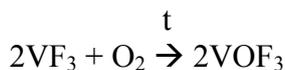


Рис. 3.83. Структура кристаллических галогенидов NbF_5 : а-тетрамер NbF_5 ; б - димер $NbCl_5$;

Рис. 3.84. Структура кристаллического оксохлорида $NbOCl_3$. Плоские группы Nb_2Cl_6 соединены кислородными мостиками и образуют цепи.

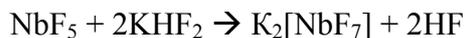
Пентагалогениды элементов подгруппы ванадия - легкоплавкие, легколетучие соединения. Химически активные, легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов. Жидкий фторид VF_5 имеет высокую вязкость (его молекулы образуют ассоциаты за счет мостиков из атомов F). В кристаллическом и жидком состоянии NbF_5 и TaF_5 полимерны, состоят из $(\text{F}_5)_4$; $\text{NbCl}_5(\text{к})$ состоит из димеров (рис.3.83).

Известны и оксотригалогениды ЭОГ₃; из них VOF_3 и TaOBr_3 получают по реакциям:



Оксохлорид ванадия VOCl_3 сходен с POCl_3 . Оксогалогениды V, Nb и Ta образуют полимерные частицы (рис. 3.84).

Фториды и оксофториды ниобия и тантала ЭF_5 и ЭOF_3 образуют многочисленные комплексные соединения, содержащие анионы $[\text{ЭF}_n]^{3-n}$, $n = 6, 7$ (для тантала также 8) и $[\text{ЭOF}_n]^{3-n}$, $n = 4, 5, 6$. Они получают при взаимодействии ЭF_5 или ЭOF_3 с фторидами щелочных металлов. Можно воспользоваться и реакциями типа:



Возможны и переходы от одного типа комплексов к другому:



Известны также комплексы $\text{M}[\text{NbCl}_6]$ и $\text{M}[\text{TaCl}_6]$.

6. Применение. Рассматриваемые металлы V, Nb и Ta и их сплавы - важнейшие материалы современной техники. Ванадий - одна из легирующих добавок в специальных сталях. Около 95% добываемого ванадия расходует металлургическая промышленность. Его применяют в качестве присадки к стали для придания ковкости и высокого сопротивления удару. Содержащие ванадий стали используют в автомобилестроении и в военной технике (в частности, делают каски).

Ниобий и тантал нашли широкое применение благодаря таким практически ценным свойствам, как высокая температура плавления, значительная коррозионная стойкость, механическая прочность, малый коэффициент термического расширения. Эти металлы идут на изготовление быстрорежущих и коррозионностойких сталей. Ниобий используют также в радиотехнике, производстве рентгеновской и радиолокационной аппаратуры.

Тантал применяется в химической промышленности, в частности в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию кислот, как катализатор в процессах получения искусственных алмазов, как материал в хирургии, в частности из него изготавливают тонкую проволоку для соединения сухожилий, кровеносных сосудов и нервов, используют также в промышленности синтетических волокон (прядельные фильеры). Из тантала делают тигли для плавки тугоплавких металлов, аноды и сетки мощных радиоламп.

Ниобий - компонент сплавов для газовых турбин и реактивных двигателей. Из сплавов Nb (Nb_3Sn и др.) изготавливают обмотки сверхпроводящих магнитов. Эти материалы переходят в сверхпроводящее состояние при сравнительно высокой температуре (≈ 20 К). Сплавы ниобия и тантала, в частности, содержащий 90% Ta и 10% Nb (при эксплуатации он выдерживает $\approx 2500^\circ\text{C}$), используют в реактивной и космической технике (детали сверхзвуковых самолетов, ракеты, межпланетные станции). Еще более термостоек сплав Ta-W.

Карбиды NbC и TaC применяют для производства металлорежущих инструментов. Эти соединения вместе с карбидами некоторых других металлов являются исключительно термостойкими и твердыми материалами (т. пл. NbC 3390° С, т. пл. TaC 3445° С). Изделия из них получают методом порошковой металлургии.

Соединения ванадия служат катализаторами в производстве серной кислоты, для процессов окисления спирта, гидрогенизации олефинов, получения фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т. д.

Дополнение

Ванадий

W = 0

Карбонилы и их производные. $[V(CO)_6]$ -синие-зеленый, молекула - окт., $d(V-C) = 201$ пм, $d(C-O) = 114$ пм, возг. в вакууме при 40-50° С, разл. при 60° С; $M[V(CO)_6](к)$ (M = Na, K, NH₄) - желтые, анион - окт.; $[V(C_5H_5)(CO)_4]$ - желтый, т. пл. 138° С.

Нитриды VN(к); V₃N(к). Фосфиды VP(к); VP₂(к), V₃P₂(к) V₂P(к); V₃P(к). Карбиды VC₂(к); VC - реш. NaCl, т. пл. 2830° С V₂C(к) - реш. с гексагональной плотнейшей упаковкой. Бориды VB₂(к) V₃B₄(к).

W = +2

VO_{1±x} - черный, обладает металлической проводимостью, реш. NaCl, $d(V-O) = 205$ пм, имеются связи V-V. V(OH)₂ - коричневый, неамфотерное основание.

Галогениды. VF₂(к) - светло-зеленый; VF₂*4H₂O(к) - синие-фиолетовый; VCl₂ - светло-зеленый, реш. CdI₂, т. пл. 1350° С; VBr₂(к)- коричневый, реш. CdI₂; α-VI₂(к) - черный, возг. при 800° С; β-VI₂(к)-красный, реш. CdI₂; при T>1400° С VI₂ разл. на V и I₂.

Сульфид и сульфаты. VS_{1±x} (x<0,17) -черный порошок; VSO₄*nH₂O (n = 4, 6, 7), при n= 7 - фиолетовая окраска, изоморфен FeSO₄*7H₂O; VSO₄* M₂SO₄* 6H₂O-соли Туттона.

Сэндвич V(C₅H₅)₂- фиолетовый, реш. ферроцена, $d(V-C) = 228$ пм, $d(C-C) = 143$ пм, т. пл. 173° С. K₄[V(CN)₆]*3H₂O(к) = желтый, анион окт., $d(V-C) = 216$ пм, $d(C-N) = 115$ пм.

W = +3

V₂O₃ - черный, реш. корунда, $d(V-O) = 200$ пм, т. пл. 1970° С; V(OH)₃ - зеленый порошок.

Ванадаты (III) MVO₂(к) (M = Li-K) - черные, изоструктурны KFeO₂.

Галогениды. VF₃ - зеленый, возг. при 800° С; VF₃*3H₂O; VCl₃(к)- фиолетовый; VCl₃*6H₂O; VBr₃(к) - темно-зеленый; VI₃(к) - черный.

Комплексы ванадия (III). NH₄[V(SO₄)₂]*6H₂O(к) - фиолетовый; K₃[V(CN)₆]*3H₂O-красный; K₄[V(CN)₇]*2H₂O(к) -фиолетовый, анион - пентагональная бипирамида.

W = +4

VO₂ - синий, т. пл. 1545° С. Гидроксид ванадила(IV) VO(OH)₂ - желтый порошок, ПР=10⁻²².

Соли ванадила. VOF₂(к) - желтый, VOCl₂(к) - зеленый, VOB₂(к) - желтый, VOI₂*2,5H₂O - коричневый, VOSO₄(к) - зеленый.

Галогениды. VF₄(к) - зеленый, VCl₄ - красно-коричневый, т. пл. -20° С, т. кип. 154° С, разл. при 20° С на VCl₃ и Cl₂.

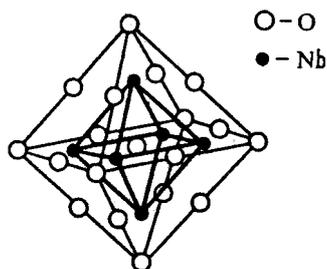


Рис. 3.85. Структура иона $(\text{Nb}_6\text{O}_{19})^{8-}$

W = +5

V_2O_5 - оранжевый, т. пл. 685°C , реш. состоит из двойных цепей тетрагональных пирамид $[\text{VO}_5]$ $d(\text{V}-\text{O}) = 158$ пм (1 связь) и 178-200 пм (4 связи).

Соли диоксованадия. VO_2X ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{Cl}$)(к) - красные, в водном растворе существуют при $\text{pH} < 1$.

Ванадаты. $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$; MVO_3 [$\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ (т. пл. 520°C), $[\text{Cs}, \text{NH}_4]$]; MV_3O_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$); $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ [$\text{M} = \text{Na}$ (т. пл. 654°C), K (т. пл. 910°C)]; M_3VO_4 [$\text{M} = \text{Na}$ (т. пл. 866°C), K (т. пл. 1300°C)].

Тиованадат $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ (к) - фиолетовый, анион - тетра., $d(\text{V}-\text{S}) = 215$ пм.

Ниобий, тантал

W = +2

NbO - серые кристаллы с металлическим блеском, электропроводен, т. пл. 1935°C .

W = +3

Галогениды. NbF_3 (к) - темно-синий, реш. ReO_3 , не раств. в H_2O ; NbI_3 (к) - черный; TaF_3 (к) - реш. ReO_3 , не раств. в H_2O ; $\text{TaCl}_{3\pm x}$ (к) - зеленый; $\text{TaBr}_{3\pm x}$ (к) - серо-зеленый.

$\text{Ta}(\text{OH})_3$ - зеленый, не раств. в H_2O .

W = +4

NbO_2 - темно-синий, т. пл. 2080°C , полупроводник.

Галогениды. NbF_4 (к) - черный, реш. перовскита; NbCl_4 - темно-фиолетовый, т. возг. 275°C ;

NbBr_4 - коричневый, т. возг. 300°C ; NbI_4 -серый, т. возг. 300°C , TaCl_4 - темно-зеленый, т. возг. 300°C TaBr_4 (к); TaI_4 (к) - серый.

W = +5

Оксиды и гидроксиды. $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (к) - бесцветный, при 830°C превращается в $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (т. пл. 1490°C ; $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ - бесцветный, при 1320°C превращается в $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (т. пл. 1872°C); $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - белый студенистый осадок. $K_a = 10^{-8}$ $K_b = 10^{-15}$; $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-10}$ $K_b = 10^{-13}$

Галогениды. NbF_5 - бесцветный, т. пл. 80°C , т. кип. 235°C ; NbCl_5 - бесцветный, т. пл. 205°C , т. кип. 254°C ; NbBr_5 - красный, т. пл. 268°C , т. кип. 362°C ; NbI_5 - бронзовая окраска, т. пл. 320°C (разл.); TaF_5 - бесцветный, т. пл. 97°C , т. кип. 230°C ; TaCl_5 - бесцветный, т. пл. 217°C , т. кип. 234°C ; TaBr_5 - оранжевый, т. пл. 280°C , т. кип. 349°C ; TaI_5 - черный, т. пл. 496°C , т. возг. 543°C .

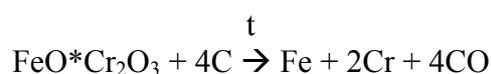
Ниобаты и танталаты. Li_7NbO_6 (к); $\text{K}_5\text{ЭO}_5$ (к); $\text{K}_3\text{ЭO}_4$ (к); KЭO_3 (к) - реш. перовскита; $\text{M}_8\text{Э}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (к) ($\text{M} = \text{K}$, n-12-16, Li, Na - соли мало раств. в H_2O), анион-кластер (рис. 3.85); $\text{K}_7\text{Nb}_5\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (к) ($x = 10-32$); $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ (к).

8.4. ПОДГРУППА VIB (ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ)

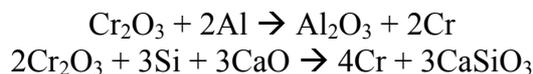
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VIB характерны следующие степени окисления: для Cr⁺³ [Cr₂O₃, CrCl₃·6H₂O, Cr₂(SO₄)₃·18H₂O] и +6(CrO₃, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇), для Mo и W+6 [ЭО₃, Na₂ЭО₄, (NH₄)₂ЭО₄]. Большое значение имеет сульфид молибдена MoS₂, содержащий Mo⁺⁴.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cr 8,3·10⁻³%, Mo 1,1·10⁻⁴%, W 1·10⁻⁴%. Эти элементы встречаются только в виде соединений. Основной минерал хрома - хромит, или хромистый железняк, FeO·Cr₂O₃. К важнейшим минералам молибдена и вольфрама относятся молибденит MoS₂, шеелит CaWO₄ и вольфрамит (Fe, Mn) WO₄. Минералы, содержащие Mo, обычно встречаются в полиметаллических рудах.

3. Получение. Хром используют в основном для легирования сталей, поэтому обычно выплавляют сплав феррохром. Его получают восстановлением хромита:



Чистый хром получают восстановлением оксида хрома Cr₂O₃ алюминием или кремнием:



(добавление CaO предотвращает образование силицидов хрома). Использовать углерод для восстановления соединений хрома при получении чистого металла нельзя, так как образуются карбиды хрома.

Необходимый для получения чистого хрома оксид Cr₂O₃ выделяют из хромита. Для этого сплавляют его с содой при доступе воздуха:



Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде, и полученный раствор обрабатывают серной кислотой:



При концентрировании раствора выделяется дихромат натрия Na₂Cr₂O₇, который восстанавливают углем:

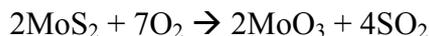


Карбонат натрия отделяют от Cr₂O₃ растворением в воде.

Дихромат натрия Na₂Cr₂O₇ и получаемый аналогично K₂Cr₂O₇ являются обычными реагентами в процессах с участием Cr⁺⁶. Техническое название дихроматов калия и натрия «хромпик».

Металлический хром получается также (в виде блестящего плотного осадка) при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома (VI) CrO₃ (≈25%) и H₂SO₄ (≈0,2%). Этот процесс применяют для хромирования различных деталей. Аноды изготавливают из свинца; образующийся на аноде нерастворимый хромат свинца PbCrO₄ накапливается на дне ванны.

Для производства молибдена молибденовые руды подвергают флотации, получающиеся концентраты перерабатывают пирометаллургическим или гидрометаллургическими методами. В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают:



В гидрометаллургическом методе молибден обычно извлекают в виде парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, термическим разложением которого получают MoO_3 . В промышленности MoO_3 восстанавливают водородом. При этом Mo выделяется в виде порошка; компактный металл получают методами порошковой металлургии. В значительных количествах производят сплав ферромolibден, образующийся при восстановлении MoO_3 с помощью ферросилиция.

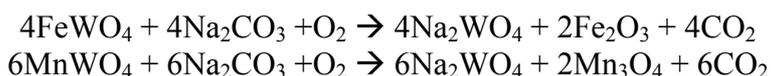
Руды при производстве вольфрама обогащают флотацией, а также гравитационным, электростатическим и магнитным методами. Концентраты, содержащие молибдат кальция CaWO_4 , перерабатывают спеканием с Na_2CO_3 и SiO_2 , при этом образуется Na_2WO_4 , который с помощью HCl переводят в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 . Прокаливанием H_2WO_4 получают оксид WO_3 .

Таблица 3.9.

Некоторые свойства хрома, молибдена, вольфрама

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³	Стандартный электродный потенциал ϕ° , В
Cr	1890	2680	7.19	-0.744(Cr^{3+}/Cr)
Mo	2620	≈4600	10.22	-0.2(Mo^{3+}/Mo)
W	3420	≈5700	19.35	-0.15(W^{3+}/W)

Концентраты руд, содержащие $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, обрабатывают раствором щелочи или спекают с Na_2CO_3 в присутствии кислорода, который необходим для окисления Fe^{+2} и Mn^{+2}



Далее получают H_2WO_4 и затем WO_3 .

Компактный вольфрам получают восстановлением WO_3 водородом при 850-1200° С и последующим спеканием образовавшегося порошка. Особо чистые металлы Mo и W производят восстановлением фторидов MoF_6 и WF_6 водородом при нагревании. Крупнокристаллические Mo и W получают плавкой металлов, спеченных из порошков, при нагревании в вакууме мощным электронным лучом.

4. Свойства. Cr, Mo, W - белые блестящие металлы. Очень твердые (царапают стекло) и тугоплавкие. Вольфрам - наиболее тугоплавкий из металлов. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.9.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cr $3d^5 4s^1$, Mo $4d^5 5s^1$, W $4f^4 5d^4 6s^2$. У атомов хрома и молибдена имеет место «провал» электрона. Перевод атома вольфрама из состояния $5d^4 6s^2$ в возбужденное состояние $5d^5 6s^1$, аналогичное основному состоянию атомов Cr и Mo, требует всего 33 кДж/моль.

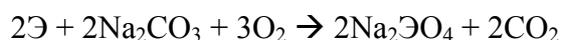
В соединениях Cr, Mo, W проявляют все степени окисления от 0 до +6. Если для всех элементов подгруппы ванадия наиболее устойчивы соединения с высшей степенью окисления, то в подгруппе хрома высокой стабильностью обладают также соединения Cr^{+3} , а иногда и Mo^{+4} (помимо E^{+6}).

Рассматриваемые металлы стоят в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом, однако они мало подвержены коррозии благодаря образованию на их поверхности тонкой, но очень прочной оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны. Хром растворяется в разбавленных кислотах HCl (с образованием CrCl₂) и, H₂SO₄ (CrSO₄). Молибден медленно реагирует с HNO₃, быстрее - с царской водкой и смесью HNO₃ с HF или H₂SO₄, в результате образуется молибденовая кислота H₂MoO₄·H₂O. Вольфрам взаимодействует со фтором (WF₆) и смесью HF и HNO₃:



Аналогично реагирует со смесью HF и HNO₃ молибден.

При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействуют с кислородом (с образованием Cr₂O₃, MoO₃, WO₃), со фтором (CrF₄, MoF₆, WF₆), хлором (CrCl₃, MoCl₅, WCl₆) и другими простыми веществами. В присутствии окислителей Cr, Mo, W реагируют с щелочными расплавами с образованием соответственно хроматов, молибдатов и вольфраматов:



Состояние окисления +3 для Cr наиболее устойчиво, особенно в водных растворах. Стабильность Cr⁺³ объясняется тем, что в октаэдрических комплексах (в подавляющем большинстве комплексных соединений Cr⁺³ к. ч. = 6) каждый t_{2g}-уровень занят одним электроном, что обуславливает устойчивость наполовину заполненной группы орбиталей с низкой энергией.

В пределах подгруппы VIB при переходе от Cr к W стабильность состояния в высшей степени окисления усиливается, т. е. снижается окислительная активность соединений Э⁺⁶. Так, если CrO₃ очень сильный окислитель (разлагается при 500° С), а MoO₃ - слабый окислитель и достаточно стойкое вещество (распадается лишь при нагревании до 1700° С), то WO₃ еще более стоек. Другой пример: резкое ослабление окислительных свойств в ряду оксидов-хлоридов CrO₂Cl₂-MoO₂Cl₂-WO₂Cl₂.

Кислотные свойства в ряду кислородных соединений Cr⁺⁶-Mo⁺⁶-W⁺⁶ уменьшаются. Это проявляется в том, что CrO₃ очень хорошо растворим в H₂O (62% при 15° С), MoO₃ - мало (0,4 г/л при 20° С), WO₃ - еще менее (0,02 г/л при 20° С).

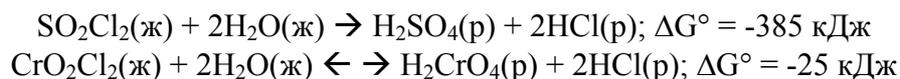
Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств: Cr(OH)₂ - слабое основание, растворяющееся в кислотах, Cr(OH)₃ амфотерен, растворяется и в кислотах, и в растворах щелочей, H₂CrO₄ и H₂Cr₂O₇ - сильные кислоты, которым отвечает ангидрид CrO₃.

Усиление кислотности с увеличением степени окисления элемента означает вместе с тем и рост ковалентности связи в простых соединениях Cr, Mo, W. Так, ковалентные связи имеют галогениды ЭF₆, поэтому они отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.

Для Cr⁺⁶, Mo⁺⁶, W⁺⁶ известно много изополисоединений, причем тенденция к образованию таких соединений усиливается при переходе от Cr⁺⁶ к W⁺⁶. Кроме того, Mo⁺⁶ и W⁺⁶ существуют в виде многих гетерополисоединений.

Наблюдается заметная аналогия в ряде свойств соединений S⁺⁶ с Э⁺⁶, и эта аналогия иногда выражается сильнее, чем у S⁺⁶ с Se⁺⁶ и Te⁺⁶. Так, в ряду H₂SO₄-H₂CrO₄-H₂MoO₄-H₂WO₄ сила кислот монотонно снижается, в то время как в ряду H₂SO₄-H₂SeO₄-H₆TeO₆ две первые кислоты приблизительно одинаково сильные, а третья - слабая. Хроматы по растворимости сходны с сульфатами, SO₃ и CrO₃ легко реагируют с водой, образуя кислоты, SO₂Cl₂ и CrO₂Cl₂- жидкости, SF₆, MoF₆, WF₆ легколетучи и т. д. Вместе с тем, соединения Cr⁺⁶, Mo⁺⁶, W⁺⁶ и S⁺⁶ обнаруживают и различия.

Гексафториды металлов VIБ группы, например MoF₆, в отличие от SF₆, очень реакционноспособны. Гидролиз SO₂Cl₂ протекает до конца, а CrO₂Cl₂ гидролизуется обратимо:

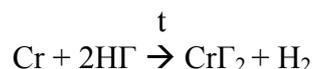


Значительное сходство соединений элементов подгруппы серы и хрома проявляется только для w = +6, остальные соединения элементов этих подгрупп мало похожи: аналогов H₂X (X=S, Se, Te) в подгруппе хрома нет, для подгруппы серы характерны ЭО₂ и H₂ЭО₃ (S, Se, Te), а для Cr, Mo, W оксиды ЭО₂ малохарактерны и, кроме того, эти оксиды проявляют более основные свойства (реагируют с кислотами), чем SO₂, SeO₂, TeO₂.

Для Cr, Mo, W известны многие соединения переменного состава, в частности нестехиометрические оксиды, например CrO_{1,7÷1,9} и CrO_{2,2÷2,6}.

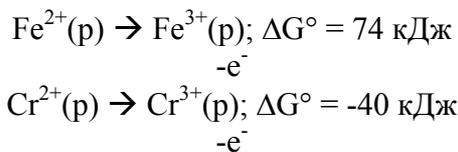
Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения Cr⁺⁶.

5. Соединения. Соединения Cr⁺², Mo⁺², W⁺² в присутствии воды неустойчивы, они восстанавливают H₂O с выделением H₂. Для соединений Cr⁺² этот процесс происходит медленно, для Mo⁺² и W⁺² - быстро. Оксид CrO пирофорен, имеет основной характер. Растворяясь в кислотах, дает соли Cr⁺². Известен оксид MoO_{0,93÷0,97}. Малорастворимый гидроксид хрома (II) получается при обработке растворов солей Cr⁺² щелочами. Гидроксид Cr(OH)₂ - сильный восстановитель, на воздухе переходит в Cr₂O₃. Гидроксиды Mo(OH)₂ и W(OH)₂ нельзя выделить из растворов солей вследствие мгновенного окисления их водой. Все галогениды хрома (II) можно получить по реакции:

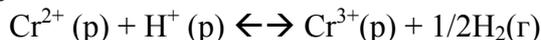


Возможны и другие методы, в частности взаимодействие CrCl₂ с HF и восстановление CrГ₃ (Г = Cl, Br, I) водородом при нагревании.

Ионы Cr⁺² в растворе легко окисляются. На очень большой восстановительной активности Cr⁺² основан метод поглощения кислорода; для этого применяют раствор сульфата CrSO₄ в разбавленной серной кислоте. Гидратированный ион [Cr(H₂O)₆] имеет синюю окраску. Cr⁺² входит в состав комплексов [Cr(NH₃)₆]₂Г₂, M₂[CrГ₄] (Г = Cl, Br). K₄[Cr(SCN)₆] и др. Соли Cr⁺² сходны с солями Fe⁺², в частности CrSO₄*7H₂O и FeSO₄*7H₂O изоморфны, но соли хрома (II) более сильные восстановители, что очевидно из следующих данных:



Поэтому равновесие



смещено вправо.

Одно из наиболее устойчивых соединений Cr⁺² - ацетат Cr₂(CH₃COO)₄*2H₂O (красного цвета). Строение гидратированной соли показано на рис. 3.86. Это кластерное соединение, содержащее два близко расположенных атома хрома.

Галогениды Mo⁺² являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами (Mo₆Г₈)Г₄ (Г=Cl, Br, I). Известны соединения молибдена, содержащие катионы (Mo₆Г₈)⁴⁺, например [Mo₆Cl₈]Br₄*6H₂O, и анионы [Mo₆Г₈X₆]²⁻ (X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻), например [(Mo₆Cl₈(OH)₄(H₂O)₂]²⁻ а также соединения типа [Mo₆Г₈X₄(H₂O)₂], например [Mo₆Cl₈(OH)₄(H₂O)₂]*12H₂O.

Эти вещества образуются по различным реакциям, например при диспропорционировании:



В октаэдрическом кластерном ионе $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ (рис. 3.87) атомы хлора расположены в вершинах куба, а атомы молибдена-в центрах его граней с некоторым смещением внутрь.

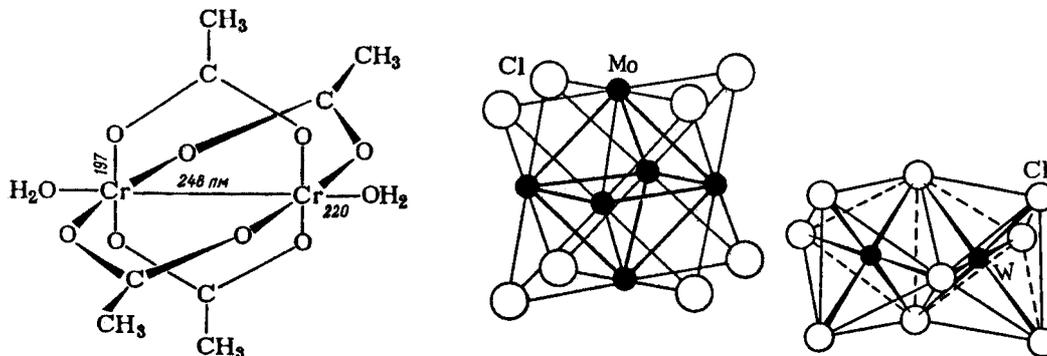


Рис. 3.86. Структура гидратированного ацетата хрома (II) $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Рис.3.87. Структура иона $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$

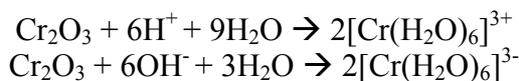
Рис. 3.88. Структура аниона $(\text{W}_2\text{Cl}_9)^{3-}$

Получены аналогичные кластерные галогениды вольфрама $[\text{W}_6\Gamma_8]\Gamma_4$, а также галогеновольфрамовые кислоты, например $\text{H}_2[(\text{W}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Наиболее многочисленны и разнообразны по природе соединения Cr^{+3} .

Число соединений Mo^{+3} и W^{+3} невелико, к ним относятся $\text{Mo}(\text{OH})_3$, $\text{Mo}\Gamma_3$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7]$, $\text{M}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$). Анион $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ состоит из двух октаэдров с общей гранью (рис. 3.88). Катионные комплексы Mo^{+3} и W^{+3} редки.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 получают при прокаливании $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с кремнием или углеродом. Компактный оксид Cr_2O_3 нерастворим в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей:



Образующийся в первой реакции комплекс отличается высокой прочностью, и константа его диссоциации на $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3]^{2+} + \text{H}^+$ невелика ($K \approx 10^{-4}$).

При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов получают зеленые метахроматы(III) M^+CrO_2 :

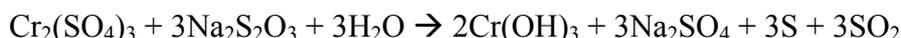


При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочноземельных металлов MO образуются соединения $\text{MO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, относящиеся к классу шпинелей.

В щелочной среде соединения Cr^{+3} окисляются в Cr^{+6} в частности при сплавлении Cr_2O_3 со смесью KOH с KClO_3 или Na_2CO_3 с KNO_3 :



Известны гидраты $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 3$). Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ образуется при взаимодействии солей Cr^{+3} со щелочами в растворе и при гидролитическом разложении этих солей с участием M^{2+}CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, например:



При хранении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ его реакционная способность снижается за счет постепенной замены связей $\text{Cr}-\text{OH} \rightarrow \text{Cr}$ на связи $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. При нагревании $\text{Cr}(\text{OH})_3$ переходит сначала в метагидроксид $\text{CrO}(\text{OH})$, а затем в оксид Cr_2O_3 . Гидроксид хрома (III) амфотерен, при растворении в растворах щелочей дает гидроксохроматы (III) $\text{M}_n^+[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$; n растет с увеличением концентрации щелочи), а при растворении в кислотах - соответствующие соли Cr^{+3} . Гидроксохроматы(III) получают также при обработке солей Cr^{+3} избытком щелочи:



Гидроксид молибдена (III) $\text{Mo}(\text{OH})_3$ получают обработкой соединений Mo^{+3} растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид $\text{Mo}(\text{OH})_3$ медленно растворяется в разбавленных кислотах. Сильный восстановитель, разлагает воду с выделением водорода. Галогениды хрома (III) CrF_3 и CrI_3 можно получить в виде кристаллогидратов по реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с HF и HI , а CrCl_3 и CrBr_3 - высокотемпературным синтезом. Хлорид хрома CrCl_3 образуется также при нагревании Cr_2O_3 с углеродом и хлором или с CCl_4 (или S_2Cl_2). Безводный CrCl_3 растворяется в воде очень медленно, что обусловлено полимерной структурой и значительной долей ковалентности в связях $\text{Cr}-\text{Cl}$. Наоборот, гидратированный CrCl_3 в воде растворяется очень быстро, и растворимость его велика. Фторид хрома CrF_3 образует комплексы $\text{K}[\text{CrF}_4]$, $\text{K}_2[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{K}_3[\text{CrF}_6]$. Известны кристаллогидраты $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. В водном растворе при нагревании $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергается следующим превращениям:



При кристаллизации из холодного и горячего растворов могут быть выделены гидратные изомеры $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_3]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известны все галогениды молибдена (III). Из них MoF_3 образуется при восстановлении MoF_5 молибденом при нагревании, MoCl_3 получается при восстановлении MoCl_5 с помощью H_2 или Mo ; MoBr_3 и MoI_3 образуются при взаимодействии молибдена соответственно с бромом и иодом. Известны также оксогалогениды $\text{MoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и гексагалогеномолибдаты $\text{M}_3[\text{Mo}\Gamma_6]$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

Сульфид хрома (III) Cr_2S_3 получают при высокой температуре из хрома и серы (или CS_2), а также из CrCl_3 и H_2S . С сульфидами щелочных металлов он образует тиохроматы(III) M^+CrS_2 .

Известно много солей, содержащих Cr^{+3} : сульфат $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, гидросульфаты $n\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot l\text{H}_2\text{O}$, двойные сульфаты $\text{M}_3^+\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$, квасцы $\text{M}^+\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, нитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 5, 9$), ортофосфат $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Хром (III) обнаруживает сходство с алюминием, что обусловлено близостью радиусов их ионов. Это проявляется в сходстве оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ (твердость, амфотерность), в амфотерности гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$, в полной гидролизуемости $\text{Э}_2\text{S}_3$ и $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$.

Число соединений Cr^{+4} , Mo^{+4} , W^{+4} ограничено. Соединения Cr^{+4} , как правило, неустойчивы, и являются окислителями. Мало растворимый в воде оксид CrO_2 [возможно, это хромат оксохрома (III) $(\text{CrO})_2\text{CrO}_4$] получают при нагревании $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислороде под давлением при $t < 400^\circ\text{C}$ или при прокаливании $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ на воздухе. При более сильном нагревании этот оксид диспропорционирует:



Известны гидраты $\text{CrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Их можно получить обработкой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ водным раствором CrO_3 . Получены хроматы(IV) $\text{M}_4^{+}\text{CrO}_4$ и $\text{M}_2^{+2}\text{CrO}_4$ восстановлением хроматов(VI), например:



В подкисленной воде хроматы (IV) диспропорционируют:



Известно пероксоединение $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}^{+4}(\text{O}_2)_2$ (рис 3.89а). Оксид молибдена (IV), или диоксид молибдена, MoO_2 образуется при окислении молибдена водяным паром при 800°C , а также при восстановлении MoO_3 водородом или NH_3 при $t < 470^\circ\text{C}$. При нагревании до 1000°C MoO_2 диспропорционирует, но иначе, чем CrO_2 (сказывается малая стойкость Mo_2O_3):



При нагревании MoO_2 без доступа воздуха с гидроксидами щелочноземельных металлов образуются молибдаты(IV) $\text{M}^{+2}\text{MoO}_3$ и $\text{M}_2^{+2}\text{MoO}_4$.

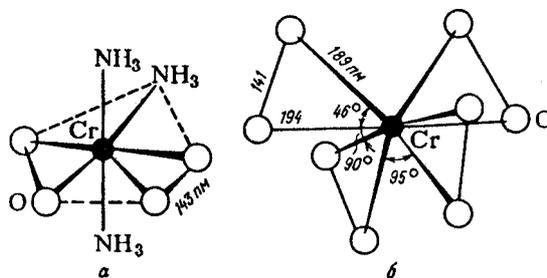


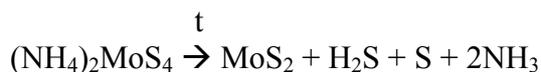
Рис. 3.89. Структура пероксоединений хрома:

а - пероксохромат аммония $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}^{+4}(\text{O}_2)_2$ (пентагональная бипирамида); б - пероксохромат (V) -ион $[\text{Cr}^{+5}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ (додекаэдр)

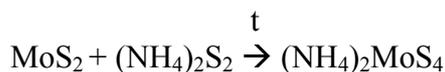
Оксид вольфрама (IV), или диоксид вольфрама, WO_2 получают восстановлением WO_3 металлическим вольфрамом или H_2 . При нагревании на воздухе или в кислороде WO_2 окисляется в WO_3 . Реагирует с HCl (образуются $\text{WO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$) и KOH ($\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2$).

Получены галогениды E^{+4} . Тетрафторид CrF_4 образуется при взаимодействии хрома или CrF_3 со фтором. Тетрагалогениды CrCl_4 и CrBr_4 , существующие только в газовой фазе, получают при взаимодействии хрома с галогенами. Из тетрагалогенидов молибдена MoCl_4 образуется при нагревании (250°C) MoCl_2 с CCl_4 , MoBr_4 - из элементарных веществ Mo и Br_2 . Из тетрагалогенидов вольфрама WF_4 образуется при длительном восстановлении WF_6 бензолом, WCl_4 и WBr_4 - при взаимодействии соответственно WCl_6 и WBr_6 с Al .

Дисульфид молибдена MoS_2 получают прямым синтезом, а также нагреванием MoO_2 с H_2S (или с $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$), восстановлением MoO_3 (H_2S), термической диссоциацией $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$:



При нагревании MoS_2 восстанавливается водородом до молибдена и окисляется кислородом до MoO_3 . При сплавлении с серой и сульфидами щелочных металлов получают растворимые тиосоли $\text{M}_2^+\text{Mo}^{+6}\text{S}_4$, они образуются также при растворении MoS_2 в прлисульфиде аммония:



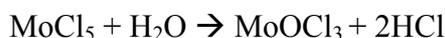
Дисульфид вольфрама WS_2 получают синтезом из простых веществ, а также восстановлением WO_3 (восстановители S , H_2 , $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$) и WCl_6 (H_2S).

Mo^{+4} и W^{+4} образуют цианокомплексы $\text{M}_4^+[\text{Э}(\text{CN})_8]_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в частности $\text{K}_4[\text{Э}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; выделены кислоты $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_4(\text{WCN})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

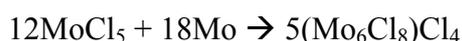
Соединений Cr^{+5} , Mo^{+5} , W^{+5} известно немного. Оксид молибдена (V) Mo_2O_5 образуется при разложении амфотерного оксид-гидроксида $\text{MoO}(\text{OH})_3$. Последнее вещество мало растворимо в воде; оно образуется при действии на соединения M^{+5} в растворе NH_3 или CH_3COONa .

Известны CrF_5 , оксотетрафторохроматы(V) M^+CrOF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Ag}$), оксопентахлорохроматы (V) $\text{M}_2^+\text{CrOCl}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), хроматы (V) M_3CrO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, 1/2\text{Ba}$) и пероксохроматы(V) $\text{M}_3\text{CrO}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$), образующиеся при взаимодействии хроматов (IV) с H_2O_2 (рис. 3.896).

Из соединений Mo^{+5} получены пентафторид MoF_5 и фторомолибдаты (V) $\text{M}^+[\text{MoF}_6]$. Пентахлорид молибдена MoCl_5 образуется в результате прямого синтеза. Он легко гидролизуетя:



и восстанавливается водородом до MoCl_3 , а при более высокой температуре - до молибдена. Восстановление молибденом протекает так:



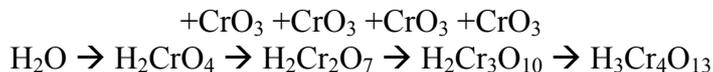
Известны также $\text{M}_2^+[\text{MoOCl}_5]$, $\text{M}_2^+[\text{MoOBr}_5]$, $\text{M}^+[\text{MoOCl}_4]$ и другие соединения Mo^{+5} . Пентахлорид вольфрама WCl_5 образуется при термическом разложении WCl_6 или его восстановлении водородом. Он гидролизуетя аналогично MoCl_5 , при его окислении образуется оксид-хлорид вольфрама (VI) WOCl_4 . Пентабромид вольфрама WBr_5 получают как прямым синтезом, так и восстановлением WCl_6 (HBr). Нужно отметить также оксохлоровольфраматы(V) $\text{M}^+[\text{WOCl}_4]$ и октациановольфраматы(V) $\text{M}_3^+[[\text{W}(\text{CN})_8]_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Соединений Cr^{+6} , Mo^{+6} , W^{+6} известно очень много. Из соединений Cr^{+6} следует отметить триоксид CrO_3 , пероксид $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$, хроматы и полихроматы $\text{M}_2^+(\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), пероксохроматы $\text{M}_2^+\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-}$, галогенохроматы $\text{MCrO}_3\text{Г}$, оксид-галогениды $\text{CrO}_2\text{Г}_2$ ($\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Наиболее устойчивы хроматы и дихроматы, наименее устойчивы оксиды-галогениды хрома $\text{CrO}_2\text{Г}_2$ и пероксо соединения. Известен фторид CrF_6 . Молибден в высшей степени окисления +6 входит в MoO_3 , MoГ_6 ($\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), MoS_3 , MoOF_4 , MoOCl_4 , фтороанионы MoF_7^- и MoF_8^{2-} , оксогалогенанионы $(\text{MoO}_n\text{Г}_m)^+$, ($\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}; n = 2, 3; m = 2, 3, 4; l = 1, 2$) и MoOF_5 , тиомолибденовую кислоту H_2MoS_4 , молибденовые кислоты $\text{H}_2(\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1})$ и оксофторомолибденовую кислоту $\text{H}_2\text{MoO}_3\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в молибдаты, изополи- и гетерополисоединения, пероксо соединения и др.

Вольфрам в степени окисления +6 содержится в WO_3 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 , анионах вольфраматов WO_4^{2-} и фтороксовольфраматов $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$, многочисленных изополианионах и гетерополианионах, пероксоанионах $[\text{W}(\text{O}_2)_4]^{2-}$ и $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$, в WS_3 , WSe_3 и др.

Обилие соединений Mo^{+6} и W^{+6} , в частности оксосоединений, объясняется гораздо большей их устойчивостью по сравнению с соединениями Cr^{+6} .

Хромовый ангидрид CrO_3 получают при взаимодействии хроматов и дихроматов с конц. H_2SO_4 . Это кислотный оксид. Он хорошо растворим в воде с образованием хромовых кислот $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$); чем концентрированнее раствор, тем больше степень конденсации:



CrO_3 - очень сильный окислитель. С хлороводородом CrO_3 образует диоксид-дихлорид хрома CrO_2Cl_2 , аналогичная реакция протекает с HF . При взаимодействии с галогенидами щелочных металлов CrO_3 дает галогенохроматы $\text{M}^+\text{CrO}_3\text{Г}$.

Триоксид молибдена MoO_3 получают по реакции молибдена с избытком кислорода при нагревании, окислением MoS_2 (окислители O_2 , HNO_3), а также разложением H_2MoO_4 и парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:



MoO_3 мало растворим в воде и разбавленных кислотах, растворяется в растворах щелочей.

Триоксид вольфрама WO_3 образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и вольфрамата аммония:



WO_3 практически нерастворим в воде и кислотах, хорошо растворим в расплавах и растворах щелочей (с образованием вольфраматов и поливольфраматов).

В ряду CrO_3 - MoO_3 - WO_3 кислотные свойства оксидов ослабевают, это видно из следующего примера:

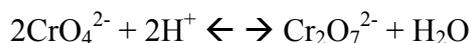


Из хромовых кислот большее значение имеют хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоты. Им соответствуют соли: хроматы и дихроматы.

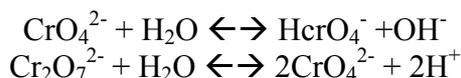
Хроматы M_2^+CrO_4 получают окислением соединений Cr^{+3} в щелочных растворах хлором и бромом (гипохлоритами, гипобромитами), H_2O_2 и другими окислителями, нейтрализацией растворов CrO_3 , сплавлением соединений Cr^{+3} с окислительно-щелочными смесями, например $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KCrO}_3 + \text{KOH}$ и по аналогичным реакциям в растворах:



При подкислении водных растворов хроматов образуются дихроматы, в концентрированных растворах - полихроматы. В растворе между хромат- и дихромат-ионами имеется равновесие, которое может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих мало растворимые в воде хроматы (Ba, Pb) или дихроматы (Ag), а также под действием кислот и оснований:



С уменьшением pH равновесие смещается вправо (в присутствии HCl образуются ионы CrO_3Cl^-). Таким образом, хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной средах (желтая окраска), а дихроматы - в кислой среде (оранжевая окраска). Кислые соли M^+HCrO_4 неизвестны (при соответствующих реакциях получаются дихроматы). В растворе хроматы имеют щелочную реакцию, а дихроматы - кислую:



При подкислении концентрированных растворов дихроматов ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходят в $(\text{Cr}_3\text{O}_{10})^{2-}$ и $(\text{Cr}_4\text{O}_{13})^{2-}$, что сопровождается появлением красной окраски:

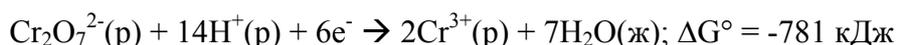


Из растворов могут быть выделены трихроматы $\text{M}_2^+\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и тетрахроматы $\text{M}_2^+\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. При действии воды три- и тетрахроматы разлагаются на $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и соответствующий дихромат.

Хроматы и дихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием Cr_2O_3 и хроматов (III). Дихроматы калия и натрия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ служат исходными продуктами для получения различных соединений хрома. Как правило, дихроматы растворяются в воде лучше хроматов.

Хроматы и дихроматы - сильные окислители. Они окисляют I^- , H_2S , SO_2 , Fe^{2+} и другие восстановители.

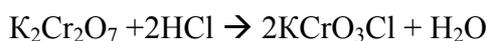
Дихромат калия проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде:



В результате этой реакции окраска раствора переходит из оранжевой в зеленую. Хроматы в щелочной среде - менее энергичные окислители, чем дихроматы в кислой среде:



Взаимодействие ионов Cl^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ не является окислительно-восстановительным процессом. При смешивании на холоду концентрированных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl выделяются крупные игольчатые оранжевые кристаллы хлорхромата калия:

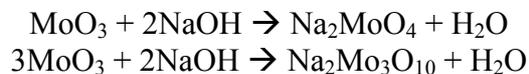


При нагревании смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HCl выделяется диоксид-дихлорид хрома:



Молибденовая и вольфрамовая кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 образуются при подкислении растворов молибдатов и вольфраматов (при комнатной температуре выделяются осадки $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

При действии щелочей на H_2MoO_4 (H_2WO_4) или при сплавлении MoO_3 (WO_3) со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы):



Изополисоединения Mo^{+6} имеют различный состав, например известны $\text{M}_2^+\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$), $\text{M}_6\text{Mo}_n\text{O}_{3n+3}$ ($n = 6, 7$), $\text{M}_4^+\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Еще более разнообразные изополисоединения образует W^{+6} . Таким образом, тенденция к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Различные изополисоединения, например содержащие анионы $(\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{21})^{(6-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$, получают также при добавлении к растворам M_2^+MoO_4 (M_2^+WO_4) кислот; состав изополисоединений зависит от условий (температура, концентрация, pH, длительность взаимодействия). Строение некоторых изополианионов показано на рис. 3.90.

В результате частичного восстановления вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, например водородом при нагревании, образуются так называемые вольфрамовые бронзы Na_xWO_3 , $0,3 < x < 0,9$. Это нестехиометрические соединения; в них один валентный электрон атома вольфрама делокализуется в решетке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, т. е. свойствами, типичными для металлов.

Для молибдена и вольфрама характерно образование гетерополикислот, т. е. поликислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена или вольфрама, еще другой элемент, которым может быть P, Si, B, Te и др. По меньшей мере 35 элементов могут входить в состав гетерополисоединений в качестве гетероатомов. Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси двух или нескольких простых солей, например Na_2MoO_4 и Na_2SiO_3 , или при смешении соответствующих кислот. В качестве примера укажем реакцию образования соединений, содержащих 12 атомов Mo или W в молекуле 12-гетерополисоединений:



Известны гетерополисоединения, содержащие 12, 11, 9, 6, 5 атомов Mo или W и др. Примером может служить $\text{K}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Применяемая для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей «молибденовая жидкость», содержащая молибдат аммония и HNO_3 , образует с PO_4^- ярко-желтый осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{Pmo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Наиболее многочисленны и устойчивы 6- и 12-гетерополисоединения молибдена и 12-гетерополисоединения вольфрама; 6-гетерополисоединения молибдена имеют кольцевую структуру (рис. 3.90в).

Для Cr, Mo, W в степени окисления +6, +5 и +4 характерно образование пероксоединений.

Известен пероксид CrO_5 , имеющий строение $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$. Это малоустойчивое соединение темно-синего цвета, существующее в растворах. Оно получается при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью H_2O_2 и H_2SO_4 . Эфиром экстрагируют хорошо растворимый в нем пероксид CrO_5 (эфирный слой принимает ярко-синюю окраску). Этой реакцией пользуются для обнаружения весьма малых количеств хрома (если хром находится в виде Cr^{+3} , его надо предварительно окислить в щелочной среде с помощью H_2O_2). Из растворов CrO_5 в эфире, пиридине и других растворителях можно выделить аддукты $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}$, где L-молекула эфира или другого донора электронной пары. При действии 30%-го пероксида водорода H_2O_2 на концентрированный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 0°C может быть выделен пероксохромат $\text{K}[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Действием H_2O_2 на щелочные

растворы хроматов получают $M_3[Cr(O_2)_4]$ ($M = Na, K, NH_4$). Строение аниона $(CrO_8)^{2-}$ показано на рис. 3.89б.

При смешивании охлажденных концентрированных растворов молибдата Na_2MoO_4 и H_2O_2 образуется красный пероксомолибдат $Na_2[Mo(O_2)_2O_4]$, который можно осадить из раствора добавлением этанола (эта соль в спирте мало растворима). При комнатной температуре Na_2MoO_5 медленно отщепляет кислород, превращаясь в желтый пероксомолибдат $Na_2[Mo(O_2)O_4]$. Получена пероксокислота $H_2MoO_5 \cdot 1,5H_2O$. Известны пероксовольфраматы $M_2^+[W(O_2)_4] \cdot nH_2O$ и $M_2^+[W_2O_3(O_2)_4]$.

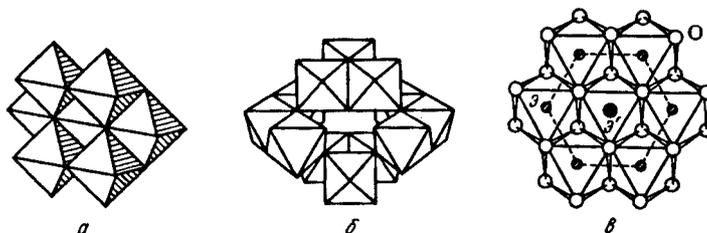
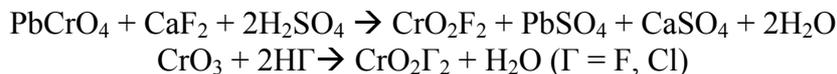
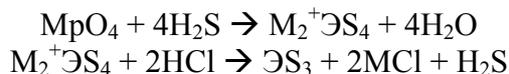


Рис. 3.90. Структура некоторых изо- и гетерополианионов, построенных из октаэдрических групп MoO_6 и WO_6 : а - анион парамолибдата $(Mo_6O_{24})^{6-}$, центральный октаэдр окружен 6 другими и имеет с ними общие ребра; б - группа $W_{12}O_{42}$ в анионе додекавольфрамата $M_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot nH_2O$, которая представляет собой соединенные вершинами 4 группы, каждая состоит из трех октаэдров WO_6 , соединенных ребрами; в - группы Ξ'_6O_{24} ($\Xi = Mo^{+6}, \Xi = Te^{+6}, Co^{+3}, Cr^{+3}$ и др.), октаэдр $\Xi'O_6$ находится в центре плоского кольца, образованного из 6 октаэдров ΞO_6 , соединенных ребрами.

Известны гексагалогениды $MoF_6, WF_6, WCl_6, WBr_6$. Их получают взаимодействием молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды $MoOG_4$ ($G = F, Cl$), WOG_4 ($G = F, Cl, Br$), CrO_2G_2, MoO_2G_2 . Оксогалогениды CrO_2G_2 получают по реакциям:



Сульфиды MoS_3 и WS_3 получают с помощью реакций:



При нагревании трисульфиды ΞS_3 легко отщепляют серу, превращаясь в дисульфиды ΞS_2 .

6. Примечание. Хром вводят как легирующую добавку в различные сорта стали (инструментальные, жаростойкие и др.). Из хромсодержащих сталей изготавливают, в частности, лопатки газовых турбин и детали реактивных двигателей. Сталь, содержащая 13% Cr, является нержавеющей. При меньшем содержании хрома сталь приобретает высокую твердость и прочность. Хром входит в состав многих жаростойких сплавов, в том числе нихрома (80% Ni, 20% Cr), который обычно применяется в электронагревательных приборах (он выдерживает длительное нагревание до $1100^\circ C$). Сплав, содержащий 30% Cr, 5% Al, 0,5% Si (остальное Fe), устойчив на воздухе до $1360^\circ C$. Широко используется хромирование различных изделий.

Молибден и вольфрам также применяют в качестве легирующих добавок к сталям. Стали, содержащие Мо и W, сохраняют прочность при высокой температуре.

Молибден - незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым стеклом»). В электровакуумных приборах используют также вольфрам. Значительная часть добываемого вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания.

Молибден и вольфрам используют в лабораторных приборах для создания высоких температур. Трубчатые печи с молибденовой обмоткой, помещенной в защитную атмосферу (H_2 или пар CH_3OH), длительное время могут поддерживать температуру $1400^\circ C$, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, развивает температуру до $\approx 2500^\circ C$.

Карбиды WC и MoC очень тверды, их частицы находятся в инструментальных сталях, содержащих вольфрам и молибден. Из этих сталей изготавливают резцы, сверла и др.

Все большее практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo, W, в том числе керметы (керамика + металл), например материал, содержащий 72% Cr и 28% Al_2O_3 .

Широко используют соединения Cr, Mo, W. Дихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах. Дихромат натрия используют как протраву при крашении, хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - как дубитель кожи, соли Cr^{+2} - восстановители в кубовом крашении. Соединения Cr_2O_3 , $PbCrO_4$, $Pb_2(OH)_2CrO_4$, $ZnCrO_4$ и вольфрамовые бронзы служат пигментами лаков и красок. Оксид Cr_2O_3 применяют как абразив. Для мытья посуды в лаборатории используют хромовую смесь, состоящую из $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 .

Многие соединения Cr, Mo, W служат катализаторами, MoS_2 - важный полупроводниковый материал (применяется, в частности, для изготовления термоэлементов с высоким КПД), кроме того, его используют как твердую смазку движущихся электрических контактов, а также деталей, работающих при повышенной температуре.

Дополнение

W = 0

Металлические Cr, Mo, W - реш. α -Fe, $d(Cr-Cr) = 254$ пм, $d(Mo-Mo) = 280$ пм, $d(W-W) = 281$ пм. Карбонилы. $Cr(CO)_6$ - бесцветный, молекула окт., $d(Cr - Cr) = 192$ пм, $d(C-O) = 116$ пм, возг. при $147^\circ C$; $Mo(CO)_6(k)$ и $W(CO)_6(k)$ - бесцветные, молекулы окт., $d(Mo-C) = 213$ пм, $d(W-C) = 230$ пм, $d(C-O) = 115$ пм.

Трифторофосфиновые комплексы. $Cr(PF_3)_6(k)$, $Mo(PF_3)_6$ и $W(PF_3)_6$ - бесцветные, возгоняются.

Сэндвич $Cr(C_6H_6)_2$ - коричневый, т. пл. $284^\circ C$, $d(Cr - C) = 214$ пм; $Cr(CO)_3(C_6H_6)$ - полусэндвич (рис. 3.91). Нитрозил хрома $Cr(NO)_4(k)$ - темно-коричневый.

Карбонильные комплексы. $[Cr(CO)_3(NH_3)_3](k)$, $[Cr(CO)_5NH_3](k)$, $M^+[Cr(CO)_5\Gamma](k)$ ($\Gamma = Cl-I$), $Na_2[Cr(CO)_5](k)$, $Na_2[Cr_2(CO)_{10}](k)$ - анион представляет собой два окт. с общим ребром. Все имеют желтую окраску.

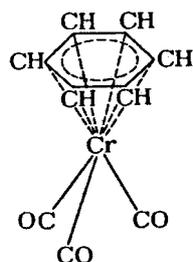


Рис. 3.91. Строение молекулы $Cr(CO)_3(C_6H_6)$

Нитриды. Cr_2N - т. пл. 1650°C ; CrN - т.пл. 1500°C .

Карбиды. Cr_{23}C_6 ($\approx\text{Cr}_4\text{C}$) - т. пл. 1900°C (с разл.); Cr_7C_3 - т. пл. 1680°C ; Cr_3C_2 - т. пл. 1520°C , $\text{CrC}(\text{к})$; Mo_2C - т. пл. 2690°C , WC - т. пл. 2600°C (с разл.); W_2C - т. пл. 2700°C ; все карбиды очень твердые, кислотоупорные, устойчивы к окислению.

$W = +2$

$\text{CrO}(\text{к})$ - черный, при 700°C разл. на Cr и Cr_2O_3 ; $\text{Cr}(\text{OH})_2$ - желтый.

Галогениды. CrF_2 - серый, т.пл. 1100°C ; не раств. в H_2O ; CrCl_2 - бесцветный, т.пл. 824°C ; CrBr_2 - бесцветный, т.пл. 842°C ; $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; CrI_2 - красный, т.пл. 795°C .

Перхлорат $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - синий;

$\text{CrS}(\text{к})$ - черный, не раств. в H_2O ; $\text{M}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{к})$ - синий, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ - красный, т.пл. 173°C .

$W = +3$

Оксиды и гидроксиды. Cr_2O_3 - темно-зеленый, реш. корунда, т.пл. 2275°C (под давлением); $\text{CrO}(\text{OH})(\text{к})$ - зеленый, реш. CdI_2 ; $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{к})$ - реш. $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Хн}_2\text{O}$ - серо-голубой, аморфный; $\text{Mo}(\text{OH})_3$ - черный.

Галогениды. CrF_3 - зеленый, возг. при 1200°C ; $\text{CrF}_3 \cdot \text{хH}_2\text{O}$ ($\text{х} = 3, 6$); CrCl_3 - фиолетовый, т.пл. 1150°C ; $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{CrBr}_3(\text{к})$ - темно-зеленый; $\text{CrBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{CrI}_3(\text{к})$ - черный; $\text{CrI}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{к})$.

Соли хрома (III). $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$ - светло-розовый; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - фиолетовый; квасцы $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $\text{M} = \text{Na} - \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ - фиолетовые; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - зеленый порошок, разл. при 60°C ; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - фиолетовый; $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - сине-фиолетовый.

$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{к})$ - черный, не раств. в H_2O , подобно Al_2S_3 не выпадает из водных растворов, содержащих Cr^{3+} и S^{2-} , но в отличие от Al_2S_3 не реагирует с H_2O .

Комплексы хрома (III). $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ обладает плеохроизмом (в зависимости от направления луча кажется красным или сине-зеленым), имеется два оптических изомера данного соединения; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6](\text{к})$ - желтый, разл. при 150°C ; $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красно-фиолетовый, *транс*- $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2](\text{к})$ - красный (соль Рейнеке).

Комплексы молибдена (III). $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CN})_5](\text{к})$ - красный; $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - черный.

$W = +4$

Оксиды и гидроксиды. $\text{CrO}_2(\text{к})$ - черный, реш. рутила, разл. при 450°C , обладает металлической проводимостью, ферромагнетик; $\text{MoO}_2(\text{к})$ - коричневый; $\text{MoO}(\text{OH})_2$ - зеленый; $\text{WO}_2(\text{к})$ - коричневый, т.пл. $\approx 1270^\circ\text{C}$, т.кип. $\approx 1700^\circ\text{C}$.

MoS_2 - т.пл. $\approx 2100^\circ\text{C}$, серый, графитоподобный.

Хроматы (IV). $\text{Na}_4\text{CrO}_4(\text{к})$ - зеленый; $\text{M}^{2+}\text{CrO}_3(\text{к})$; $\text{M}_2^{2+}\text{CrO}_4(\text{к})$ - темно-синие; $\text{Ba}_3\text{CrO}_5(\text{к})$ - зеленый. CrF_4 - темно-зеленый, т. пл. $\approx 200^\circ\text{C}$.

Цианидные комплексы. $\text{K}_4[\text{Э}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) - желтые, анион-додекаэдр (в реш.) и антипризма (в растворе), $d(\text{Mo}-\text{C}) = 216 \text{ пм}$.

$W = +5$

CrF_5 - малиновый, т.пл. 30°C .

Хроматы(V). $\text{M}_3^+\text{CrO}_4(\text{к})$ - зеленые; $\text{M}_3^{2+}(\text{CrO}_4)_2(\text{к})$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) - черные, анион-тетраэдр, $d(\text{Cr}-\text{O}) = 167 \text{ пм}$.

$W = +6$

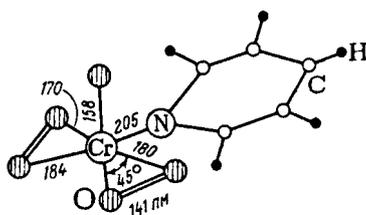


Рис. 3.92. Структура молекулы $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Оксиды. CrO_3 - темно-красный, т.пл. 197°C , реш. состоит из цепей тетраэдров $[\text{CrO}_4]$, $d(\text{Cr} - \text{O}) = 160 \text{ пм}$ (концевое) и 175 пм (мостиковое), $\angle \text{CrOCr} = 143^\circ$; MoO_3 - светло-зеленый, при нагревании становится желтым, т.пл. 795°C , т.кип. 1155°C ; $\text{WO}_3(\text{к})$ - желтый, т.пл. 1473°C , т. кип. 1750°C .

Кислоты. H_2MoO_4 - бесцветная, выделяется из горячих растворов, разл. при 115°C , реш. состоит из цепей октаэдров, содержащих MoO_4 и H_2O , $d(\text{Mo} - \text{O}) = 169\text{-}228 \text{ пм}$, $d(\text{Mo} - \text{OH}_2) = 235 \text{ пм}$; $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - желтая, разл. при 70°C , реш. состоит из слоев октаэдров $[\text{MoO}_6]$ и ионов H_3O^+ ; $\text{H}_2\text{WO}_4(\text{к})$ - желтая, разл. при 100°C ; кристаллогидрат $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - белый, образуется при 20°C .

Хроматы(к). Растворимые в воде: $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Na_2CrO_4 - т.пл. 792°C ; $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - т.пл. 20°C ; K_2CrO_4 - т.пл. 975°C ; $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ разл. при 200°C . Мало растворимые в воде: BaCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ag_2CrO_4 .

Дихроматы(к). $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - т.пл. 320°C , разл. при 400°C ; $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - т.пл. 398°C , разл. при $t > 500^\circ \text{C}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 200°C бурно разл. на Cr_2O_3 , N_2 и H_2O .

Трихроматы. $\text{M}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K} - \text{Cs}$) - красные, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ при 243°C разл. на K_2CrO_4 и CrO_3 .

Тетрахроматы. $\text{M}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{K} - \text{Cs}$) - коричневые; $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ при 210°C разл. на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrO_3 .

Оксогоалогениды. CrO_2F_2 - красно-фиолетовый, т.пл. 30°C медленно полимеризуется, превращаясь в серый $(\text{CrO}_2\text{F}_2)_n$; CrO_2Cl_2 - красный, т.пл. -97°C , т.кип. 117°C , молекулы - искаженные тетраэдры, $d(\text{Cr}-\text{O}) = 157 \text{ пм}$, $d(\text{Cr}-\text{F}) = 174 \text{ пм}$ (F) и 212 пм (Cl), $\angle \text{OCrO} = 105^\circ$, $\angle \text{FCrF} = 119^\circ$ (F) и 113° (Cl).

Оксотрифторид CrOF_4 - красный, т.пл. 55°C .

Аддукты пероксида хрома(VI). $\text{CrO}_5 \cdot \text{L}(\text{к})$ [$\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{O}$ (взрывается при 30°C , Pu (стабилен)] - синие (рис. 3.92).

Пероксохроматы: $\text{M}[\text{Cr}(\text{O}_2)_2\text{O}(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) - сине-фиолетовые, медленно разл. при 20°C ; $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4](\text{к})$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$) - красно-коричневые, разл. при $t > 100^\circ \text{C}$.

8.5. ПОДГРУППА VIIIБ (МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для марганца характерны степени окисления: +2 (соли. Mn^{2+} , в частности, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), +4 (диоксид марганца MnO_2), +6 (соли марганцевой (VI) кислоты H_2MnO_4 - манганаты, в частности, Na_2MnO_4 и K_2MnO_4), +7 [соли марганцевой (VII) кислоты HMnO_4 - перманганаты, например KMnO_4].

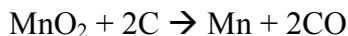
Для технеция и рения характерна степень окисления +7 (технециевая кислота HTcO_4 и ее соли пертехнаты; рениевая кислота HReO_4 и ее соли перренаты).

2. Природные ресурсы. В природе встречаются только марганец и рений (в виде соединений). Технеций - радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений. Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}$, рения $7 \cdot 10^{-7}$. Важнейшее природное соединение марганца - пиролюзит MnO_2 . Рений - один из наиболее

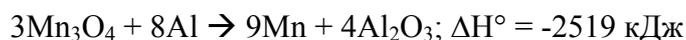
редких и рассеянных элементов. Он содержится в виде примесей в рудах различных металлов, в частности, в молибдените MoS_2 .

3. Получение. Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (в виде силикомарганца), реже - алюминием:

t



Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то образуется сплав марганца с железом - ферромарганец. Поскольку марганец в основном используют как добавку в различных сортах стали, то обычно выплавляют не чистый Mn, а ферромарганец. Марганец получают также электролизом водного раствора MnSO_4 . Небольшое количество металлического марганца в лаборатории легко приготовить алюмотермическим методом:



Рений выделяют из отходов переработки руд молибдена и других металлов, причем вследствие очень малого содержания Re предварительно проводят кон-центрирование. Для получения чистого рения применяют реакцию восстановления водородом перрената калия (можно использовать NH_4ReO_4 или Re_2O_7):



Рений выделяется в виде мелкого пирофорного порошка, который отделяют от KOH промыванием водой. Компактный металл получают методами порошковой металлургии.

Изотоп ^{99}Tc (период полураспада $2 \cdot 10^5$ лет) - один из образующихся в наибольшем количестве продуктов деления урана (6,2% от общей массы осколков деления). Он может быть выделен из отработавшего в ядерном реакторе урана (для этого уран растворяют в HNO_3 и обрабатывают раствор сероводородом, при этом выпадает осадок Tc_2S_7).

4. Свойства. Марганец, технеций, рений - серебристо-белые, твердые, тугоплавкие металлы (рений по тугоплавкости уступает только вольфраму). Получаемый обычными способами марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать. Некоторые свойства Mn, Tc и Re указаны в табл. 3.10.

Внешние электронные уровни атомов имеют строение: Mn $3d^5 4s^2$, Tc $4d^5 5s^2$, Re $4f^{14} 5d^5 6s^2$. Благодаря наличию семи валентных электронов данные элементы способны проявлять разнообразные степени окисления от 0 до +7.

Для элементов подгруппы VIIБ, как и других побочных подгрупп, при переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления элементов и усиливается тенденция к образованию кислотных оксидов и кислот. Так, Mn_2O_7 взрывается от малейшего прикосновения, а Re_2O_7 образуется при нагревании рения на воздухе; HMnO_4 является очень сильным окислителем, а HReO_4 - слабый окислитель.

Марганец сохраняет устойчивость при нагревании на воздухе благодаря образованию защитной пленки Mn_2O_3 . При нагревании же технеция и рения в присутствии кислорода образуются летучие оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 , которые не защищают металл от дальнейшего окисления. С водой в интервале 0-100° С эти металлы практически не реагируют.

Марганец медленно реагирует с кислотами с выделением водорода и образованием соли Mn^{+2} . Технеций и рений переводятся в раствор с помощью HNO_3 и H_2O_2 с получением кислот соответственно HTcO_4 и HReO_4 .

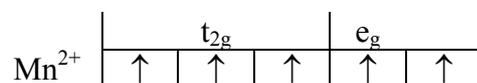
Таблица 3.10.

Некоторые свойства марганца, технеция, рения

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³	Стандартный электродный потенциал φ° , В
Mn	1245	2120	7.4	-1.179 (Mn ²⁺ /Mn)
Tc	2200	4600	11.5	0.47 (TcO ₄ ⁻ /Tc)
Re	3180	5640	21.0	0.37 (ReO ₄ ⁻ /Re)

При нагревании Mn, Tc и Re энергично взаимодействуют с галогенами, причем с фтором и хлором марганец образуют MnF₃ и MnF₄, MnCl₂, а рений дает ReF₆ и ReCl₅. Эти галогениды так же, как и кислородные соединения, характеризуют стабилизацию высоких степеней окисления при переходе от Mn к Re.

Для Mn²⁺ менее характерно комплексообразование, чем для других d-элементов. Это связано с электронной конфигурацией d⁵ иона Mn²⁺. В высокоспиновом комплексе электроны заполняют по одному все d-орбитали

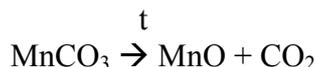


В результате на орбиталях содержатся d-электроны как с высокой, так и с низкой энергией; суммарный выигрыш энергии, обусловленный действием поля лигандов, равен нулю.

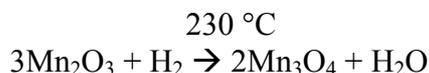
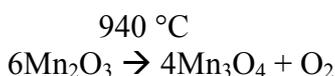
В водных растворах ионы Mn²⁺ образуют октаэдрический аквакомплекс [Mn(H₂O)₆]²⁺ межатомное расстояние d(Mn-OH₂) = 218 пм. Такая же группа содержится в большинстве богатых водой кристаллогидратов солей Mn²⁺ [Mn(NO₃)₂·6H₂O и др.]. При действии избытка водного аммиака на растворы солей Mn²⁺ осаждается гидроксид Mn(OH)₂, аминоккомплексы не образуются. При действии цианидов на соли Mn²⁺ образуются комплексы, содержащие ионы [Mn(CN)₆]⁴⁻, которые легко окисляются на воздухе. Как обычно, комплексообразование стабилизирует неустойчивые в водном растворе состояния окисления. Так, могут быть получены в кристаллическом состоянии галогеноманганаты M₂⁺[Mn⁺³F₅], M₂⁺[Mn⁺³Cl₅] (красные), M₂⁺[Mn⁺⁴F₆] (желтые), M₂⁺[Mn⁺⁴Cl₆] (красные). Ионы [MnΓ₆]²⁻ имеют октаэдрическое строение, кристаллическая решетка K₂[MnCl₆] такая же, как у K₂[PtCl₆], d(Mn-Cl) = 227 пм.

На примере марганца очень хорошо видна зависимость кислотно-основных свойств соединений от степени окисления образующего их элемента: Mn(OH)₂ - основание средней силы, Mn(OH)₄ (точнее, MnO₂·xH₂O) - очень слабое основание, HMnO₄ - сильная кислота.

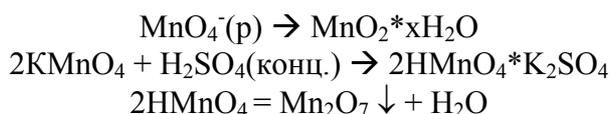
5. Соединения. Марганец, технеций и рений с водородом химически не взаимодействуют. Оксиды марганца получают по следующим реакциям:



(прокаливание MnCO_3 следует проводить в инертной атмосфере, иначе образующийся MnO окисляется)



восстановление

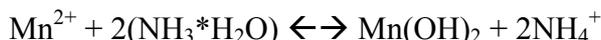


За исключением Mn_2O_7 , оксиды марганца - твердые вещества. Это нестехиометрические соединения (кроме Mn_2O_7), и приведенные формулы только приблизительно выражают их состав: (Mn_3O_4 - двойной оксид, имеет строение $\text{Mn}_2^{+2}(\text{Mn}^{+4}\text{O}_2)$). Все они полупроводники. Оксиды марганца (III) и (IV)-довольно сильные окислители.

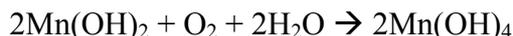
Высший оксид марганца (VII) Mn_2O_7 - зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Взрывается даже при слабом ударе и нагревании, разлагаясь на Mn_2O_3 и O_2 ; при медленном разложении образуется MnO_2 . Очень сильный окислитель. Вата, смоченная метиловым или этиловым спиртом, загорается при соприкосновении со смесью $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.), в которой образуется Mn_2O_7 .

Оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 получают нагреванием порошкообразных металлов в присутствии кислорода. В отличие от Mn_2O_7 , оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 - стойкие соединения и слабые окислители (для реакций разложения Mn_2O_7 и Re_2O_7 на ЭO_2 и O_2 ΔH° равно соответственно -316 и +369 кДж/моль). Оксид Re_2O_7 гигроскопичен, при поглощении влаги образует раствор ренийевой кислоты HReO_4 .

Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей Mn . Это основание средней силы, немного растворимое в воде ($\text{ПР} \approx 10^{-13}$). Поэтому реакция

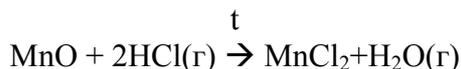


обратима и раствор $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ не осаждает $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [аналогично не образуется осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при действии раствора $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ на соли Mg^{2+}]. При нагревании с концентрированными растворами щелочей $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образует красные гидроксоманганаты (II). В отличие от гидратированного иона Mn^{2+} в гидроксиде марганец легко окисляется кислородом:



Формула гидроксида марганца (IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ условна, получающееся вещество (бурая окраска) имеет переменный состав, который более точно можно выразить $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Относительная стабильность MnO_2 обусловлена конфигурацией d^3 иона Mn^{+4} [аналогично стабильности $\text{Cr}^{+3}(d^3)$]. Гидратированный и безводный диоксид марганца MnO_2 - окислитель, конечным продуктом реакции с его участием обычно являются соединения Mn^{+2} .

Практическое применение находят многие соли Mn^{+2} . Безводный хлорид марганца (II) $MnCl_2$ получают по реакции:



Аналогично могут быть синтезированы другие галогениды Mn^{+2} . Все они растворяются в воде (фторид малорастворим) и образуют кристаллогидраты. Нагреванием кристаллогидратов нельзя получить чистые безводные галогениды, так как при этом происходит гидролиз и образуются гидроксогалогениды.

Сульфат $MnSO_4$ получают при нагревании MnO_2 с конц. H_2SO_4 :



Раньше эту реакцию применяли как лабораторный метод получения кислорода. На практике обычно используют кристаллогидрат $MnSO_4 \cdot 4H_2O$; он, как и все гидратированные соли Mn^{2+} , имеет светло-розовую окраску. Разбавленные растворы солей Mn^{2+} бесцветны. При добавлении к этим растворам $NaHCO_3$ выпадает белый осадок карбоната $MnCO_3$. Это соединение удобно использовать для приготовления других солей Mn^{2+} действием соответствующих кислот:

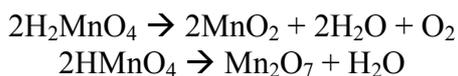


При выпаривании полученного раствора кристаллизуется $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Безводный нитрат $Mn(NO_3)_2$ нельзя получить удалением воды из кристаллогидрата. Обычно его синтезируют в среде жидкого N_2O_4 , например по реакции:

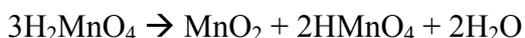


Соединения Mn^{+3} , Mn^{+4} и Mn^{+5} в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения (за исключением MnO_2).

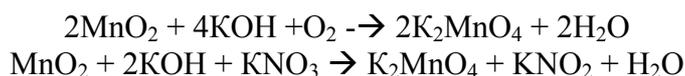
Состояниям Mn^{+6} и Mn^{+7} соответствуют нестойкие кислоты H_2MnO_4 и $HMnO_4$, которые при получении (действием конц. H_2SO_4 на их соли) мгновенно разлагаются:



Марганцовая кислота $HMnO_4$ может существовать в подкисленном водном растворе, а H_2MnO_4 в растворе сразу же диспропорционирует:



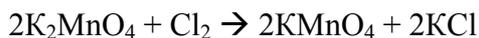
Соли H_2MnO_4 - манганаты (VI) - получают сплавлением MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода или других окислителей:



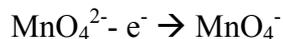
Манганаты (VI)-соединения ярко-зеленого цвета. Устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворе диспропорционируют:



При действии сильных окислителей манганаты (VI) превращаются в перманганаты. Например, реакция с хлором (в щелочной среде) протекает по уравнению:

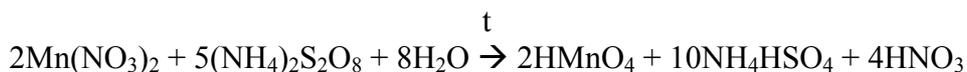
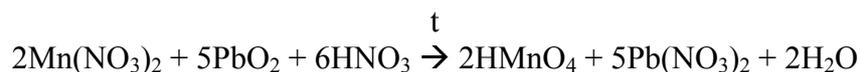


В промышленности перманганат калия получают электрохимическим окислением манганата:



Используют также электрохимическое окисление ферромарганца в щелочной среде (KOH). Из ферромарганца изготавливают аноды. При окислении на аноде образуются KMnO_4 и нерастворимый оксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который отделяют.

Перманганаты в кристаллическом состоянии - черные вещества, их растворы имеют красно-фиолетовую окраску, причем уже ничтожные концентрации ионов MnO_4^- дают заметную окраску. Поскольку при восстановлении MnO_4^- в кислой среде интенсивно красно-фиолетовый раствор становится бесцветным, перманганат калия широко используют в количественном анализе для определения восстановителей титрованием (метод перманганатометрии). Конечную точку титрования отмечают по установлению исчезающей окраски KMnO_4 , таким образом, индикатором в данном случае является сам титрант. В аналитической химии используют также реакции окисления Mn^{2+} в растворе до MnO_4^- :



Вторая реакция идет быстрее в присутствии катализатора - ионов Ag^+ . С помощью данных реакций обнаруживают Mn^{2+} .

Перманганат калия - сильный окислитель, в зависимости от pH среды образуются различные продукты его восстановления (см. разд. 4.9). При нагревании KMnO_4 разлагается:



Технециевая кислота HTcO_4 (темно-красные кристаллы) образуется при взаимодействии Tc_2O_7 и H_2O . При внесении Re_2O_7 в воду получается бесцветный раствор рениевой кислоты HReO_4 ; свободную кислоту выделить не удаётся, при удалении воды из раствора выпадает Re_2O_7 . Раствор HReO_4 можно приготовить также, действуя HNO_3 на Re . Соли кислоты HTcO_4 - пертехнетаты - и соли кислоты HReO_4 - перренаты - бесцветны (если бесцветен катион). Большинство их хорошо растворимо в воде. При нагревании пертехнетаты и перренаты щелочных металлов, в отличие от перманганатов, плавятся (при 500-600° C), не разлагаясь.

Только для Tc^{+7} и Re^{+7} известны сульфиды состава $\text{Э}_2\text{S}_7$, которые образуются при действии H_2S на растворы технециевой и рениевой кислот:



Это - черные твердые вещества, растворяются в кислотах-окислителях (при этом происходит окисление S^{+2} и образование HЭO_4).

6. Применение. Наибольшее значение из элементов подгруппы VIIБ имеет марганец. Его применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства. Поскольку марганец обладает большим сродством к сере, чем железо (ΔG° для MnS и FeS соответственно равно -218 и -101 кДж/моль), то при введении ферромарганца в расплавленную сталь растворенная в ней сера связывается в сульфид MnS, который не растворяется в металле и уходит в шлак. Тем самым предотвращается образование при затвердевании стали прослоек между кристаллами из сульфида железа, которые значительно понижают прочность стали и делают ее ломкой, особенно при повышенных температурах. Непрореагировавший с серой марганец остался в стали, что еще более улучшает ее свойства. Кроме серы, марганец связывает растворенный в стали кислород, присутствие которого также нежелательно.

Повышенную стойкость к ударам и истиранию имеет марганцовистая сталь (содержание в ней марганца в зависимости от марки составляет 0,3-14%). В технике используют много других сплавов марганца. Из сплавов Гейслера (Al-Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты. Манганин (12% Mn, 3% Ni, 85% Cu) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими ценными электротехническими свойствами. Благодаря использованию манганиновых сопротивлений в электроизмерительных приборах при определении разности потенциалов $\Delta\phi$ достигается точность $\Delta\phi$ и более высокая. Поскольку экспериментальные методы определения многих физико-химических параметров основаны на измерении $\Delta\phi$, точность установленных физико-химических констант в значительной степени обусловлена исключительными свойствами манганина.

Диоксид марганца MnO_2 широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в частности, содержатся в ускорителях «высыхания» масляной краски (точнее масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций вследствие заметной радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Его используют, в основном, в научных исследованиях. Имеются сообщения, что пертехнетаты являются очень хорошими ингибиторами коррозии металлов.

Рений довольно широко используют в радиоэлектронике (детали электровакуумных приборов, контакты), а также применяют (в том числе и, в виде соединений) в качестве катализаторов.

Дополнение

$W = 0$

α -Mn (устойчив при стандартных условиях) - реш. α -Fe, $d(Mn-Mn) = 260$ пм; Tc - реш. Mg, $d(Tc-Tc) = 273$ пм; Re - реш. Mg, $d(Re-Re) = 276$ пм.

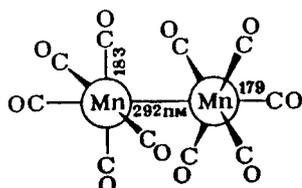


Рис. 3.93. Строение молекулы $[Mn_2(CO)_{10}]$

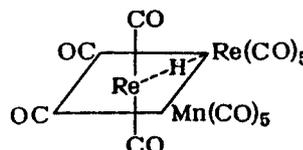


Рис. 3.94. Строение молекулы $[HRe_2Mn(CO)_{14}]$

Карбонилы и их производные. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}](\text{к})$ (рис. 3.93) - золотисто-желтый, т. пл. 154°C ; $\text{H}[\text{Mn}(\text{CO})_5](\text{ж})$ - бесцветный, т. пл. -25°C , молекула окт., кислота, $K = 10^{-7}$; $\text{M}^+[\text{Mn}(\text{CO})_5](\text{к})$ -анион-тригон. бипирамида; $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}](\text{к})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{SCN}$); $[\text{Mn}(\text{CO})_4\Gamma]_2$ - молекула представляет собой два октаэдра с общим ребром; $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]$ - т. пл. 160°C ; $[\text{Fe}_2(\text{CO})_{10}](\text{к})$ - бесцветный, устойчив на воздухе, т. пл. 177°C , структура аналогична $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$; $\text{H}[\text{Re}_2\text{Mn}(\text{CO})_{10}]$ (рис. 3.94), $d(\text{Mn-Re}) = 296$ пм, $d(\text{Re-H}) = 196$ пм. Известно много других карбонильных соединений рения.

Гидридоренаты. $\text{K}_2[\text{ReH}_9](\text{к})$ - бесцветный, известны $\text{Na}_2[\text{ReH}_9]$, $\text{Ba}[\text{ReH}_9]$; ион $[\text{ReH}_9]^{2-}$ - трехгранная призма, атомы H находятся на вершинах и в центрах граней, атом Re - в центре призмы, $d(\text{Re-H}) = 168$ пм, $\angle\text{HReH} = 94^\circ$. Эти соединения существуют в водном растворе при $\text{pH} \gg 7$, $[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]_2$ - бесцветный, т. пл. 182°C ; $\text{H}[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]$ - т. пл. 43°C ; $\text{H}[\text{Re}(\text{PF}_3)_5](\text{к})$.

Карбиды, фосфиды, нитриды. $\text{Mn}_7\text{C}_3(\text{к})$; $\text{Mn}_{23}\text{C}_6(\text{к})$; Mn_3C - т. пл. 1520°C ; TcC , TcC_2 -желтый, т. пл. 2655°C ; $\text{Mn}_2\text{P}(\text{к})$; $\text{MnP}(\text{к})$; $\text{Re}_2\text{P}(\text{к})$; $\text{ReP}(\text{к})$; $\text{ReP}_2(\text{к})$; $\text{Mn}_4\text{N}(\text{к})$; $\text{Mn}_2\text{N}(\text{к})$; $\text{Mn}_3\text{N}_2(\text{к})$.

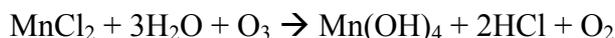
$W = +1$

Гексацианоренат (I) калия $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ (к) - зеленый.

$W = +2$

MnO_x ($x = 1,0,1,13$) - зеленый, т. пл. 1780°C , реш. NaCl, полупроводник.

Соли марганца (II). $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, ПР = 10^{-15} раств. в 0,2 н. HCl; $\text{MnS}(\text{к})$ - зеленый, реш. NaCl; MnSO_4 - бесцветный, т. пл. 700°C , разл. при 850°C , образует кристаллогидраты с 4, 5, 7 H_2O ; $\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красный (соль Туттона), раств. в H_2O ; MnF_2 - розовый, реш. рутила (TiO_2), т. пл. 930°C ; $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; MnCl_2 - розовый, реш. CdCl_2 , т. пл. 650°C , т. кип. 1231°C ; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; MnBr_2 - розовый, реш. CdI_2 , т. пл. 698°C ; $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; MnI_2 - розовый, реш. CdI_2 , т. пл. 638°C ; $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; M_2MnCl_4 (к)-желто-зеленые. Соли Mn^{2+} - реактивны на озон:



Пропитанная раствором MnCl_2 бумага при действии озона чернеет.

Соли технеция (II) и рения (II). $\text{TcS}(\text{к})$ - черный, не раств. в H_2O и в разб. HCl; $\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ -синий; $\text{ReI}_2(\text{к})$ - черный, $\text{ReS}(\text{к})$ - черный.

Сэндвичи. $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ - коричневый, т. пл. 173°C ; $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ - желтый, т. пл. 155°C .

$W = +3$

Оксиды и гидроксиды. $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{к})$ - бурый; $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - бурый; $\text{MnO}(\text{OH})(\text{к})$ - бурый; $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к})$ - темно-коричневый, имеет строение $\text{M}_2^{+3}(\text{Mn}^{+2}\text{O}_4)$, т. пл. 1705°C ; $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -черный порошок, образуется при гидролизе $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$.

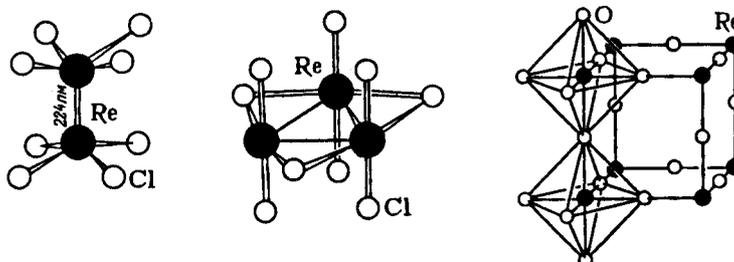


Рис. 3.95. Строение кластера Re_3Cl_9

Рис. 3.96. Строение иона $(\text{Re}_2\text{Cl}_8)^{2-}$

Рис. 3.97. Элементарная ячейка ReO_3

Соли марганца (III). $Mn_2(SO_4)_3$ (ам); MnF_3 (к) - красный. В водном растворе Mn^{3+} малоустойчив, соли Mn^{3+} гидролизуются и диспропорционируют:



Квасцы $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (к) - красный.

Комплексы марганца (III). $M_3[Mn(CN)_6]$; $M_3[Mn(C_2O_4)_3]$.

Соли рения (III). $ReCl_3$ (к) - темно-фиолетовый, т. пл. $257^\circ C$, т. кип. $327^\circ C$, пар состоит из кластеров Re_3Cl_9 (рис. 3.95). Хлороренат(III) калия $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ (к) (рис. 3.96) - кластер, атомы Re соединены σ -, π - (2 связи) и δ -связями. Гексацианоренат(III) калия $K_3[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) - зеленый. Известно много других комплексов Re^{+3} , в том числе, кластеров.

Соединения Re^+ , Re^{+2} и Re^{+3} - сильные восстановители, их растворы устойчивы только в отсутствие воздуха.

W = +4

Оксиды и гидроксиды. MnO_2 (к) - черный, реш. рутила (TiO_2); TcO_2 (к) - черный, искаженная решетка рутила, возг. при $1000^\circ C$; ReO_2 (к) и $Re(OH)_4$ - черные.

Галогениды. MnF_4 (к) - голубой; $TcCl_4$ (к) - красный; ReF_4 - желто-зеленый, т. пл. $125^\circ C$, т. кип. $735^\circ C$; $ReCl_4$ (к) - темно-коричневый; $ReBr_4$ (к) - темно-красный; ReI_4 (к) - черный. Сульфид ReS_2 (к) - черный, возг. при $1000^\circ C$.

Ренаты(IV). M_2ReO_3 - коричневые. Галогеноренаты (IV). $K_2[ReF_6]$ (к) - зеленый; $K_2[ReCl_6]$ (к) - желто-зеленый. Гексацианотехнетат (IV) калия $K_2[Tc(CN)_6]$ (к) - красный.

W = +5

Манганаты (V). M_3MnO_4 (к) - зеленые; $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ (к) - синий. Ренат (V) натрия $NaReO_3$ (к)-светло-желтый.

Галогениды и оксогалогениды. TcF_5 - т. пл. $50^\circ C$; $TcOCl_3$ (к) - коричневый, возг. при $900^\circ C$; $TcOBr_3$ (к) - коричневый, возг. при $400^\circ C$; ReF_5 (к) - желто-зеленый, $ReCl_5$ - коричневый; $ReBr_5$ (к) -сине-зеленый; $FeOF_3$ (к) -черный.

Фтороренаты (V). $M[ReF_6]$ (к) - бесцветные. Октацианоренат (V) калия $K_3[Re(CN)_8] \cdot H_2O$ (к) - коричневый.

Соединения Re^{+5} устойчивы в кислой среде, в нейтральном растворе диспропорционируют:



W = +6

Оксиды. TcO_3 - красный, т. пл. $160^\circ C$; раств. в конц. растворах MOH ; ReO_3 (рис. 3.97) - красный, т. пл. $160^\circ C$.

Манганаты (VI). M_2MnO_4 - зеленые, анион тетр., $d(Mn-O) = 166$ пм. Ренаты (VI) M_2ReO_4 (к) - зеленые.

Галогениды и оксогалогениды. TcF_6 - золотистый, т. пл. $37^\circ C$, т. кип. $55^\circ C$; $TcOF_4$ -т. пл. $134^\circ C$, молекула - циклический тример; ReF_6 - т. пл. $19^\circ C$, т. кип. $48^\circ C$; $ReOF_4$ (к) - голубой, т. пл. $108^\circ C$, т. кип. $172^\circ C$; $ReOCl_4$ (к) - зеленый, т. пл. $30^\circ C$, т. кип. $228^\circ C$; $ReOBr_4$ (к)-синий, разл. при $80^\circ C$.

Галогеноренаты (VI). $K[ReOF_5]$ (к) - голубой; $Rb_2[ReOCl_6]$ (к); $M_2[ReF_8]$ (к) - розовые. Октацианоренат (VI) калия $K_2[Re(CN)_8]$ (к) - красный.

Соединения Re^{+6} диспропорционируют:



Этому процессу способствует нагревание и подщелачивание раствора.

$W = +7$

Оксиды. Mn_2O_7 - т. пл. $5,9^\circ C$, разл. при $55^\circ C$; $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O$, в отличие от Mn_2O_7 при ударе не взрывает; Tc_2O_7 - желтый, т. пл. $120^\circ C$, т. кип. $311^\circ C$, разл. при $260^\circ C$; Re_2O_7 - желтый, т. пл. $301^\circ C$, т. кип. $362^\circ C$, разл. при $600^\circ C$, реш. состоит из слоев тетраэдров ReO_4 и октаэдров ReO_6 с общими вершинами, молекулы, существующие в газовой фазе, имеют конфигурацию двух тетраэдров с общей вершиной, $d(Re-O) = 170$ пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), $\angle ReORe = 165^\circ$.

Галогениды и оксогалогениды. TcO_3F - желтый, т. пл. $18^\circ C$, т. кип. $100^\circ C$; TcO_3Cl (ж)-бесцветный, т. кип. $25^\circ C$; ReF_7 - желтый, т. пл. $48^\circ C$, т. кип. $72^\circ C$, молекула – пентагон. бипирамида, $d(Re-F) = 183$ пм; $ReOF_5$ - бесцветный, т. пл. $41^\circ C$, т. кип. $73^\circ C$; ReO_2F_3 - желтый, т. пл. $90^\circ C$, т. кип. $185^\circ C$; ReO_3F - желтый, т. пл. $147^\circ C$, т. кип. $164^\circ C$; ReO_3Cl - бесцветный, т. пл. $5^\circ C$, т. кип. $132^\circ C$.

Фтороренат (VII) калия $K[ReF_8]$ (к) - желтый.

8.6. ПОДГРУППА VIIIВ: СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА (ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для железа характерны степени окисления +2 [соли Fe^{2+} , в частности, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, пирит FeS_2 , гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$] и +3 [соли Fe^{3+} , в частности, $FeCl_3$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ оксиды Fe_2O_3 , Fe_3O_4].

Для кобальта характерны также степени окисления +2 [соли Co^{2+} , в частности, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, комплексы Co^{+2} , например $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ и +3 [комплексы Co^{+3} , например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ - лутеосоли].

Для никеля характерна степень окисления +2, которую он проявляет в солях, в частности $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и в комплексах, например $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$. Кроме того, для никеля свойственно образование карбониллов, в которых степень окисления элемента равна 0, например $[Ni(CO)_4]$.

2. Природные ресурсы. Железо - четвертый (после O, Si, Al) по распространенности в земной коре элемент (4,65%). Может встречаться в природе в свободном состоянии. Это, главным образом, железо метеоритного происхождения. Железные метеориты содержат в среднем 90% Fe, 8,5% Ni, 0,5% Co. На 20 каменных метеоритов приходится в среднем один железный. Масса крупных метеоритов может достигать сотни и более килограммов. Тот факт, что отдельные найденные метеориты, представляющие собой осколки небесных тел, по составу являются преимущественно железными, дает основания предполагать, что центральная часть земного шара также состоит из железа. Иногда встречается самородное железо земного происхождения, вынесенное из недр земли расплавленной магмой.

Большая часть железа земной коры содержится в различных алюмосиликатах. Извлечение из них железа экономически невыгодно. Для получения железа используют, в основном, руды: магнитный железняк Fe_3O_4 (минерал магнетит), красный железняк Fe_2O_3 (гематит) и бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (лимонит), состав последнего соединения близок к $FeO(OH)$.

В организме человека находится ≈ 3 г Fe, главным образом, в составе гемоглобина. Кобальт и никель - мало распространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $4 \cdot 10^{-3}\%$ и $8 \cdot 10^{-3}\%$. В металлическом состоянии они встречаются совместно с железом в метеоритах. Важнейшие минералы этих металлов: кобальтин $CoAsS$ (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан $(Fe,Ni)_9S_8$, никелин $NiAs$. Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других d-элементов

(полиметаллические руды).

3. Получение. В технике применяется в основном железо, содержащее $\approx 1\%$ углерода, - сталь. Сталь выплавляют обычно в два этапа. Сначала восстанавливают железную руду при избытке углерода и получают сплав, содержащий 3-4% С - чугуна. Затем выплавляют сталь, удаляя из чугуна избыток углерода.

Чугун выплавляют в доменных печах. В печь загружают руду, углерод и флюс (CaCO_3), образующий с пустой породой руды (SiO_2 и алюмосиликаты) сравнительно легкоплавкий шлак. Углерод берут в виде кокса, получаемого термолизом каменных углей определенных сортов (марок). Кокс состоит из крупных, прочных кусков и только немногие, так называемые коксующиеся каменные угли, пригодны для получения кокса.

Большая дефицитность и дороговизна коксующихся углей заставляет искать другие способы получения железа, минуя стадию образования чугуна. В промышленности в последние десятилетия используют методы так называемого прямого восстановления железной руды смесью CO и H_2 , получаемой конверсией природного газа, или с помощью углерода. По этому методу, обычно требуется довольно сложная подготовка руды, формирование ее в виде округлых частиц - «окатышей». В результате восстановления при температуре не выше 1100°C образуется губчатое железо, переплавкой которого в электропечах, минуя стадию производства чугуна, получают сталь. Известно много вариантов процесса прямого восстановления железной руды. Хотя значение данного метода возрастает, все же большую часть стали выплавляют из чугуна.

«Передел» чугуна в сталь осуществляется двумя способами - конвертерным и мартеновским.

В конвертерном способе расплавленный чугун наливают в специальный аппарат-конвертер и через металл продувают воздух. При этом часть углерода окисляется, образуя CO_2 ; окисляются также некоторые примеси (P, S, Si и др.) и частично железо. Образующиеся оксиды фосфора и кремния реагируют с футеровкой конвертера, в состав которой входит CaO . Получающийся шлак, содержащий фосфаты, используют как удобрение.

В мартеновском процессе чугун плавят в широкой печи (мартеновская печь), в которой высокую температуру создает факел горящего газа. Окисление примесей происходит частично кислородом воздуха, подаваемым в печь для сжигания газа, частично добавляемыми в чугун оксидами железа (железная руда, окисленный металлолом).

Конвертерный способ значительно дешевле и производительнее, однако по мартеновскому процессу получается сталь более высокого качества.

Значительно ускоряет процесс выплавки стали и улучшает качество получаемого металла подача в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, и пропускание через металл чистого кислорода на определенных этапах конвертерного и мартеновского процессов (это уменьшает содержание азота, вредно влияющего на свойства стали). Внедрение кислорода в черную металлургию было осуществлено в СССР по инициативе акад. И.П. Бардина.

Чистое железо получают в виде порошка восстановлением его оксидов водородом или термическим разложением карбонила $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, различные изделия из него изготавливают методами порошковой металлургии.

Производство кобальта и никеля, обычно содержащихся в рудах совместно, - сложный технологический процесс. Трудности обусловлены небольшим содержанием Co и Ni в руде, необходимостью их отделения от всегда присутствующих в полиметаллических рудах железа и меди, а также близостью свойств кобальта и никеля, затрудняющих их разделение. Для извлечения Co и Ni используют пиро- и гидрометаллургические методы.

На конечном этапе получения кобальта и никеля оксиды (смесь CoO и Co_2O_3 в производстве Co и NiO в производстве Ni) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты - водные растворы CoSO_4 или NiSO_4 с добавками). Никель отделяют часто от других металлов в виде карбонила $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Сопутствующая никелю медь карбонила не образует, а карбонилы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ и

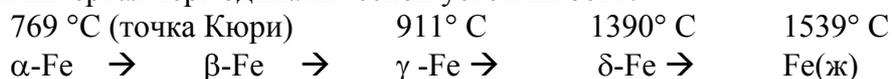
[Fe(CO)₅] сильно отличаются по давлению пара от [Ni(CO)₄]. Для отделения никеля полученный восстановлением оксидов высокодисперсный продукт, содержащий Ni, Co, Fe, Si и различные примеси, обрабатывают СО при давлении 7-20 МПа и температуре ≈200°С. Образовавшийся карбонил никеля очищают методом ректификации, затем разлагают при нагревании до 200° С при атмосферном давлении на Ni и СО. Этим способом получают никель высокой чистоты (до 99,99%), который не требует очистки электролизом.

4. Свойства. Компактные железо, кобальт, никель - твердые металлы, стойкие на воздухе до 400-700°С благодаря образованию защитной оксидной пленки. Наиболее стойкий к действию окисляющих агентов никель, наименее - железо. В высокодисперсном состоянии данные металлы пирофорны, они самовозгораются на воздухе. Fe, Co, Ni - ферромагнетики. Некоторые свойства Fe, Co и Ni указаны в табл. 3.11.

Добавка к Fe, Co, Ni даже в небольших количествах других элементов приводит к значительному изменению механических и физико-химических свойств этих металлов. На свойства металлов и сплавов сильное влияние оказывает термическая и механическая обработка.

Кратко рассмотрим закономерности изменения свойств металла на примере наиболее важной системы железо - углерод.

Железо существует в виде четырех аллотропных форм (α, β, γ и δ), каждая из них имеет определенный интервал термодинамической устойчивости:



Начало изучению аллотропии железа было положено работами Д. К. Чернова (1868 г.), впервые заметившего (визуально) температурные точки перехода форм железа и указавшего на их определяющее значение при выборе оптимального режима обработки стали.

Таблица 3.11.

Некоторые свойства железа, кобальта, никеля

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г / см ³	Стандартный электродный потенциал φ°, В
Fe	1539	3200	7.87	-0.440(Fe ²⁺ /Fe)
Co	1494	2960	8.90	-0.286(Co ²⁺ /Co)
Ni	1455	2900	8.90	-0.25(Ni ²⁺ /Ni)

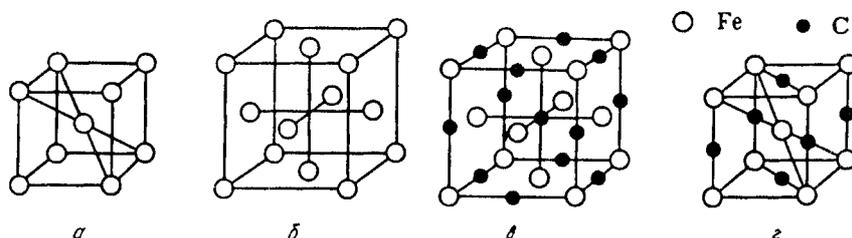


Рис. 3.98. Кристаллические структуры α-Fe (а), γ-Fe (б), аустенита (в), мартенсита (г)

Две формы - α и β имеют кубическую объемноцентрированную решетку (рис. 3.98а). Они обладают одинаковыми свойствами, кроме магнитных: α-Fe - ферромагнетик, β-Fe - парамагнетик. У γ-Fe гранецентрированная кубическая структура (плотнейшая упаковка); у δ-Fe та же структура, что и у α-Fe, но с несколько иными параметрами решетки, это обусловлено тепловым расширением (поскольку δ-Fe существует при высокой температуре).

Углерод значительно растворим в γ -железе. Твердый раствор углерода в γ -Fe - аустенит может содержать до 1,7% (масс.) С [7,4% (ат.)]. Это фаза внедрения - атомы углерода в кристаллической решетке аустенита располагаются в центре ячейки и посередине ребер (см. рис. 3.98в) В α -Fe углерод практически нерастворим. В жидком железе растворяется более 4% (масс.) углерода. На рис. 3.99 представлена диаграмма состояния системы железо-углерод. Твердые фазы и их смеси в этой системе имеют специальные названия.

При кристаллизации сплавов, содержащих до 1,7% (масс.) углерода (сталь), сначала образуется аустенит. При дальнейшем медленном охлаждении γ -Fe превращается в α -форму, которая не растворяет углерод. Поэтому получается смесь выделившихся кристаллов углерода (графита) и α -Fe - феррита. При сравнительно быстром охлаждении углерод выделяется в виде карбида железа Fe_3C - цементита (при низких температурах это термодинамически неустойчивая фаза).

Если сталь охлаждать очень быстро (закалка), то при переходе γ -Fe в α -Fe углерод не успевает выделиться. Получается другая, термодинамически неравновесная фаза, а именно, пересыщенный твердый раствор углерода в α -Fe - мартенсит (рис. 3.99г). Это очень твердый, но хрупкий материал. Чтобы придать стали нужные свойства, производят операцию «отпуск» - выдерживают изделие при повышенной температуре. При этом часть мартенсита распадается на мягкий и вязкий феррит и Fe_3C (иногда и углерод). В зависимости от температуры и длительности «отпуска» достигаются различные соотношения между твердой и вязкой составляющими, т.е. между мартенситом и ферритом, и формируются кристаллы разных размеров. Таким образом, термическая обработка стали очень сильно влияет на ее свойства.

Кроме рассмотренных фаз и их смесей в системе Fe-C имеется ледебурит - эвтектика, состоящая из цементита и аустенита, насыщенного углеродом, и перлитэвтектоидная смесь феррита и цементита (в отличие от эвтектики эвтектоидная смесь образуется не из жидкого расплава, а из твердого раствора).

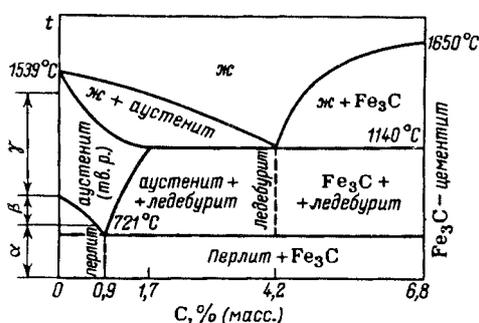


Рис. 3.99. Диаграмма состояния системы Fe-C (упрощенная)

В зависимости от содержания углерода в сплавах железа различают мягкое железо (<0,2% С), сталь (0,2-1,7% С) и чугун (1,7-5% С). В «сером» чугуне углерод находится частично в виде графита, в «белом» чугуне - только в виде цементита.

На свойства стали большое влияние оказывают легирующие добавки. Хром придает стали жаростойкость и устойчивость к коррозии (вследствие образования прочной защитной пленки из Cr_2O_3 и оксидов железа). Медленное охлаждение стали, в которую введены в небольших количествах Mn, Ni, Cr, W, вызывает кристаллизацию не перлита, а мартенсита, сталь становится самозакаливающейся. Значительные добавки указанных металлов (например 8-22% Ni) обуславливают устойчивость аустенита при низких температурах и при охлаждении стали γ -Fe не превращается в α -Fe. В стали остается раствор углерода в γ -Fe - аустенит, обладающий высокой механической прочностью, которая сохраняется и при нагревании металла до красного каления.

Внешние электронные оболочки атомов элементов семейства железа имеют строение Fe $3d^64s$, Co $3d^74s^2$, Ni $3d^84s^2$. Степени окисления +2 отвечают отделению от атома s-электронов. Рост заряда ядра (усиление притяжения к нему электронов) вызывает стабилизацию степени окисления +2 при переходе от Fe к Ni.

С водородом Fe, Co, Ni не образуют стехиометрических соединений, но они поглощают водород в значительных количествах. Наиболее активно поглощает водород никель, особенно в высокодисперсном состоянии. Насыщенный водородом высокодисперсный никель близок по составу к NiH₂. Образование таких металлических фаз обуславливает высокую каталитическую активность рассматриваемых металлов (особенно никеля) в реакциях гидрирования.

Металлы семейства железа при нагревании реагируют с кислородом, галогенами, азотом, серой и другими неметаллами. Особенно легко происходит взаимодействие железа с хлором, поскольку образующийся хлорид FeCl₃ при слабом нагревании летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки. Наоборот, фториды данных металлов нелетучи (вследствие значительной ионности связи Э-F), поэтому Fe, Co и особенно Ni при не слишком высоких температурах устойчивы к действию фтора. Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления; из него изготавливают аппаратуру, предназначенную для проведения работ в атмосфере F₂.

При взаимодействии с азотом при невысокой температуре Fe, Co, Ni образуют нитриды Fe₂N, CoN, Ni₃N₂ и др. Эти соединения при сильном нагревании разлагаются, однако в значительных количествах азот может оставаться в металле, образуя твердый раствор. Наличие азота ухудшает свойства стали. С другой стороны, введение азота в поверхностный слой стальных изделий (азотирование - нагревание в атмосфере NH₃) упрочняет их поверхность, усиливает устойчивость к ударам и истиранию. С той же целью проводят насыщение поверхности стали углеродом - цементацию (нагревание в присутствии CO).

Реакции Fe, Co, Ni с серой экзотермичны (ΔH°_f равно соответственно -101, -85 и -77 кДж/моль) и начинаются при слабом нагревании. Образующиеся нестехиометрические соединения имеют состав, близкий к ЭS. Присутствие серы резко ухудшает свойства стали, поэтому при выплавке металла необходимо ее удалять.

Для Fe, Co и особенно Ni характерно образование карбониллов.

Железо, кобальт и особенно никель - металлы, стойкие к растворам и даже расплавам щелочей. Это связано с тем, что их оксиды почти не проявляют амфотерных свойств.

С кислотами Fe, Co, Ni реагируют с выделением водорода, при этом образуются соли Э²⁺. Соли Э³⁺ не получают, так как свободный от оксидов металл и водород в момент выделения восстановили бы их до Э²⁺. Конц. H₂SO₄ пассивирует железо (поэтому ее перевозят в железной таре).

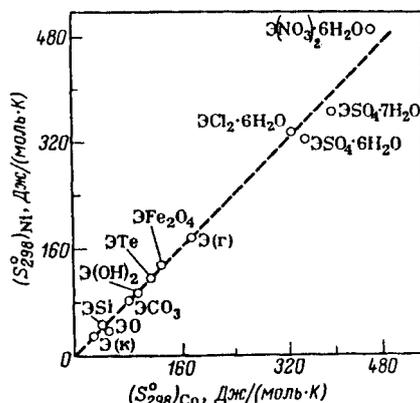


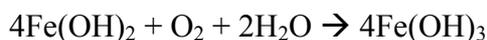
Рис. 3.100. Взаимосвязь между S°_{298} соединений Co и Ni
Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

В водной среде Fe, Co, Ni мало подвержены коррозии, причем наиболее коррозионностойкий из них никель. Устойчивость железа к коррозии сильно зависит от его чистоты. Высокочистое железо не ржавеет.

Соединения, содержащие Fe, Co, Ni в одинаковых степенях окисления, очень похожи по структуре и термодинамическим свойствам. Особенно велико сходство соединений кобальта и никеля. Так, значения ΔG°_{298} образования кристаллических гидроксидов Fe(OH)₂, Co(OH)₂ и Ni(OH)₂ равны соответственно -480, -458 и -459 кДж/моль. Рис. 3.100 показывает взаимосвязь и близость энтропий соединений Co и Ni.

При общем сходстве свойств рассматриваемых элементов имеется определенная закономерность в их изменении при переходе от Fe к Ni. В ряду Fe, Co, Ni вследствие d-сжатия уменьшаются радиусы ионов: 92 пм у Fe²⁺, 89 пм у Co²⁺ и 83 пм у Ni²⁺. В связи с этим при переходе от Fe²⁺ к Ni²⁺ ослабевают основные свойства гидроксидов Э(OH)₂ и возрастает устойчивость комплексов, что связано также с заполнением электронами d-орбиталей с низкой энергией (при октаэдрическом окружении лигандами). Рост заряда ядра ведет к более прочной связи электронов с ядром, поэтому для кобальта и особенно для никеля степень окисления +3 менее характерна, чем для железа. Для железа известна степень окисления +6 (K₂FeO₄), которая не проявляется у Co и Ni.

Изменение восстановительных свойств Э²⁺ хорошо прослеживается на примере гидроксидов. Осажденный из раствора Fe(OH)₂ мгновенно окисляется кислородом воздуха:



Аналогичная реакция с Co(OH)₂ идет очень медленно, Ni(OH)₂ не окисляется кислородом. Получить Ni(OH)₃ можно только действием очень сильных окислителей, например:



Устойчивость Co²⁺ и Co³⁺ в растворах очень сильно зависит от лигандов, окружающих ионы. Эту зависимость объясняет теория кристаллического поля.

В водном растворе Co²⁺ образует высокоспиновый комплекс [Co(H₂O)₆]²⁺ (поскольку H₂O - лиганд, обладающий сравнительно слабым полем). Соли Co²⁺ в водном растворе не окисляются кислородом, наоборот, соли Co³⁺ в водной среде медленно окисляют H₂O с выделением O₂ и превращаются в соли Co²⁺. Свойства Co²⁺ резко изменяются при добавлении к раствору лиганда с сильным полем, образующего с Co³⁺ низкоспиновый комплекс. Поскольку Co³⁺ имеет конфигурацию d⁶, шесть электронов попарно располагаются на трех d-орбиталях с низкой энергией, состояние Co становится стабильным, окислители легко переводят Co²⁺ в Co³⁺.

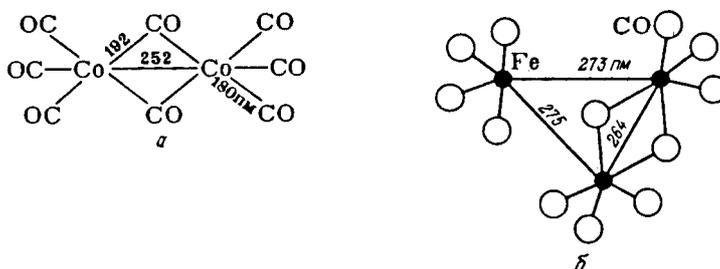
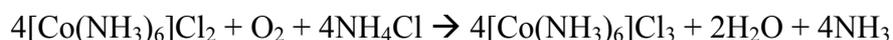


Рис. 3.101. Строение молекулы карбониллов [Co₂(CO)₈] (а) и [Fe₃(CO)₁₂] (б)

Растворы комплексных солей Co²⁺, содержащие в качестве лиганда аммиак, легко окисляются кислородом воздуха, например:



С помощью подобных реакций обычно получают комплексы Co^{3+} . Они очень прочны. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ устойчив в конц. HCl , которая обычно разрушает аммиакаты. Комплексы Co^{3+} с азотсодержащими лигандами многочисленны (устойчивость благоприятствует их синтезу) и исследованию, дает возможность получить многие изомеры; если комплекс неустойчив, изомеры легко превращаются друг в друга и удается выделить лишь наиболее стабильный изомер).

Введение в раствор соли Co^{2+} лиганда с наиболее сильным полем - ионов CN^- , настолько усиливает способность Co к отдаче электрона и переходу в Co^{3+} , что происходит восстановление H_2O до свободного водорода:



Изложенное показывает, что комплексообразование может сильно влиять на окислительно-восстановительные свойства ионов в растворах. Известно очень много комплексов Fe , Co , Ni , некоторые из них имеют большое практическое значение.

5. Соединения. Формально нулевую степень окисления Fe , Co , Ni проявляют в карбонилах, их многочисленных производных и некоторых других соединениях. Карбонилы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ и $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ получают, действуя CO на порошкообразные металлы при повышенном давлении и температуре до $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Никель образует карбонил $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и при атмосферном давлении (при 50°C), но при повышенном давлении реакция идет быстрее.

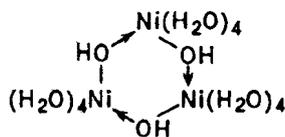
Жидкий $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ - желтый, т. пл. -20°C , т. кип. 103°C , молекула - тригональная бипирамида, $d(\text{Fe}-\text{C}) = 180$ пм (аксиальное) -и 184 пм (экваториальное); $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (рис. 3.101) - оранжевые кристаллы, т. пл. 51°C ; $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - бесцветная жидкость, т. пл. -19°C , т. кип. 43°C ; молекула - тетраэдрическая, $d(\text{Ni}-\text{C}) = 184$ пм. Как и другие вещества с молекулярной кристаллической решеткой, карбонилы практически нерастворимы в воде и хорошо растворяются в органических растворителях. Все карбонилы диамагнитны. Связь CO с металлом в карбонилах (см. разд. 2.7 и 7.4) прочная, так как она образуется по донорно-акцепторному и дативному механизмам взаимодействия. Вместе с тем карбонилы легко разлагаются на металл и CO (карбонил никеля - со взрывом). При этом связь металл - CO разрывается, но образуется очень прочная кристаллическая решетка металла.

Известен тетранитрозил железа $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$ - черные игольчатые кристаллы. Он образуется при действии NO на железо при повышенном давлении. Очень реакционноспособное вещество.

Состояние окисления $+2$ для Fe , Co , Ni представлено большим числом соединений, стойких в водных растворах.

Соли Fe^{2+} во многом похожи на соли Mg^{2+} , что обусловлено близостью радиусов ионов (86 пм у Mg^{2+} 92 пм у Fe^{2+}). Это сходство проявляется в свойствах, определяемых в основном межйонными и ион-дипольными взаимодействиями (кристаллическая структура, энергия решетки, энтропия, растворимость в воде, состав и структура кристаллогидратов, способность к комплексообразованию с лигандами, обладающими слабым полем). Наоборот, не проявляется аналогия в свойствах, связанных с электронными взаимодействиями (способность к реакциям окисления-восстановления, образование комплексов со значительной долей ковалентной связи). На рис. 3.102 сопоставлены энтропия кристаллических соединений Fe^{2+} и Mg^{2+} . При сравнении зависимостей, представленных на рис. 3.102 и 3.100, прослеживается степень сходства и различия двухвалентных состояний элементов семейства железа в пределах группы и между Fe и Mg , принадлежащим к разным группам периодической системы элементов.

Соли Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} гидролизуются, при этом получают различные продукты, в том числе полиядерные комплексы, состав которых зависит от условий гидролиза. Например, для Ni^{2+} установлено образование ионов $[\text{NiOH}]^+$, $[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Ni}_3(\text{OH})]_3^{3+}$, $[\text{Ni}_4(\text{OH})]_4^{4+}$. Кроме OH^- , эти ионы содержат гидратирующие молекулы воды (в формулах не указаны). Предполагают, что тример $[\text{Ni}_3(\text{OH})]_3^{3+}$ имеет циклическое строение:



В водных растворах ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} образуют октаэдрические гидратные комплексы $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Эта группа часто сохраняется и в высших кристаллогидратах солей. Широко применяются хорошо растворимые в воде соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (светло-зеленый), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (розовый), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красно-фиолетовый), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (красный), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ярко-зеленый). Ту же окраску имеют растворы указанных соединений. Зеленоватая окраска $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ очень слабая, поэтому растворы солей Fe^{2+} практически бесцветны.

Для Co^{2+} наряду с координационным числом 6 характерно координационное число 4 и тетраэдрическое окружение кобальта лигандами; при к. ч. = 4 комплексные соединения Co^{2+} имеют ярко-синюю окраску. В тетраэдрическом поле лигандов энергия расщепления d-орбиталей значительно меньше, чем в октаэдрическом, полоса поглощения иона Co^{2+} сдвигается в область более длинных волн, окраска переходит из розовой в синюю.

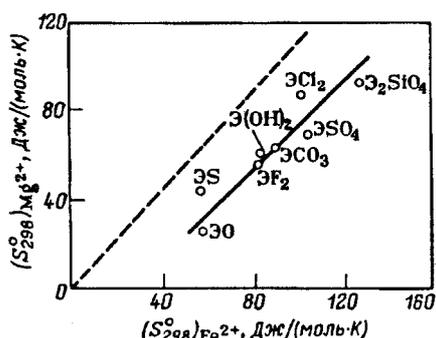
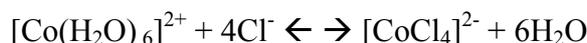


Рис. 3.102. Взаимосвязь между S°_{298} соединений Fe^{2+} и Mg^{2+}
Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

Еще в древности научились готовить смальту - содержащий Co^{2+} силикатный расплав, образующий при охлаждении стекловидную массу. Ее применяют и сейчас для окрашивания фарфора в очень красивый синий цвет.

При удалении воды из красного кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется голубой CoCl_2 . Процесс обезвоживания протекает через стадии образования кристаллогидратов с $4\text{H}_2\text{O}$ (красный) и $2\text{H}_2\text{O}$ (розово-фиолетовый). Если смочить бумагу слабым раствором CoCl_2 и высушить, она может сложить гигрометр: в сухую погоду будет голубой, при высокой влажности воздуха - розовой. Сдвиг равновесия



удобно наблюдать, добавляя к раствору CoCl_2 насыщенный раствор MgCl_2 , при этом окраска переходит из ярко-розовой в ярко-синюю.

Растворы солей Co^{2+} в органических растворителях имеют синий цвет (из-за пространственных затруднений шесть больших молекул растворителя не могут расположиться около иона Co^{2+}). При растирании твердых солей $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4SCN образуется ярко-синий тетрацианокобальтат (II) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. В разбавленном водном растворе этот комплекс малоустойчив, однако его можно экстрагировать органическими растворителями (аналитическая реакция).

Известно также много комплексов Ni^{2+} с координационным числом 4, причем такие комплексы со слабо взаимодействующими лигандами имеют тетраэдрическое строение, а с сильными лигандами - плоское квадратное. Это обусловлено электронной конфигурацией d^8 данного иона, при которой в сильном поле лигандов орбиталь $d_{x^2-y^2}$ не заполнена электронами, что позволяет четырем лежащим в одной плоскости лигандам прочно связаться с ионом Ni^{2+} . Примерами комплексов Ni^{2+} с к. ч. = 4 являются $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (тетраэдрический) и $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (квадратный).

Безводные галогениды FeCl_2 , CoCl_2 и NiCl_2 получают нагреванием их кристаллогидратов в токе галогеноводорода. При обезвоживании кристаллогидратов на воздухе образуются препараты, загрязненные оксидами и гидроксидами вследствие гидролиза. В кристаллогидратах $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ионы металла окружены как молекулами H_2O , так и галогенид-ионами: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$.

Безводные нитраты Ni^{2+} и Co^{2+} получают с помощью реакций в среде безводного оксида азота N_2O_4 (см. разд. 6.6). Высшие кристаллогидраты нитратов Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} имеют состав $\text{Э}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в них ион металла окружен шестью молекулами H_2O .

Соединения Fe^{2+} удобны для использования в качестве восстановителей в водном растворе, например, в химическом анализе широко используют сульфат железа (II):



Вместо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ часто применяют соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В структуре данного соединения шесть молекул H_2O группируются около иона Fe^{2+} . Соль Мора хорошо кристаллизуется, негигроскопична, более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

При добавлении щелочей к растворам, содержащим Э^{2+} , выпадают в осадок гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (бесцветный), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (розовый), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (зеленый). Из растворов солей кобальта сначала выпадает синяя форма $\text{Co}(\text{OH})_2$, которая с течением времени принимает розовую окраску. Чистый гидроксид железа (II) можно получить только при полном отсутствии в растворе кислорода, иначе происходит окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Амфотерность $\text{Э}(\text{OH})_2$ выражена очень слабо. Действием сильно концентрированных растворов щелочей могут быть получены гидроксокомплексы $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (серо-зеленый), $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (красно-фиолетовый). Сплавлением NiO с Na_2O получают никелат натрия Na_2NiO_2 (желто-зеленый).

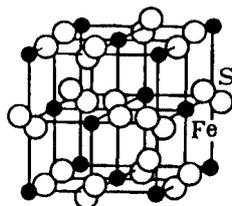


Рис. 3.103. Элементарная ячейка FeS_2

В отличие от большинства гидроксидов d-элементов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не реагирует с водным аммиаком. Аммиакаты, содержащие $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, получают действием аммиака на безводные соли, например FeCl_2 дает $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Амминокомплексы Fe^{+2} разрушаются водой с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ растворяются в растворе NH_3 с образованием гидроксида гексаамминкобальта никеля (II) $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. Действием аммиака на растворы солей Co^{2+} и Ni^{2+} легко получить аммиакаты, содержащие $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Они обычно осаждаются из раствора при добавлении этилового спирта, в котором растворимы меньше, чем в воде.

При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ без доступа кислорода получают оксиды: FeO - черный, т. пл. 1565°C , CoO - темно-зеленый, т. пл. 1810°C , NiO - темно-зеленый, т. пл. 1955°C . Эти вещества имеют кристаллическую решетку NaCl и являются нестехиометрическими соединениями (приведенные формулы приблизительно отражают их состав).

При действии H_2S и растворимых сульфидов на растворы солей Э^{2+} выпадают черные осадки сульфидов FeS , CoS , NiS . Эти сульфиды растворяются в разбавленных кислотах. В природе часто встречаются дисульфид железа FeS_2 - пирит. Это золотисто-желтый минерал, по внешнему виду похожий на металл (но очень хрупкий), полупроводник. Его кристаллическая решетка относится к структурному типу NaCl (рис. 3.103).

При действии Na_2CO_3 на растворы, содержащие Fe^{2+} , выпадает в осадок карбонат железа FeCO_3 . Это вещество довольно распространено в природе (минерал сидерит). Он имеет решетку CaCO_3 и подобно ему переходит в раствор при действии избытка CO_2 , образуя кислую соль $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Из растворов солей Co^{2+} и Ni^{2+} при действии Na_2CO_3 выпадают осадки основных карбонатов $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NiCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Основной карбонат кобальта имеет синюю окраску, никеля - зеленую. Средние карбонаты Co^{+2} и Ni^{+2} могут быть получены из растворов солей Co^{+2} и Ni^{+2} осаждением карбонатом щелочного металла в присутствии избытка CO_2 .

Наиболее прочными комплексами Fe^{+2} , Co^{+2} и Ni^{+2} являются цианистые. Они образуются при добавлении избытка цианидов к растворам солей Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . В лабораторной практике широко используют гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, называемый желтой кровяной солью. Кислота $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ известна в свободном состоянии. Это бесцветное кристаллическое вещество, сильная кислота. Ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ имеет правильное октаэдрическое строение, $d(\text{Fe}-\text{C}) = 189$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 115$ пм. В кристаллическом состоянии выделены также цианидкомплексы никеля (II): желтый $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ и оранжевый $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную структуру, $d(\text{Ni}-\text{C}) = 186$ пм, $d(\text{C}-\text{N}) = 113$ пм.

Для аналитического определения ионов никеля (II) используют реакцию образования ярко-розового хелатного комплекса при действии диметилглиоксима $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ на соли никеля (II) в присутствии водного аммиака (реакция Чугаева). Комплекс имеет строение

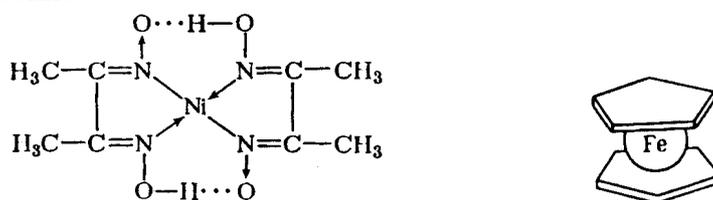


Рис. 3.104. Структура ферроцена (схема)

Кристаллическая решетка данного комплекса состоит из столбиков плоских молекул. Четыре атома азота прочно удерживают Ni^{+2} . Аналогично окружен Fe^{+2} атомами азота в гемоглобине.

Широко используемым комплексом Fe^{+2} является ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ - бис(циклопентадиенил) железо. Его получают по реакции, проводимой в среде диэтилового эфира:



Это оранжевые чешуйчатые кристаллы. Структура молекулы показана на рис. 3.104, в этом соединении ион Fe^{2+} как бы зажат между двумя пятичленными циклическими анионами C_5H_5^- . Полученный в 1951 г. ферроцен был первым из соединений данного типа. Подобные соединения, в которых ион d-элемента расположен между двумя углеводородными циклами, имеют название «сэндвич-соединения».

Соединения Fe^{+3} получают действием окислителей на металлическое железо или соединения двухвалентного железа. По кислотно-основным свойствам, составу и строению кристаллогидратов, растворимости и другим характеристикам многие соединения Fe^{+3} похожи на соединения Al^{+3} , что обусловлено близостью ионных радиусов: 79 пм у Fe^{+3} , 67 пм у Al^{+3} .

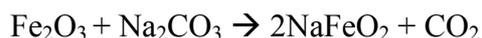
Степень окисления +3, в равной мере как и +2, характерна для железа и кобальта, соединений Ni^{+3} сравнительно немного.

Соли железа (III) гидролизуются сильнее, чем соли Fe^{2+} , при этом образуются различные полиядерные комплексы, не осаждающиеся при комнатной температуре из раствора. При кипячении разбавленных растворов, содержащих Fe^{3+} , выпадает в осадок гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

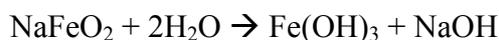
Безводный хлорид железа (III) FeCl_3 синтезируют из железа и хлора при слабом нагревании. Реакция сильно экзотермична, слегка нагретая в атмосфере хлора железная проволока раскаливается докрасна и остается в таком состоянии, пока не прореагирует все железо. Хлорид FeCl_3 - темно-коричневые кристаллы, т. пл. 308°C , т. кип. 317°C . Пар FeCl_3 состоит из молекул Fe_2Cl_6 , строение которых аналогично Al_2Cl_6 . Из водных растворов FeCl_3 выделяется кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При его нагревании FeCl_3 не образуется, а происходит гидролиз с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или Fe_2O_3 . В кристаллической решетке $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержатся группы $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и ионы Cl^- , $d(\text{Fe}-\text{Cl}) = 230$ пм, $d(\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}) = 207$ пм.

Широко используются на практике также соли железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В этих соединениях ион Fe^{3+} окружен шестью молекулами H_2O . Гидратированный ион Fe^{3+} почти бесцветен, но растворы солей железа (III) обычно имеют бурю окраску из-за наличия гидроксо соединений, образующихся при гидролизе.

Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (точнее $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) выпадает в осадок при действии щелочей и водного аммиака на растворы, содержащие Fe^{3+} . Это очень слабое основание. Амфотерные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами, при этом образуются ферриты M^+FeO_2 и $\text{M}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$; это двойные оксиды; соединения, содержащие M^{2+} являются полупроводниками. Ферриты щелочных металлов можно получить также сплавлением Fe_2O_3 с карбонатами:

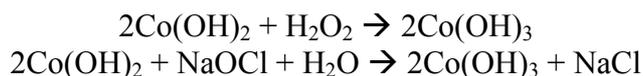


При действии воды MFeO_2 полностью гидролизуются:



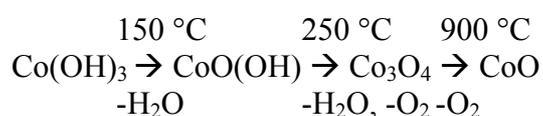
Приведенные реакции лежат в основе используемого в промышленности ферритного способа получения едкого натра.

Бурый гидроксид кобальта (III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ получают окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$:



При окислении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гипохлоритом образуется черный $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Формулы $\text{Э}(\text{OH})_3$ условны, правильнее писать $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При слабом нагревании этих соединений получают продукты, близкие по составу к $\text{ЭO}(\text{OH})$. Амфотерные свойства $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ выражены еще слабее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Известны соединения $\text{M}^+\text{Co}^{+3}\text{O}_2$ и $\text{M}^+\text{Ni}^{+3}\text{O}_2$. Их получают сплавлением CoO и NiO со щелочами в присутствии сильных окислителей. При нагревании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выделяется красно-коричневый оксид железа (III) Fe_2O_3 , который весьма устойчив и разлагается лишь при $t > 1400^\circ \text{C}$ (плавится с разл. при 1562°C), образуя Fe_3O_4 . Оксид Fe_3O_4 образуется также в виде «железной окарины» при нагревании на воздухе железных и стальных изделий.

При обезвоживании $\text{Co}(\text{OH})_3$ нагреванием оксид Co_2O_3 не получается, а образуется Co_3O_4 :



Метагидроксид $\text{NiO}(\text{OH})$ разлагается при 140°C , давая NiO . Черные Fe_3O_4 и Co_3O_4 - полупроводники. Оксиды Fe_3O_4 и Co_3O_4 можно считать солями: $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}(\text{Fe}^{+3}\text{O}_3)$ и $\text{Co}_2^{+2}(\text{Co}^{+4}\text{O})$.

Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_3$ при осаждении из водного раствора не образуются, поскольку Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+3} - окислители. При действии H_2S на растворы солей Fe^{+3} , Co^{+3} , Ni^{+3} получается смесь сульфидов ЭС и серы.

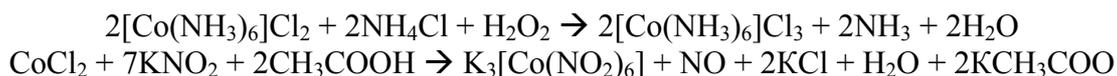
Одной из качественных реакций на ион Fe^{3+} служит образование кроваво-красного раствора $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ при действии раствора тиоцианата. Окраска появляется при очень малой концентрации Fe^{3+} . Можно выделить $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При добавлении желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ к растворам, содержащим Fe^{3+} выпадает ярко-синий осадок (или образуется коллоидный раствор) берлинской лазури. Ее состав приблизительно выражает формула $\text{KFe}^{+3}(\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6)$ (соотношение содержаний K^+ и Fe^{+3} может быть различным в зависимости от условий осаждения).

При действии красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$ на растворы, содержащие Fe^{2+} , образуется так называемая турнбуллева синь. Исследования показали, что берлинская лазурь и турнбуллева синь имеют одинаковое строение, так как при осаждении происходит обмен Fe^{+3} и Fe^{+2} (или обмен электронами) между внутренней и внешней сферой комплекса.

Известно очень много комплексов Co^{+3} , комплексов Fe^{+3} известно меньше, а Ni^{+3} - совсем мало. Отметим некоторые из этих соединений.

При действии раствора NH_3 на растворы солей Fe^{+3} выпадает осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и аммиакаты не образуются. Их можно получить действием NH_3 на безводные соли, например, FeCl_3 дает $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Весьма прочен широко используемый гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -красная кровяная соль. Сильная кислота $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, могут быть выделены из растворов. Это бесцветные кристаллические вещества. Первая кислота разлагается уже при комнатной температуре, вторая вполне устойчива. Действуя избытком оксалата калия на соли Fe^{+3} , получают комплекс $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. В этом соединении оксалат-ион является бидентатным лигандом.

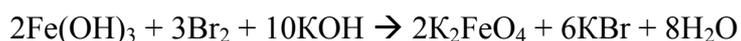
Комплексы Co^{+3} обычно получают окислением соединений Co^{+2} , например:



В результате обеих реакций выпадают желтые осадки; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ называют лутеосолю (luteus - по латыни желтый). При окислении в водном растворе $[\text{Co}^{+2}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ кроме лутеосоли образуется розовый комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ (розеосоли) и темно-красный комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (пурпуреосоли). Для разделения этих веществ можно использовать их различную растворимость в воде; наименее растворима пурпуреосоли.

Трехвалентный кобальт проявляет координационное число 6, ему соответствует октаэдрическое расположение лигандов. В качестве лигандов в комплексах Co^{+3} могут быть NH_3 , H_2O , NO , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и др. Лигандами могут быть также почти все соединения, содержащие атом азота с неподеленной электронной парой. Существует много комплексов Co^{+3} , содержащих несколько различных лигандов (подобно розе- и пурпуреосоли); среди комплексов Co^{+3} известно много изомеров. Получен ряд полиядерных комплексов, в частности, коричнево-красные соли, содержащие катион $[\text{Co}((\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4)_3]^{6+}$.

Кроме степеней окисления +2 и +3 для железа характерна +6 (в отличие от Co и Ni). Такую степень окисления железо проявляет в ферратах M_2^+FeO_4 и $\text{M}^{2+}\text{FeO}_4$. Они образуются при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде сильными окислителями, например:



Данная реакция протекает при очень высокой концентрации щелочи. Ферраты - это красно-фиолетовые кристаллические вещества. При нагревании разлагаются (K_2FeO_4 при 200°C , BaFeO_4 при 120°C). Ион $(\text{FeO}_4)^{2-}$ тетраэдрический, $d(\text{Fe}-\text{O}) = 165$ пм. Феррат бария BaFeO_4 , подобно BaSO_4 , практически нерастворим в воде. Кислота H_2FeO_4 не может быть выделена, она мгновенно разлагается на Fe_2O_3 , H_2O и O_2 .

Ферраты - сильные окислители (сильнее, чем KMnO_4). В кислой и нейтральной среде ферраты разлагаются, окисляя воду:



Соединения никеля и особенно кобальта ядовиты.

6. Применение. Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель и кобальт-важные легирующие добавки в сталях. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий Ni и Cr , и другие). Из медно-никелевых сплавов (мельхиор и др.) изготавливают монеты, украшения, предметы домашнего обихода. Большое практическое значение имеют многие другие никель- и кобальтсодержащие сплавы. В частности, кобальт используется как вязкая составная часть металлорежущего инструмента, в которую вкраплены исключительно твердые карбиды MoC и WC . Гальванические покрытия металлов никелем предохраняют их от коррозии и придают им красивый внешний вид.

Металлы семейства железа и их соединения широко используют в качестве катализаторов. Губчатое железо с добавками - катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) - очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности жиров. Никель Ренея готовят, действуя раствором щелочи на интерметаллид NiAl , при этом алюминий образует растворимый алюминат, а никель остается в виде мельчайших частиц. Этот катализатор хранят под слоем органической жидкости, в сухом состоянии он мгновенно окисляется кислородом воздуха. Кобальт и марганец входят в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для

ускорения их «высыхания».

Оксид Fe_2O_3 и его производные (ферриты) широко используют в радиоэлектронике как магнитные материалы, в том числе как активные вещества магнитофонных лент. Благодаря высокой химической стойкости и электропроводности Fe_3O_4 служит материалом для изготовления анодов в ряде электрохимических производств.

Дополнение

$W = 0$

α -Co и α -Ni - уст. при стандартных условиях, реш. Mg, $d(\text{Co-Co}) = 250$ пм; $d(\text{Ni-Ni}) = 248$ пм. Карбонилы и нитрозилы. $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}](\text{к})$ - темно-зеленый, разл. при 140°C (см. рис. 3.1016); $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}](\text{к})$ - черный, разл. при 110°C ; (см. рис. 3.1016); $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{I}_2](\text{ж})$ - бесцветный, т. пл. -5°C ; $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]$ - красный, т. пл. 19°C ; $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}](\text{к})$ - черный, кластер; $[\text{Co}_6(\text{CO})_{16}](\text{к})$ - черный, кластер; $\text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ - бесцветный, т. пл. -26°C , т. кип. 10°C , водный раствор - сильная кислота (известны соли), молекула - тригон. бипирамида, $d(\text{Co-H}) = 120$ пм, $d(\text{Co-C}) = 181$ пм; $\text{M}^+[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}](\text{к})$ - красные.

$[\text{Co}(\text{NO})_3](\text{к})$ - черный, разл. при 100°C , $(\text{Co}(\text{NO})(\text{CO}))_3$ - темно-красный, т. пл. -1°C ; т. кип. 50°C , молекула тетр., $d(\text{Co-C}) = 183$ пм, $d(\text{Co-N}) = 176$ пм, $d(\text{N-O}) = 110$ пм; $[\text{Co}(\text{NO})_2]\Gamma$ - черные, т. пл. 101°C (Cl), 116°C (Br), 131°C (I), в газовой фазе существуют в виде димеров, аналогичных Fe_2Cl_6 по структуре; $[\text{Ni}(\text{NO})(\text{NO}_2)](\text{к})$ - голубой, разл. при 90°C ; $[\text{Ni}(\text{NO})\Gamma]_4(\text{к})$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) - темно-зеленые.

Фторофосфинаты. $[\text{Fe}(\text{PF}_3)_5]$ - светло-желтый, т. пл. 45°C ; $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]_n(\text{к})$ - фиолетовый; $\text{H}[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ - зеленый, т.пл. -51°C , т. кип. 80°C , разл. при 250°C , в водном растворе - сильная кислота; $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{I}](\text{к})$ - коричневый; $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ - бесцветный, молекула тетр., т. пл. -55°C , т. кип. 71°C . Известны соединения, содержащие вместо F атомы и группы H, Cl, OCN и др.

Тетрацианоникелат (0) калия $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{к})$ - желтый, анион тетр.

Арсенид никеля NiAs - минерал никелевый колчедан, или никелин, т. пл. 968°C . Реш. гексагональная (рис. 3.105) и состоит из двух ярусов, атомы As находятся в центрах тригональных призм, по три в каждом ярусе, атом каждого элемента октаэдрически окружен шестью атомами другого элемента.

Карбиды $\text{Co}_3\text{C}(\text{к})$, $\text{Co}_2\text{C}(\text{к})$.

$W = +1$

Комплексные соединения. $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}]_2(\text{к})$ - красные (соли Руссена); $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_4](\text{к})$ - красно-коричневый, анион плоский квадратный; $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{NO})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2](\text{к})$ - синий, раств. в H_2O ; $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4](\text{к})$ - красный, $\text{M}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6](\text{к})$ - красные, кластеры, $d(\text{Ni-Ni}) = 230$ пм; $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{NO})_2](\text{к})$ - оранжевый.

$W = +2$

Гидроксиды. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - ПР = 10^{-16} ; $\text{Co}(\text{OH})_2$ - ПР = 10^{-16} ; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ - ПР = 10^{-17}

Соли железа (II). FeF_2 - бесцветный, реш. TiO_2 (рутил), т. пл. 1100°C ; $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - сине-зеленый; FeCl_2 - бесцветный, реш. CdCl_2 , т. пл. 674°C , т. кип. 1012°C ; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; FeBr_2 - светло-зеленый, реш. CdI_2 , т. пл. 684°C ; $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. FeI_2 - коричневый, реш. CdI_2 , т. пл. 592°C ; $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный; $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - желтый; $\text{FeCO}_3(\text{к})$ - при 400°C разл. на Fe_3O_4 , CO и CO_2 ; $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{к})$ - минерал фаялит; $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{к})$ - минерал гранат.

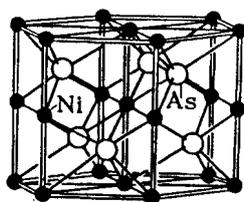


Рис. 3.105. Элементарная ячейка NiAs

Комплексы железа (II). $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ (к) - желтый, раств. в H_2O ; $K_2[FeCl_4] \cdot 2H_2O$ (к)-анион тетр., $d(Fe-Cl) = 230$ пм; нитропруссиднатрия $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]^+$ (к) - красный, анион - искаженный октаэдр, $d(Fe-C) = 190$; $d(Fe-N) = 163$; $d(N-O) = 113$, $d(C-N) = 114$ пм; это реактив на S^{2-} и SO_3^{2-} (появляется соответственно фиолетовая и красная окраска).

Соли кобальта (II). CoF_2 - розовый, реш. TiO_2 (рутил), т. пл. $1200^\circ C$; $CoCl_2$ - голубой, реш. $CdCl_2$, т. пл. $740^\circ C$, т. кип. $1049^\circ C$; $CoBr_2$ - зеленый, реш. CdI_2 , т. пл. $687^\circ C$; $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ (к)-красный; CoI_2 - черный, реш. CdI_2 , т. пл. $520^\circ C$; $CoI_2 \cdot 6H_2O$ (к) - красный; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (к) - красный; $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) - красный; $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (к) - красный. Комплексы кобальта (II). $(NH_4)_2[Co(CO_3)_2]$ (к) - красный, мало раств. в H_2O ; $K_2[Co(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ - красно-коричневый.

Соли никеля(II). NiF_2 - желтый, т. пл. $1160^\circ C$, реш. TiO_2 (рутил); $NiF_2 \cdot 6H_2O$ (к) -зеленый; $NiCl_2$ - желтый, реш. $CdCl_2$, т. пл. $1001^\circ C$; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (к) - зеленый; $NiBr_2$ - коричневый, реш. $CdCl_2$, т. пл. $963^\circ C$; $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ (к) -зеленый; NiI_2 - темно-зеленый, т. пл. $797^\circ C$; $NiI_2 \cdot 6H_2O$ (к) - зеленый; $Ni(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (к) - сине-зеленый; $NiSO_4$ (к) - желтый; $Ni(NO_3)_2$ (к) -светло-зеленый; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (к) - зеленый; $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ (к) - зеленый, при $200^\circ C$ обезвоживается; $Ni(CN)_2$ (к) - желтый, состоит из плоских слоев (рис. 3.106), при $420^\circ C$ со взрывом разл. на Ni, N_2 и C. При действии NH_3 и C_6H_6 на $Ni(CN)_2$ образуется клатрат $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ (рис. 3.107).

Комплексы никеля (II). $M_2^+[Ni(C_2O_4)_2]$ (к), $M_2^+[NiCl_4]$ (к) - зеленые, анион тетр., $Na_2[Ni(CN)_4]$ (к) - желтый, в реш. имеются столбики из плоских квадратных анионов, $d(Ni-C) = 186$ пм, $d(C-N) = 113$ пм.

Сэндвичи. $[Co(C_5H_5)_2]$ (к) - фиолетовый; $[Ni(C_5H_5)_2]$ (к) - ярко-зеленый.

$W = +3$

Гидроксиды. $Fe(OH)_3$ - ПР = 10^{-38} ; $Co(OH)_3$ - ПР = 10^{-45} .

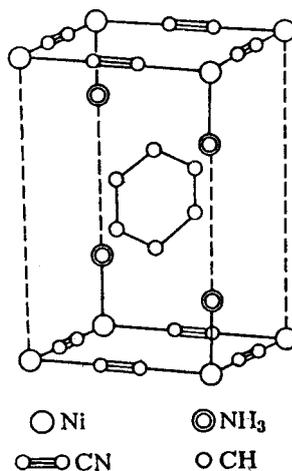
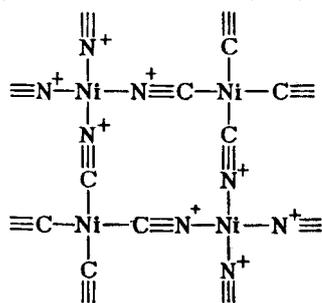


Рис. 3.106. Слой атомов в кристаллической решетке $Ni(CN)_2$

Рис. 3.107. Элементарная ячейка $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$

Соли железа (III). $\text{FeF}_3(\text{к})$ - светло-зеленый, возг. при $t > 1000^\circ \text{C}$; $\text{FeF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный; $\text{FeBr}_3(\text{к})$ - коричневый, разл. при 100°C на FeBr_2 и Br_2 ; $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красный; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3(\text{к})$ - бесцветный; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - розовый; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$ - бесцветный, образует кристаллогидраты с 6, 7 и $9\text{H}_2\text{O}$.

Комплексы железа (III). $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{M}_3[\text{FeF}_6](\text{к})$; $\text{H}_3[\text{FeF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{M}[\text{FeCl}_4](\text{к})$.

Комплексы кобальта (III). $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Г}_3$ - желтые; $[\text{CoEn}_3]\text{Г}_3$ - желтые; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{OH})_4]$ - зеленый; $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ - бесцветный, сильная кислота; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})]\text{Cl}_2$ - оранжевый; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - желтый; транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ - зеленый, цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ - фиолетовый; $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3)\text{Cl}$ - красный; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ - желто-коричневый; $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ - зеленый; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ - розовый. Все эти соединения кристаллические.

Фтороникелаты (III). $\text{M}_3[\text{NiF}_6](\text{к})$ - фиолетовые, анион окт.; $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Г}(\text{к})$ - желтые (соли кобальтициния), $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$ - сильное основание.

$W = +4$

Гидроксиды. $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - черные.

Ферраты (IV). $\text{M}^{2+}\text{FeO}_3(\text{к})$; $\text{M}_4^{2+}\text{FeO}_4(\text{к})$; $\text{Ba}_3\text{FeO}_5(\text{к})$ - черный.

Кобальтаты (IV). M_4CoO_4 ; $\text{Ba}_2\text{CoO}_4(\text{к})$ - красно-коричневый, анион тетр., $d(\text{Co}-\text{O}) = 180$ пм.

Никелаты (IV). $\text{M}_2\text{NiO}_3(\text{к})$ - черные; $\text{M}_2\text{NiF}_6(\text{к})$ - красные, реш. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $d(\text{Ni}-\text{F}) = 178$ пм.

$W = +5$

Феррат (V) калия $\text{K}_3\text{FeO}_4(\text{к})$ - черный; кобальтат (V) калия $\text{K}_3\text{CoO}_4(\text{к})$ - темно-синий.

8.7. ПОДГРУППА VIII; СЕМЕЙСТВО ПЛАТИНЫ (РУТЕНИЙ, РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ, ОСМИЙ, ИРИДИЙ, ПЛАТИНА)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Из платиновых металлов наибольшее практическое значение имеют палладий и платина, в меньшей степени используется осмий. В наиболее распространенных соединениях платиновые металлы проявляют следующие степени окисления: рутений и осмий +4 и +8 (RuO_2 , RuO_4 , OsO_2 , OsO_4), родий и иридий +3 и +4 (Rh_2O_3 , RhO_2 , Ir_2O_3 , IrO_2), палладий +2 (PdCl_2 , комплексы Pd^{+2}), платина +2 (комплексы Pt^{+2}) и +4 (PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$).

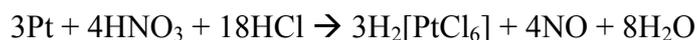
2. Природные ресурсы. Платиновые металлы всегда встречаются вместе. Это очень редкие элементы, их общее содержание в земной коре составляет $\approx 10\%$. Платиновые металлы встречаются в природе в свободном состоянии. Так называемая самородная платина содержит $\approx 80\%$ Pt, $\approx 10\%$ других платиновых металлов, $\approx 10\%$ Fe, Au, Cu и других примесей. В небольших количествах платина и ее аналоги сопутствуют меди и никелю. При электролитической очистке этих металлов образуется шлам, содержащий платиновые металлы (и золото).

Наиболее редкий среди платиновых металлов рутений. Он открыт в 1844 г. К. К. Клаусом (Казань). Это был первый элемент, названный в честь родной ученому страны (Ruthenia - средневековое латинское название России).

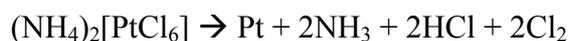
3. Получение. Основной источник извлечения платиновых металлов - это самородная платина, а также шлам электролитического производства меди и никеля. Переработка самородной платины и содержащих платиновые металлы шламов состоит из многих химических операций. Это обусловлено близостью свойств платиновых металлов и поэтому трудностью их разделения. Кроме того, поскольку каждый из платиновых металлов имеет свои области применения, необходимо выделение элементов в возможно более чистом виде; использование сплава, содержащего все платиновые металлы, нецелесообразно.

Применяются различные методы переработки самородной платины. Все они начинаются с обработки ее царской водкой, при этом платиновые металлы (осмий и иридий частично

остаются в виде осадка «осмиридия») переходят в раствор, окисляясь до $\text{H}_2[\text{Э}^{+4}\text{Cl}_6]$. В частности, реакция с участием платины протекает следующим образом:



Затем обработкой слабыми восстановителями элементы (кроме платины) переводят в более низкие степени окисления, а платину осаждают в виде малорастворимого комплекса - хлороплатината (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (другие металлы остаются в растворе). При нагревании этот комплекс разлагается с выделением порошкообразного металла:



Сплавлением или спеканием порошка получают компактную платину, обычно она содержит 99,7-99,8% Pt. Для получения металла высокой чистоты полученную платину снова растворяют в царской водке и повторно осаждают $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Так получают металл, содержащий 99,94% Pt. Особо чистую платину готовят методом зонной плавки пересаженного металла. Из «осмиридия» и раствора, оставшегося после выделения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, получают другие платиновые металлы.

4. Свойства. Элементные вещества подгруппы платины - белые блестящие металлы. По механическим свойствам платиновые металлы заметно различаются. Платина очень мягкая, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу. Почти такой же мягкий палладий. Иридий - твердый и прочный. Осмий и рутений - хрупкие. Осмий можно раздробить в ступке в порошок.

Платиновые металлы относят к благородным металлам. При комнатной температуре они не подвергаются коррозии, в компактном состоянии не реагируют с большинством кислот (или реагируют очень медленно) и растворяются только в царской водке (за исключением Ir), что обусловлено образованием прочных комплексов $\text{H}_2[\text{ЭCl}_6]$. Наибольшей химической стойкостью обладает платина. Как в компактном состоянии, так и в виде порошка, она не реагирует с кислородом даже при очень сильном нагревании.

Все платиновые металлы поглощают в больших количествах водород, который образует с ними металлические твердые растворы. Исключителен в этом отношении палладий. При слабом нагревании он интенсивно поглощает водород с образованием металлической фазы, состав которой при избытке водорода и высоком его давлении приближается к PdH; при атмосферном давлении, а также при электрохимическом насыщении палладия водородом образуется фаза, близкая по составу к Pd₂H. Нагретая выше 250° С палладиевая мембрана легко пропускает водород, другие газы через нее не проходят.

Платиновые металлы обладают исключительно высокой каталитической активностью. Обычно их используют в высокодисперсном состоянии, а платину - в виде так называемой платиновой черни, которую получают химическим или электрохимическим восстановлением хлороплатината. В качестве катализаторов чаще всего применяют платину и палладий, последний, в частности, является мощнейшим катализатором гидрирования, особенно активен, коллоидный палладий.

Некоторые свойства платиновых металлов указаны в табл. 3.12.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Ru $4d^75s^1$, Rh $4d^85s^1$; Pd $4d^{10}$; Os $4f^{14}5d^66s^2$; Ir $4f^{14}5d^76s^2$; Pt $4f^{14}5d^96s^1$. Проявляемая Ru и Os высшая степень окисления +8 отвечает вовлечению в образование связи всех s- и d-электронов этих атомов. В атомах элементов, следующих за Ru и Os, благодаря увеличению заряда ядра связь электронов с ядром упрочняется, и поэтому для этих элементов более устойчивы низкие степени окисления.

Таблица 3.12.

Некоторые свойства платиновых металлов

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ , г / см ³	Стандартный электродный потенциал ϕ° , В
Ru	2250	≈4200	12.4	+0.45 (Ru ²⁺ /Ru)
Rh	1963	≈3700	12.4	+0.6 (Rh ²⁺ /Rh)
Pd	1554	≈2940	12.0	+0.987 (Pd ²⁺ /Pd)
Os	3030	≈5000	22.6	
Ir	2447	≈4380	22.7	+1.0 (Ir ³⁺ /Ir)
Pt	1772	≈3900	21.5	+1.188 (Pt ²⁺ /Pt)

При нагревании рутений и осмий в порошкообразном состоянии взаимодействуют с кислородом, образуя оксиды RuO₂ и OsO₄, с компактными металлами реакция идет медленно. Своеобразно ведут себя по отношению к кислороду Rh, Ir и Pd; при температуре красного каления они окисляются (быстрее в порошкообразном состоянии) до оксидов Ph₂O₃, IrO₂, PdO, однако выше температуры красного каления эти оксиды становятся термодинамически неустойчивыми и металлы перестают реагировать с кислородом.

Платиновые металлы разрушаются при нагревании со щелочами в присутствии кислорода, поскольку их оксиды амфотерны. Поэтому в платиновой посуде нельзя плавить щелочи, для этого используют железную, никелевую или серебряную посуду. Платиновые изделия нельзя нагревать во внутреннем конусе пламени газовой горелки и в коптящем пламени, так как с углеродом платина легко образует карбид и разрушается.

Только платина и иридий вполне стойки к действию HNO₃ и конц. H₂SO₄, остальные платиновые металлы медленно реагируют с этими кислотами (в виде порошка быстрее). Все платиновые металлы при нагревании реагируют с хлором. Жидкий бром медленно взаимодействует с платиной уже при комнатной температуре. При нагревании платиновые металлы реагируют с серой, фосфором, кремнием и другими простыми веществами.

Для платиновых металлов характерны различные степени окисления, особенно много их известно для рутения. Он проявляет все степени окисления от 0 до 8, причем окислительно-восстановительные реакции с участием Ru⁺ⁿ происходят сравнительно легко. Поэтому простые (некомплексные) соединения рутения обычно трудно получить в чистом виде.

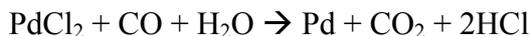
Известно очень много комплексов рассматриваемых элементов. Связь металл-лиганд в них обычно прочнее, чем в комплексных соединениях Fe, Co, Ni Это обусловлено большим зарядом ядер атомов платиновых элементов и уменьшенными в результате d- и f-сжатия радиусами ионов. Простых соединений рассматриваемых элементов известны десятки, а комплексных - тысячи. В растворах существуют только комплексные ионы платиновых металлов. Большой вклад в химию комплексных соединений платиновых металлов внесли работы отечественных ученых К.К. Клауса, Л.А. Чугаева, И.И. Черняева, А.А. Гринберга и др.

5. Соединения. Из огромного числа известных соединений платиновых металлов ниже рассмотрены лишь немногие, которые широко используют в химической практике.

Исходным веществом для получения соединений палладия обычно служит хлорид PdCl₂ - гигроскопичные кристаллы, т. пл. 680° С (часто используют кристаллогидрат PdCl₂*2H₂O). Кристаллическая решетка PdCl₂ состоит из лент, образованных соединенными друг с другом квадратами PdCl₄, d(Pd-Cl) = 231 пм. Получают PdCl₂ действием хлора на палладиевую чернь при температуре красного каления или растворением гидроксида палладия (II) в хлороводородной кислоте.

Ион Pd²⁺ имеет конфигурацию d⁸. Как указывалось при рассмотрении соединений Ni²⁺ (см.

разд. 8.6), такая конфигурация обуславливает плоское квадратное строение комплексов. В соединениях Pd действие данного фактора проявляется сильнее, чем для Ni⁺². Замечательной особенностью PdCl₂ является его способность реагировать в водном растворе с монооксидом углерода:



Только Pd²⁺ восстанавливается оксидом углерода до металла при комнатной температуре. Данную реакцию используют для обнаружения CO.

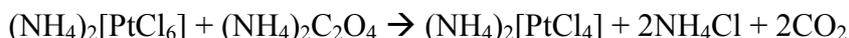
Поскольку комплексы Pd⁺² плоские квадратные, для них возможна цис-транс-изомерия, например, для [Pd(NH₃)₂Cl₂] известны желто-коричневый цис-изомер и оранжевый транс-изомер. Существует и координационный изомер того же состава [Pd(NH₃)₄][PdCl₄] (соль Вокелена).

Для платины наиболее устойчива степень окисления +4. Из ее соединений часто используют гексахлороплатиновую (IV) кислоту H₂[PtCl₆]*6H₂O, которую получают растворением платины в царской водке с последующим упариванием полученного раствора. Это желтое гигроскопичное вещество. При 360°C теряет воду и HCl и превращается в PtCl₄ (красно-коричневые кристаллы).

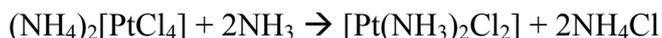
H₂[PtCl₆] - сильная кислота. Получено много ее солей; соли K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ мало растворимы в воде. Строение кристаллической решетки K₂[PtCl₆] показано на рис. 3.108. При действии щелочи на раствор H₂[PtCl₆] происходит последовательное замещение ионов Cl⁻ в анионе [PtCl₆]²⁻ на ионы OH⁻. Если для реакции щелочь взята в избытке, то образуются светло-желтые соли M₂[Pt(OH)₆]. При кипячении раствора, содержащего H₂[PtCl₆] и Na₂CO₃, выпадает осадок амфотерного гидратированного оксида Pt(OH)₂*nH₂O.

Известно много комплексов Pt⁺⁴. Координационное число Pt⁺⁴, как правило, равно 6, комплексы имеют октаэдрическое строение.

Pt⁺⁴ легко восстанавливается до Pt⁺², например:



При действии на полученный комплекс аммиака происходит частичное замещение лиганда Cl⁻ на NH₃:



Комплексное соединение [Pt(NH₃)₂Cl₂] (неэлектролит) существует в виде двух изомеров. Растворимость одного из них в воде растет с повышением температуры, другого - уменьшается. Выяснить, какой из этих изомеров цис-, какой транс- удалось в 1936 г., спустя много десятилетий после их получения (строение установлено путем измерения дипольных моментов). Цис-изомер (μ ≠ 0) носит название «соль Пейроне».

В чистом виде выделена тетрацианоплатиновая (II) кислота H₂[Pt(CN)₄] (красная окраска). Это устойчивая сильная кислота, получены многие ее соли. Все комплексы Pt⁺² имеют плоскую квадратную структуру, что связано с электронной конфигурацией d⁸ (для Pt⁺² еще более сильно действуют факторы, обуславливающие квадратное строение комплексов Ni⁺² и Pd⁺²).

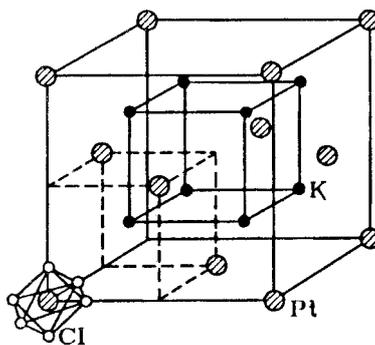


Рис. 3.108. Элементарная ячейка $K_2[PtCl_6]$

Из соединений осмия получен высший оксид OsO_4 нагреванием порошкообразного осмия в присутствии кислорода. Это вполне стойкое соединение ($\Delta G^\circ = -299$ кДж/моль), образует большие светло-желтые кристаллы, т. пл. $39,5^\circ C$. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Молекула OsO_4 тетраэдрическая, $d(Os-O) = 174$ пм.

При растворении OsO_4 в воде образуется комплекс $H_2[OsO_4(OH)_2]$. Реакция раствора нейтральная, так как первая и вторая константы кислотной диссоциации данного соединения очень малы (равны соответственно 10^{-12} и 10^{-15} а константа основной диссоциации равна 10^{-15}). При действии концентрированных растворов щелочей на эту комплексную кислоту могут быть получены ее соли - красные осматы (VIII) $M_2[OsO_4(OH)_2]$.

6. Применение. Несмотря на то, что платиновые металлы очень дороги (это драгоценные металлы, более дорогие, чем золото), они имеют широкое применение.

В любой современной химической лаборатории имеется значительный запас изделий из платины - тигли, чашки, проволока, фольга и др. Многие аналитические операции проводят, используя платиновую посуду. Так, химический анализ силикатов обычно начинается с растворения их во фтороводородной кислоте, для этого необходимы платиновые тигли и чашки.

Платина - платинородиевая термопара Pt-(Pt+10%Rh) применяется для измерения температур до $\approx 1400^\circ C$, другими способами точно измерить температуру выше $1100^\circ C$ трудно. Исследования при высоких температурах, в частности, установление диаграмм, состояния металлических и других систем, проводятся с использованием платина-платинородиевой термопары. Широко используют также платиновые термометры сопротивления.

Платинородиевый сплав применяют в качестве катализатора окисления аммиака в производстве HNO_3 .

Платина легко впаивается в стекло, это очень удобно при проведении многих научных исследований, особенно при разработке электровакуумных приборов и материалов. Платиновые и платинированные электроды широко применяют в электрохимических производствах и научной работе.

Платина - единственный материал, совершенно не взаимодействующий с расплавленным стеклом. Стекланные нити в производстве стекловолокна вытягивают из платинородиевых лодочек (93% Pt), каждая массой 2-3 кг. При изготовлении в СССР зеркала самого большого в мире телескопа диаметром 6 м несколько сотен тонн расплавленного стекла было вылито по платиновой трубе в платиновую ванну и остывало там два года.

Платину и ее сплавы используют для изготовления ряда хирургических инструментов.

Из платины можно вытягивать тончайшую проволоку (толщиной около одного микрометра и тоньше), необходимую для различных физико-химических измерений. Из 1 г платины можно получить 500 км такой проволоки!

Платиноиридиевый сплав (90% Pt) исключительно химически стоек и очень тверд. Из этого сплава, в частности, изготавливают тигли для выращивания монокристаллов лазерных

материалов. Для повышения твердости платиновых сплавов в них добавляют осмий. Из сплавов Ir-W изготавливают термопары, предназначенные для измерения температур до 2000-2300 °С.

Все платиновые металлы, их сплавы и соединения используют в качестве катализаторов во многих органических синтезах. Палладиевая мембрана, пропускающая только водород - незаменимое приспособление в ряде физико-химических измерений.

Дополнение

W = 0

Металлы- Ru - реш. Mg, $d(\text{Ru-Ru}) = 267$ пм; Rh - реш. Си, $d(\text{Rh-Rh}) = 268$ пм; Pd - реш. Cu, $d(\text{Pd-Pd}) = 274$ пм; Os - реш. Mg, $d(\text{Os-Os}) = 270$ пм; Ir - реш. Cu, $d(\text{Ir-Ir}) = 270$ пм; Pt - реш. Cu, $d(\text{Pt-Pt}) = 278$ пм.

Карбонилы. $[\text{Ru}(\text{CO})_5](\text{ж})$ - бесцветный, молекула - тригон.бипирамида, т. пл. -22°C ; $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$ - строение такое же, как у аналогичного соединения Fe (см. дополнение к разд. 8.6); $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8](\text{к})$ - светло-зеленый; $[\text{Os}(\text{CO})_5](\text{ж})$ - бесцветный, т. пл. -15°C ; $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ - желтый, т. пл. 224°C , возг. при 130°C , треугольный кластер, содержащий три связанных атома Os, $d(\text{Os-Os}) = 288$ пм; $[\text{H}_2\text{O}_8(\text{CO})_4]$ - бесцветный, т. пл. 149°C ; $[\text{Ir}_2(\text{CO})_8](\text{к})$ - желто-зеленый, возг. при 160°C ; $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}](\text{к})$ - ярко-желтый, разл. при 210°C , тетр. кластер; $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n(\text{к})$ - коричневый; $\text{Na}_2[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$, $n = 2-5$, кластер.

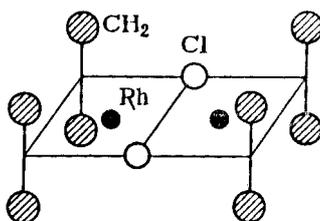


Рис. 3.109. Структура $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$

Галогенофосфинаты. $[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]_2(\text{к})$ - оранжевый; $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4](\text{ж})$ - бесцветный, т. пл. -15°C , разл. при 90°C .

Тетрацианопалладат (0) калия $\text{K}_4[\text{Pd}(\text{CN})_4](\text{к})$ - желтый; пентамминоиридий (0) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{к})$ - желтый, кластер, разл. при 90°C на Ir и NH_3 .

W = +1

Карбонилгалогениды. $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}](\text{к})$ - бесцветный; $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}](\text{к})$ - желтый, возг. при 100°C ; $[\text{Ir}(\text{CO})_3\Gamma]_n(\text{к})$ ($\Gamma = \text{O}, \text{Br}, \text{I}$) - коричневые, возг. при 100°C .

Полусэндвичи. $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ - оранжевый, т. пл. 185°C ; $[\text{Os}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ - желтый, т. пл. 197°C .

Галогениды. $\text{IrCl}(\text{к})$ - красный; $\text{PtCl}(\text{к})$ - светло-зеленый.

Комплексы. $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ - π -комплекс (рис. 3.109); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}(\text{к})$ - желтый.

W = +2

Оксиды и гидроксиды. $\text{Ru}(\text{OH})_2$ - коричневый; $\text{Rh}(\text{OH})_2$ - синий; $\text{PdO}(\text{к})$ - черный; $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - бурый, амфотерный; OsO - черный порошок; $\text{PtO}(\text{к})$ - серо-фиолетовый; $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - красный.

Соли. $\text{RuCl}_2(\text{к})$ - коричневый; $\text{RhCl}_2(\text{к})$ - красный; $\text{OsCl}_2(\text{к})$ - коричневый; $\text{IrCl}_2(\text{к})$ - коричневый; $\text{PtCl}_2(\text{к})$ - светло-коричневый; $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красно-коричневый; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - желтый; $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - коричневый; $\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{ам})$ - желтый; PdS - темно-коричневый; PtS - черный; платинат (II) натрия Na_2PtO_2 - серый порошок.

Комплексы. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2(\text{к})$ - оранжевый; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2(\text{к})$ (рис. 3.110a); $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный; $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный; $[\text{PdCl}(\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2)_2]_n$ - бесцветный.

$=\text{CH}_2)_2$ - π -комплекс (см. рис. 3.110б); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$ (к) - желтый, группа Os-N \equiv N линейная; $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) - бесцветный; $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ (рис. 3.110 б)-желтый, т. пл.195° С; $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к) - красный; $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ (к) - красный; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (к) -темно-зеленый (соль Магнуса).

Карбонилгалогениды. $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (к) - желтый; $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ (к) - (I = Cl, Br, I) - бесцветные или желтые.

Сэндвичи. $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ - желтый, $d(\text{Ru}-\text{C}) = 220$ пм, т. пл. 196° С; $[\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $d(\text{Os}-\text{C}) = 222$ пм.

W = +3

Оксиды и гидроксиды. $\text{Ru}(\text{OH})_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ - коричневым; Rh_2O_3 - серый порошок, $\text{Rh}(\text{OH})_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ - желтый; Ir_2O_3 - темно-синий порошок; $\text{Ir}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ - зеленый; Pt_2O_3 -коричневый порошок.

Галогениды. $\beta\text{-RuCl}_3$ - коричневым порошок; RhCl_3 (к) - красный; PdF_3 (к) - черный; OsCl_3 (к) - коричневым, возг. при 350° С; $\text{OsCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (к) - темно-зеленый; IrF_3 (к) - черный, реш. ReO_3 , $d(\text{Ir}-\text{F}) = 201$ пм; IrCl_3 (к) - зеленый; IrBr_3 (к)-коричневый; IrI_3 (к) - черный.

Другие соли. $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (к) - желтый; $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) -желтый; Pt_2S_3 - серый порошок.

Комплексы. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (к) - бесцветный; $2\text{PdCl}_3\cdot 4\text{NH}_3$, имеет строение $[\text{Pd}^{+2}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Pd}^{+4}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (рис. 3.111); $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (к) -бесцветный; $\text{M}_2[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (к)-желтые; $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (к) - зеленый; $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (к) - оранжевый; $\text{K}[\text{IrBr}_5(\text{NO})]$ (к) - коричневым; $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ (к); $\text{H}[\text{Pt}(\text{SO}_4)_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к) - оранжевый, кислота.

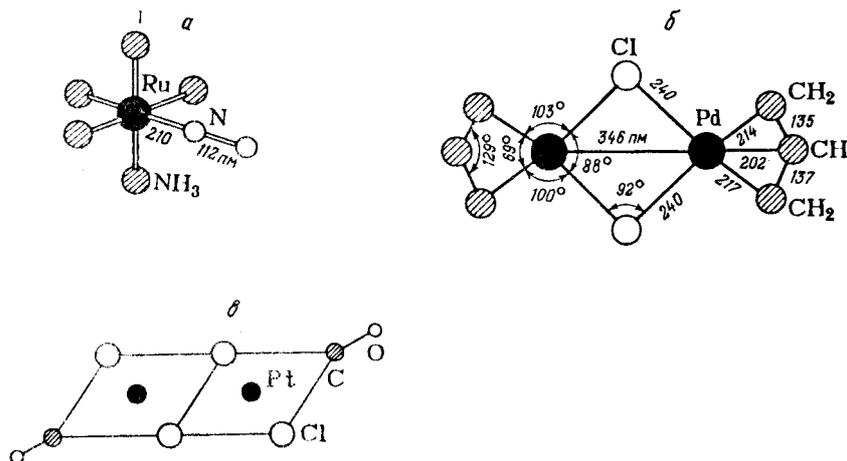


Рис.3.110.Структура $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$ (а), $[\text{PdCl}(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (б), $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ (в)

W = +4

Оксиды и гидроксиды. RuO_2 (к) - черный, реш. TiO_2 (рутил); $\text{RuO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ - черный; $\text{RhO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -темно-зеленый; $\text{PdO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ - темно-красный; OsO_2 (к) - темно-коричневый, реш. TiO_2 (рутил); $\text{Os}(\text{OH})_4$ - черный; IrO_2 (к)-черный, реш. TiO_2 (рутил); $\text{Ir}(\text{OH})_4$ - темный сине-фиолетовый; PtO_2 (к) - черный; $\text{PtO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, n = 1 (черный), n=2 (коричневый), n=3 (желтый), n=4 (белый); $\text{PtO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

Галогениды. RuF_4 (к) - желтый; RhF_4 (к) - красный; $\text{RuCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к) - красный; OsCl_4 (к) - коричневым, возг. при 650° С; IrF_4 - желтый, т. пл. 106° С, возг. при 180° С; PtF_4 (к)-коричневый; PtCl_4 (к) - красно-коричневый, гигроскопичен, раств. в H_2O .

Другие соли. Na_2IrO_3 (к) - черный; $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ (к) - черный; $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$ - желтые; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$ (к) - коричневым; PtS_2 (к) - коричневым.

Комплексы. $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ (к) - красный; транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (к) -оранжево-красный; $\text{Na}_2[\text{OsF}_6]$ (к) - бесцветный; $\text{M}_2[\text{IrF}_6]$ (к) - красные; $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к) - красный; $\text{K}_2[\text{IrCl}_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (к) - красный; $\text{M}_2[\text{PtF}_6]$ (к) - желтые; $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к) - бесцветная, сильная кислота;

$K_2[Pt(CN)_6](к)$ - светло-желтый; транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_4](к)$ - желто-зеленый (соль Жерара).

$W = +5$

Фториды. RuF_5 - зеленый, т. пл. $86^\circ C$, в газовой фазе состоит из молекул RuF_5 , в кристаллическом состоянии - тетрамер (рис. 3.112);

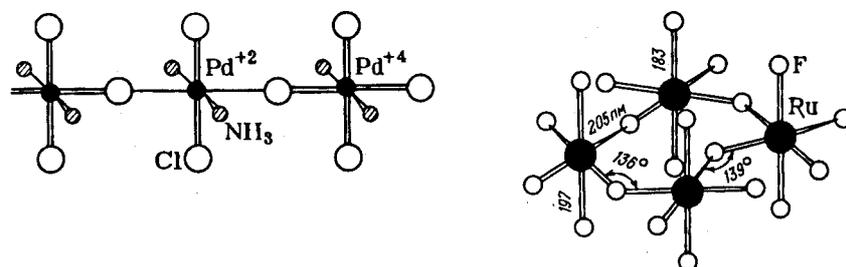


Рис. 3.111. Структура $PdCl_3 \cdot 2NH_3$

Рис. 3.112. Структура RuF_5

$RhF_5(к)$ - красный; OsF_5 - серо-голубой, т. пл. $70^\circ C$, т. кип. $226^\circ C$; IrF_5 - желтый, структура аналогична RuF_5 , т. пл. $104^\circ C$; PtF_5 - красный, структура аналогична RuF_5 , т. пл. $80^\circ C$.

Соли. Na_3RuO_4 - голубой порошок; $KIrO_3(к)$ - черный.

Комплексы. $Cs[RhF_6](к)$ - красно-коричневый; $M[IrF_6](к)$ - розовые; $M[PtF_6](к)$ - желто-коричневые.

$W = +6$

PtO_3 - красно-коричневый.

Фториды. RhF_6 - темно-красный, т.пл. $70^\circ C$; $OsF_6(к)$ - желтый; IrF_6 - желтая стекловидная масса, т. пл. $\approx 44^\circ C$, т. кип. $53^\circ C$, молекула окт.; PtF_6 - красный, т. пл. $61^\circ C$, т. кип. $69^\circ C$, очень сильный окислитель.

Другие соли. $K_2RuO_4 \cdot 2H_2O(к)$ - зеленый; $K_2[OsO_2(OH)_4](к)$ - фиолетовый.

$W = +7$

Рутенат (VII) калия $KRuO_4(к)$ - черный; оксофторид $OsOF_5$ - зеленый, т. пл. $60^\circ C$, т. кип. $100^\circ C$.

$W = +8$

α - RuO_4 - желтый, т. пл. $25^\circ C$, т. кип. $\approx 108^\circ C$, при нагревании до $100^\circ C$ разл. со взрывом на RuO_2 и O_2 , молекула тетр. Оксофторид OsO_3F_2 - оранжевый, т. пл. $172^\circ C$. Оксофтороосматы(VIII) $M[OsO_3F_3](к)$ - оранжевые.

8.8. ПОДГРУППА 1Б (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для меди характерна степень окисления +1 (Cu_2O , CuCl , CuI , Cu_2S) и +2 (CuO , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuS , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$); для серебра +1 (Ag_2O , AgNO_3 , $\text{Ag}\Gamma$, $\Gamma = \text{Cl, Br, I}$); для золота +3 (AuCl_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$).

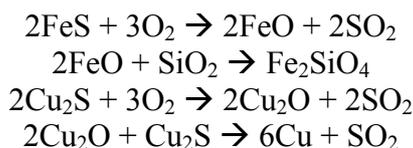
2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{Cu } 4,7 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Ag } 7 \cdot 10^{-6} \%$, $\text{Au } 5 \cdot 10^{-8} \%$. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Встречается (но редко) самородная медь. Наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов.

Самородное серебро также встречается редко. Главным образом, природное серебро находится в виде сульфидных минералов (аргентит - «серебряный блеск» Ag_2S и др.), которые обычно содержатся как примесь в полиметаллических рудах (спутники Cu, Ni, Pb).

Золото, наоборот, встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. Иногда (редко) встречаются золотые самородки массой до десятка килограммов. Продуктом разрушения таких пород является золотиносный песок. Золото, так же как и серебро, может быть примесью в полиметаллических рудах, но содержание в них Au меньше, чем Ag .

3. Получение. Медь используется с древнейших времен и богатые месторождения ее в основном выработаны, поэтому часто приходится извлекать Cu из очень бедных руд. Рентабельной является переработка руды, содержащей 0,2% Cu (обычно содержание Cu в руде составляет $\approx 1\%$). Основными примесями медных руд являются кварц SiO_2 и силикаты, а также соединения железа, главным образом, FeS_2 . Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди.

Применяется несколько вариантов пирометаллургического производства меди. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS . В распространенном методе концентрат руды с добавкой флюса SiO_2 подвергают окислительной плавке в отражательной печи при нагревании факелом горящего газа или при сжигании угольной пыли. При этом происходят следующие процессы: окисление значительной части связанной с железом серы до диоксида серы (который направляют на получение H_2SO_4), переход Fe^{+2} в шлак Fe_2SiO_4 , разложение FeS_2 на FeS и серу (которая окисляется до SO_2). Неокисленными остаются Cu_2S и некоторое количество FeS . В результате в печи образуются два жидких слоя - сверху более легкий шлак, а внизу - расплав, состоящий из FeS и Cu_2S (штейн). Шлак сливают, а жидкий штейн переливают в конвертер, в который добавляют флюс и вдувают воздух. Конвертер для выплавки меди аналогичен используемому для получения стали, только воздух в него подается сбоку (при подаче воздуха снизу медь сильно охлаждается и затвердевает). В конвертере сульфид железа превращается в оксид, который переходит в шлак и образуется расплавленная медь:



Шлак сливают, затем выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию - окислительной плавке в присутствии флюсов. При этом содержащиеся в меди примеси частично переходят в шлак. В результате получают медь, содержащую 99,3-99,6% Cu . Ее очищают электролизом (аноды-пластины из меди, подвергаемой очистке, катоды - тонкие листы чистой меди; электролит - раствор CuSO_4 с добавкой кислоты H_2SO_4 ,

предотвращающей образование у катода основных солей). На катоде выделяется чистая медь (99,95-99,99% Cu), а содержащиеся в исходной меди примеси частично переходят в раствор (металлы, стоящие до Cu в ряду стандартных потенциалов), частично выпадают в виде шлама на дно ванны. Шлам содержит Ag, Au, платиновые металлы, Se, Te, As. Стоимость получаемых из шлама благородных металлов вполне окупает затраты на проведение электролиза.

Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Для этого руду обрабатывают растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием Cu^{2+} (р), в частности, раствором $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ обрабатывают руды, содержащие Cu_2S :

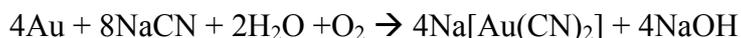


Если руда содержит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разб. H_2SO_4 . Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.

Серебро выделяют из неочищенных металлов меди, свинца и других, в рудах которых всегда содержится примесь Ag. Так, серебро извлекается в процессе электрохимического рафинирования меди, оно переходит в анодный шлам. Для выделения серебра из чернового свинца к нему добавляют жидкий цинк, который образует с серебром (а также с золотом) ряд прочных интерметаллидов Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 , AuZn , Au_3Zn , AuZn_3 . Эти интерметаллиды нерастворимы в жидком Pb, они всплывают на поверхность расплавленного свинца, образуя так называемую «серебристую пленку». Ее снимают со слоя жидкого свинца и затем отгоняют из нее цинк (т. кип. $\text{Zn } 906^\circ \text{C}$), а свинец удаляют в виде оксида, получаемого окислением на воздухе при нагревании. Полученное серебро очищают электролитическим методом. Оставшийся в свинце цинк удаляют окислительной плавкой свинца в присутствии щелочи.

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой. Этот метод отделения основан на большой разности плотностей Au и SiO_2 . Часто промывку совмещают с амальгамным способом выделения золота. Для этого промываемую породу вместе с водой пропускают над медными листами, покрытыми ртутью; частицы золота, не имеющие на поверхности оксидной пленки, мгновенно растворяются в ртути. Из полученной амальгамы (раствор Au в Hg) ртуть удаляют отгонкой.

Широко применяется химический способ извлечения золота из золотоносных пород обработкой их раствором цианида натрия (метод П. Р. Багратиона). Он основан на реакции:



Из полученного раствора Au выделяют с помощью цинка:



Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

4. Свойства. Медь, серебро и золото - мягкие блестящие металлы; медь имеет красноватую окраску, золото - желтую. Эти металлы могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги. Обладают высокой электро- и теплопроводностью. Серебро - наиболее электропроводный из металлов. Некоторые свойства Cu, Ag и Au указаны в табл. 3.13.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cu $3d^{10}4s^1$, Ag $4d^{10}5s^1$, Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов Cu, Ag, Au происходит «провал» s-электрона, приводящий к полному заполнению электронами d-орбиталей. Благодаря наличию одного s-электрона во внешнем слое для этих элементов характерна степень окисления +1.

В образовании химических связей могут принимать участие также электроны с d-оболочки, поэтому медь проявляет устойчивую степень окисления +2, а золото +3.

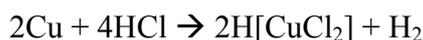
Химическая активность металлов Cu, Ag, Au сравнительно невелика. С кислородом реагирует только медь, благородные металлы Ag и Au не окисляются кислородом даже при нагревании. При комнатной температуре медь практически не взаимодействует со фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. При нагревании Cu и Ag реагируют с серой, образуя сульфиды Cu₂S и Ag₂S. Хлориды CuCl₂, AgCl, AuCl₃ также образуются в результате взаимодействия элементарных веществ при нагревании.

Таблица 3.2.

Некоторые свойства меди, серебра и золота

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г / см ³	Стандартный электродный потенциал φ°, В
Cu	1085	2540	8.49	+0.34 (Cu ²⁺ /Cu)
Ag	961.9	2170	10.50	+0.799 (Ag ⁺ /Ag)
Au	1046	2947	19.32	+1.498 (Au ³⁺ /Au)

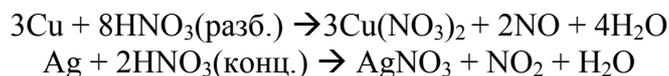
Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с очень конц. HCl, так как в результате комплексообразования потенциал меди значительно сдвигается в область отрицательных значений:



Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:



Медь и серебро легко окисляются азотной кислотой:



Золото реагирует с селеновой кислотой:



В азотной кислоте золото не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой (см. разд. 7.5.1).

Для элементов подгруппы 1Б, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера. Ионы Au⁺ в водных растворах диспропорционируют на Au⁰ и Au⁺³; в водной среде Au⁺ существует только в виде прочных комплексов, например [Au(CN)₂].

Для Cu, Ag, Au весьма характерно комплексообразование, причем связи металл-лиганд в комплексных соединениях этих металлов в значительной степени ковалентны. Доля ковалентной связи велика также в галогенидах этих металлов, поэтому они более легкоплавки и летучи, чем галогениды элементов подгруппы 1А.

Медь и серебро обладают высокой каталитической активностью, в частности, высокодисперсное серебро - эффективный катализатор окисления многих органических веществ.

5. Соединения. Соединения элементов подгруппы IB значительно различаются (различия большие, чем в предшествующих побочных подгруппах), поэтому рассмотрим их отдельно для каждого элемента.

С водородом медь непосредственно не взаимодействует. Легко разлагающийся гидрид меди (I) получают, действуя алюмогидридом лития на CuI в эфирном растворе:

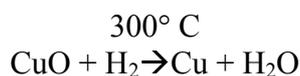


Менее чистый (содержащий воду) гидрид меди CuH получают при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 в водном растворе. Гидрид меди - красно-бурый порошок, легко окисляющийся на воздухе.

С кислородом медь образует два оксида - черный CuO и красный Cu_2O . Оксид меди (II) CuO получается при нагревании меди до $400\text{-}500^\circ\text{C}$ в присутствии кислорода, выше 1100°C CuO разлагается на Cu_2O и O_2 , поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется Cu_2O . Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди:



Оксид меди (II) легко восстанавливается водородом:



Оксид меди (I) Cu_2O готовят, добавляя к раствору CuSO_4 щелочь и восстановитель - глюкозу, гидразин или гидроксилламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного Cu_2O , который довольно быстро превращается в красный Cu_2O , состоящий из более крупных частиц.

Оба оксида меди Cu_2O и CuO не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей Cu^+ и Cu^{2+} . Легко растворяются в водном растворе NH_3 с образованием комплексных соединений:



Вторая реакция используется для очистки газов от примеси кислорода: газ подают в сосуд с медными стружками, залитыми раствором NH_3 , кислород окисляет медь, образовавшийся CuO сразу растворяется и поверхность меди остается чистой, способной далее реагировать с O_2 .

При сплавлении CuO со щелочами образуются темно-синие кугфаты (II) M_2^+CuO_2 . При действии щелочей на растворы солей Cu осаждается синий гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Это слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами - оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов (III) $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ и в разбавленных кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Гидроксид меди (II) легко разлагается при нагревании на CuO и H_2O . Этот процесс происходит и при кипячении раствора с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Медь образует два хлорида - белый, мало растворимый в воде CuCl и темно-коричневый (в растворе голубой), хорошо растворимый в воде CuCl_2 .

Для получения хлорида меди (I) нагревают смесь CuCl_2 , конц. HCl и порошкообразной меди:



Малоустойчивый комплекс $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ при сильном разбавлении водой раствора диссоциирует на HCl и CuCl , последний выпадает в осадок. С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлорокупраты (I), например $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ с аммиаком - бесцветные аммиакаты, в частности $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$.

При добавлении к раствору CuSO_4 иодида калия выделяются иод и белый осадок иодида меди(I):

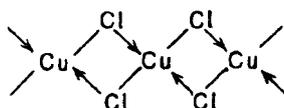


Эта реакция обусловлена неустойчивостью CuI , который сразу разлагается. Нестоек также цианид меди(II) $\text{Cu}(\text{CN})_2$, поэтому при действии цианидов на растворы солей Cu^{+2} образуется CuCN (осадок) и дициан C_2N_2 . Осадок CuI растворяется при действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Не все соли Cu^+ устойчивы в водном растворе. Так, получаемый действием 100%-ной H_2SO_4 на Cu_2O бесцветный сульфат меди(I) Cu_2SO_4 при внесении в воду сразу диспропорционирует на Cu^0 и CuSO_4 . Такая реакция не происходит с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ - комплексобразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Хлорид меди (II) получают действием HCl на CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода (обезвоживание на воздухе дает продукт, загрязненный в результате гидролиза основными солями). С хлоридами щелочных металлов CuCl_2 образует хлорокупраты (II), например $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$. По структуре CuCl_2 - неорганический полимер, в его паре находятся цепные молекулы



В кристаллической решетке эти цепи расположены друг над другом так, что каждый атом Cu окружает 6 атомов Cl , образующих искаженный октаэдр.

Известно много других солей Cu^{+2} . На практике часто применяется синий $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион Cu^{2+} окружен 4 молекулами H_2O , центры которых образуют квадрат, одна молекула H_2O является мостиковой и она связана водородными связями с ионом SO_4^{2-} и одной из молекул H_2O , находящихся около иона Cu^{2+} . При нагревании медный купорос обезвоживается. Безводный сульфат CuSO_4 бесцветен.

Нитрат меди (II) образует кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:



Безводный нитрат меди (II) (сине-зеленая окраска) получают взаимодействием меди с жидким N_2O_4 (см. разд. 6.6).

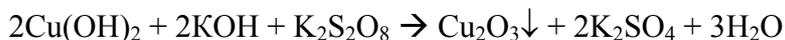
При действии на растворы, содержащие Cu^{2+} , карбонатов щелочных металлов образуется основной карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):



Ионы S^{2-} дают с Cu^{2+} черный осадок сульфида меди (II) CuS . Черный сульфид меди (I) Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании. Это нестехиометрическое соединение, приведенная формула приблизительно отражает его состав.

Известно много комплексов, содержащих Cu^{2+} . Так, при действии избытка водного аммиака на растворы, содержащие ионы Cu^{2+} образуются комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Сульфат тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему CuSO_4 и NH_3 , этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

Известно несколько соединений меди (III), в частности, оксид Cu_2O_3 (красная окраска):



Cu_2O_3 - очень сильный окислитель.

Достижения последних лет - открытие в 1986-87 гг. керамических высокотемпературных сверхпроводников, содержащих медь в степени окисления больше +2. Эти вещества сравнительно просто получают спеканием соответствующих оксидов. Одно из наиболее употребимых соединений этого типа приближенной формулы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ переходит в сверхпроводящее состояние при $\approx 90\text{K}$, имеет решетку типа перовскита (см. рис. 3.78), в которую включены слои атомов меди. Аналогичную структуру имеют и другие подобные сверхпроводники (содержат вместо Cu таллий или висмут). Пока нет теории, показывающей связь свойств этих веществ с их химической природой.

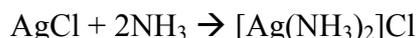
Для серебра наиболее распространены соединения Ag^+ . При действии щелочей на растворы, содержащие ионы Ag^+ , выпадает оксид Ag_2O (бурый осадок):



Образование этого оксида обусловлено тем, что гидроксид серебра AgOH существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается. Оксид Ag_2O немного растворим в воде (0,01 г в 1 л H_2O при 20°C); раствор имеет щелочную реакцию, так как AgOH - сильное основание. Поэтому соли Ag^+ не подвергаются гидролизу. Оксид серебра (I) разлагается при 300°C на Ag и O_2 .

Наиболее широко применяемым соединением серебра является нитрат AgNO_3 , получаемый растворением металлического серебра в конц. HNO_3 .

Растворимость галогенидов $\text{Ag}\Gamma$ уменьшается при переходе от AgF к AgI . Фторид серебра AgF (белый) хорошо растворим в воде, а AgCl (белый), AgBr (желтоватый), AgI (желтый) выпадают в осадок при взаимодействии с водным раствором Ag^+ с F^- . Хлорид серебра растворяется в водном аммиаке с образованием амминкомплекса:



Аналогичная реакция происходит с AgBr , но не идет с AgI , так как эта соль очень мало растворима ($\text{PP} = 8,5 \cdot 10^{-17}$). Все галогениды серебра растворяются в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Одно из наиболее прочных соединений серебра - сульфид Ag_2S (черный). Он образуется при взаимодействии $\text{Ag}^+(\text{p})$ и $\text{S}^{2-}(\text{p})$, а также при действии на серебро H_2S и других сернистых соединений (в присутствии кислорода). Этим процессом объясняется постепенное почернение изделий из серебра.

Своеобразными свойствами обладает перхлорат серебра AgClO_4 . Эта соль хорошо растворима в воде и в органических жидкостях, причем в отличие от большинства солей растворяется также в неполярных растворителях» в частности, в бензоле.

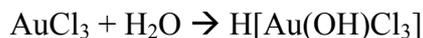
Соединения серебра легко восстанавливаются до Ag^0 . В определенных условиях серебро выделяется в виде блестящего осадка, прочно закрепляющегося на поверхности реакционного сосуда. На этом основано серебрение стекла. В качестве восстановителей используют различные органические соединения, в частности, формальдегид:



При внесении гранул цинка в залитый водой осадок AgCl происходит вытеснение серебра из очень разбавленного раствора (вследствие малой растворимости AgCl). В этих условиях образуется высокодисперсный осадок Ag , называемый «молекулярным» серебром.

Известно довольно много соединений Ag^{+2} , но они не получили пока значительного применения. Фторид AgF_2 получается при действии фтора на "молекулярное" серебро. Оксид AgO получают окислением серебра с помощью O_3 или действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на Ag_2O в щелочной среде при 90°C . Известен ряд комплексов Ag^{+2} .

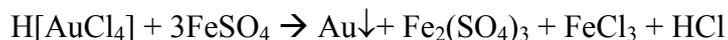
Из соединений золота наиболее используются тетрахлоуроаурат (III) водорода, или тетрахлорозолотая кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (желтые игольчатые кристаллы), получаемая растворением золота в царской водке, и хлорид золота AuCl_3 (красные игольчатые кристаллы), образующийся при действии хлора на золото. При растворении AuCl_3 в воде образуется гидроксо-три-хлороаурат(III) водорода:



При действии щелочей на растворы AuCl_3 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ осаждается бурый гидроксид золота (III) $\text{Au}(\text{OH})_3$. При его высушивании образуется метагидроксид $\text{AuO}(\text{OH})$, а при осторожном нагревании до $140\text{--}150^\circ\text{C}$ получается оксид Au_2O_3 , который при нагревании выше 160°C разлагается на Au и O_2 . Гидроксид золота (III) - амфотерное соединение, при его взаимодействии со щелочами образуются гидроксоаураты(III), например желтый $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ зеленый $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ мало растворим в воде. Известно много комплексов Au^{+3} .

Получен ряд соединений Au^+ . Так, AuCl образуется при нагревании AuCl_3 до 185°C , а AuI получается аналогично CuI при диспропорционировании иодида золота AuI_3 , образующегося при взаимодействии Au^{3+} и I^- в водном растворе.

Соединения золота являются окислителями и восстанавливаются легче, чем соединения серебра. Например, в водном растворе быстро происходит реакция с сульфатом железа:



Эту реакцию используют в химическом анализе для отделения золота от других элементов. Соединения Cu , Ag , Au ядовиты, особенно соединения меди.

6. Применение. Около 50% добываемой меди идет на изготовление проводов (другой материал для проводов-алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и плохо поддается пайке). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее широко применяются латуни (сплавы, содержащие кроме меди 20-50% Zn , а также другие металлы), бронзы [сплавы меди с оловом (10—20%), бериллием, алюминием и другими металлами] и медноникелевые сплавы.

Медный купорос применяют как протраву при побелке. Ряд соединений меди используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Главным потребителем серебра являются электротехника и радиоэлектроника (серебряные контакты, серебрение деталей, припой). Значительные количества серебра идут на изготовление фотобумаги и фотопленки, эмульсионный слой которых обычно содержит бромид серебра.

При воздействии света происходит разложение AgBr на металлическое серебро и атомный бром. Бром реагирует с желатиной эмульсионного слоя, а серебро в виде мельчайших частиц остается на поверхности неразложившегося AgBr. При проявлении изображения пленку или бумагу обрабатывают растворами, содержащими восстановители (гидрохинон и др.), под действием которых AgBr восстанавливается до Ag, причем катализатором этого процесса служат частицы серебра, выделившиеся на ранее освещенных участках фотоматериала. Оставшийся после получения изображения невосстановленный AgBr удаляют с помощью раствора Na₂S₂O₃ (фиксаж):



Образующийся комплекс переходит в раствор. Целесообразно регенерировать - серебро из отработанного фиксажа. Для этого в фиксаж вводят цинк, который вытесняет Ag. В реактивной авиации и космической технике применяют серебряно-цинковые аккумуляторы. Они значительно превосходят свинцовые и железо-никелевые аккумуляторы по энергоемкости и развиваемой мощности (в расчете на единицу массы), но допускают гораздо меньше циклов заряд - разряд.

Серебро используется для изготовления зеркал оптических приборов. В настоящее время серебряные покрытия все больше заменяют алюминиевыми (вакуумное распыление Al) или никелевыми (химическое никелирование, см. разд. 7.5.2).

Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в органических синтезах.

Значительное количество серебра идет на изготовление предметов домашнего обихода и украшений.

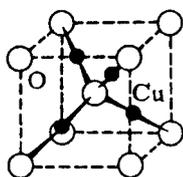
Золото является эквивалентом денег и большая часть его сосредоточена в хранилищах банков. Это ограничивает его использование. Главными техническими потребителями золота являются радиоэлектроника и производство ЭВМ (детали радиоламп, токоподводы в счетно-решающих элементах ЭВМ и др.). Значительное количество золота идет на изготовление зубных протезов, украшений и золочение.

Дополнение

W = 0

Элементные вещества. Cu - реш. гранецентрированная кубическая (кубическая плотнейшая упаковка, см. разд. 3.2), d(Cu-Cu) = 256 пм; Ag - реш. Cu, d(Ag-Ag) = 288 пм; Au - реш. Cu, d(Au-Au) = 288 пм.

CuH (κ) - красно-коричневый, реш. вюртцита, разл. при 20 ° C.



· Элементарная ячейка Cu₂O

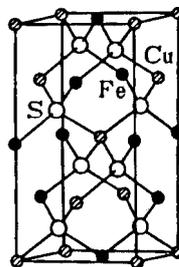


Рис. 3.113. Элементарная ячейка Cu₂O
Рис. 3.114. Кристаллическая решетка CuFeS₂

W = +1

Оксиды. Cu_2O - реш. см. рис. 3.113, $d(\text{Cu-O}) = 184$ пм, т. пл. 1236°C , разл. при 1800C , $\text{ПР} = 10^{-15}$; $\text{Au}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - темно-фиолетовый.

Купраты (I). $\text{MCuO}(\text{к})$ ($\text{M} = \text{Li-Cs}$), образуются при сплавлении Cu_2O с M_2O , в реш. квадратные анионы $[\text{Cu}_4\text{O}_4]^{4-}$, $d(\text{Cu-O}) = 209$ пм. Аргентаты. В реш. квадратные анионы $[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{4-}$; $\text{KAgO}(\text{к})$ - бесцветный; $\text{CsAgO}(\text{к})$ - желтый. Аураты (I). $\text{CsAuO}(\text{к})$ - желтый, в реш. анионы $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$.

Галогениды. CuCl - т. пл. 430°C , т. кип. 1359°C , $\text{ПР} = 10^{-7}$, $d(\text{Cu-Cl}) = 234$ пм; CuBr - т. пл. 504°C , т. кип. 1345°C , $\text{ПР} = 10^{-9}$, $d(\text{Cu-Br}) = 246$ пм; CuI - т. пл. 605°C , т. кип. 1336°C ; $\text{ПР} = 10^{-12}$, $d(\text{Cu-I}) = 262$ пм; CuI имеют реш. сфалерита.

AgF - т. пл. 435°C , $d(\text{Ag-F}) = 246$ пм; $\text{AgF} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{к})$, $n = 1, 2, 4$; AgCl - бесцветный, расплав оранжевый, $d(\text{Ag-Cl}) = 277$ пм, т. пл. 457°C , т. кип. 1554°C , $\text{ПР} = 10^{-10}$, расплавленный AgCl при затвердевании образует полупрозрачную массу - «роговое серебро», с помощью которого можно соединять различные детали, например «припаивать» кварцевые «окошки» к стеклянной вакуумной аппаратуре; AgBr - т. пл. 434°C , т. кип. 700°C (с разл.), $d(\text{Ag-Br}) = 288$ пм; AgI - т. пл. 560°C (с разл.), $d(\text{Ag-I}) = 280$ пм; AgF , AgCl , AgBr имеют реш. NaCl , AgI - реш. сфалерита, менее устойчива форма AgI с реш. вюртцита, при 137°C AgI переходит в форму с кубической структурой и статистическим расположением ионов Ag , эта форма обладает высокой ионной проводимостью.

$\text{AuCl}(\text{к})$ - светло-желтый; $\text{AuBr}(\text{к})$ - желтый; $\text{AuI}(\text{к})$ - светло-желтый; в реш. AuI находятся цепи $\cdots\text{-I-Au-I-Au}\cdots$, $\angle\text{AuClAu} = 94^\circ$, $\angle\text{AuIAu} = 72^\circ$, $d(\text{Au-Au}) = 308$ пм.

Халькогениды. Cu_{2-x}S - черный, $\text{ПР} = 10^{-50}$, полупроводник; Ag_2S - т. пл. 827°C , $\text{ПР} = 10^{-50}$; Au_2S - коричневый порошок, при 240°C разл. на Au и S ; $\text{Cu}^+\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$ (рис. 3.114) (халькопирит); Ag_2Se - черный, т. пл. 880°C ; Ag_2Te - темно-синий, т. пл. 959°C .

Цианиды. CuCN - т. пл. 473°C , $\text{ПР} = 10^{-20}$, AgCN - бесцветный, $\text{ПР} = 10^{-14}$, в реш. имеются линейные цепи $\cdots\text{-Ag-CN}\cdots$, $d(\text{Ag-C}) = 198$ пм, $d(\text{C-N}) = 115$ пм; $\text{AuCN}(\text{к})$ - желтый, реш. аналогична AgCN .

Нитриды. $\text{Cu}_3\text{N}(\text{к})$ - зеленый, разл. при 300°C ; Ag_3N - серый, взрывчат.

Ацетилениды. $\text{Cu}_2\text{C}_2(\text{к})$ - красно-коричневый; $\text{Ag}_2\text{C}_2(\text{к})$ - взрывчат.

Другие соли меди (I). $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{к})$ - серый; $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - мало раств. в H_2O ; $\text{CuCH}_3\text{COO}(\text{к})$ - реш. содержит плоские цепи из 8-членных циклов (рис. 3.115), мало раств. в H_2O ; $\text{CuSCN}(\text{к})$ - мало раств. в H_2O .

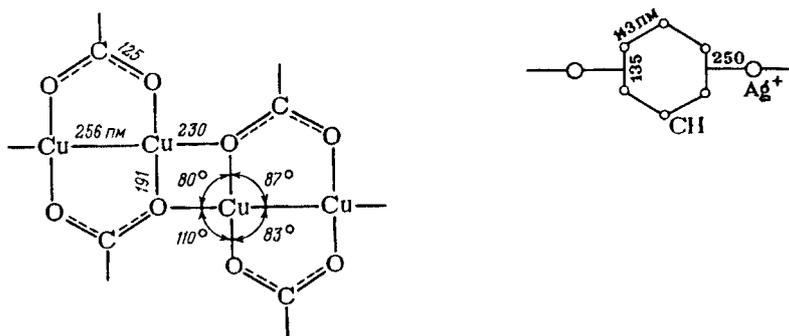


Рис. 3.116. Фрагмент структуры аддукта $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Рис. 3.115. Слой кристаллической решетки CuCH_3COO

Другие соли серебра (I). Хорошо растворимые в воде: $\text{AgClO}_4(\text{к})$ разл. при 486°С , образует аддукты с многими органическими растворителями, в реш. $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ находятся цепи из ионов Ag^+ и молекул C_6H_6 (рис. 3.116); $\text{AgNO}_3(\text{к})$ -т. пл. 212°С , разл. при 444°С . Мало растворимые в воде: $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{к})$ - т. пл. 660°С , AgNO_2 разл. при 140°С , AgCH_3COO . Практически нерастворимые: Ag_2CrO_4 - красно-коричневый; $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - темно-красный; AgPO_3 - т. пл. 482°С ; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -т. пл. 585°С ; Ag_3PO_4 - желтый, т. пл. 849°С , ПР = 10^{-19} , Ag_3AsO_4 - коричневый; Ag_3AsO_3 - желтый, Ag_2CO_3 - светло-желтый, ПР = 10^{-19} ; AgSCN - ПР = 10^{-12} ; азид AgN_3 - розовый, взрывчат.

Комплексы и их константы нестойкости $K_{\text{н}}$. $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2](\text{к})$, 10^{-24} ; $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$, 10^{-11} ; $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, 10^{-14} ; $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$, 10^{-3} ; $\text{H}[\text{AgCl}_2]$, 10^{-6} ; $\text{M}^+[\text{AgCl}_2]$; $\text{M}^+[\text{AgBr}_2]$, $8 \cdot 10^{-7}$; $\text{K}^+[\text{AgI}_2]$, 10^{-12} ; $\text{M}^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 10^{-21} ; $\text{M}^+[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$ 10^{-8} ; $\text{M}_3(\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ba}/2$)(к) - анион содержит линейный фрагмент $[\text{S}-\text{Au}-\text{S}]$, $d(\text{Au}-\text{S}) = 227 \text{ пм}$.

$W = +2$

Оксиды и гидроксиды. CuO - т. пл. 1335°С (под давлением); $\text{AgO}(\text{к})$ - черный, имеет строение $\text{Ag}^+\text{Ag}^{3+}\text{O}_2$, разл. при 100°С , полупроводник; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - ПР = $1 \cdot 10^{-20}$.

Купраты (II). $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4](\text{к})$, $\text{M}_2^{+2}[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) - голубые, анион - вытянутый окт., $d(\text{Cu}-\text{O}) = 195 \text{ пм}$ (экваториальное) и 280 пм (аксиальное), разл. при 200°С , превращаясь в M_2^+CuO_2 .

Галогениды. CuF_2 - бесцветный, т. пл. 950°С ; $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - голубой; CuCl_2 - т. пл. 630°С ; $\text{CuBr}_2(\text{к})$ - черный; $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - зеленый; AgF_2 - темно-коричневый, реш. рутила, т. пл. 690°С , сильный окислитель и фторирующий агент, при действии H_2O образуются Ag_2O , O_3 и HF .

Другие соли меди (II). $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{к})$ - желто-зеленый, разл. при 130°С , возг. в вакууме; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ -синий; $\text{CuSO}_4(\text{к})$ - разл. при 650°С ; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ (соли Туттона) - синие, реш. содержит ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющие форму искаженного окт.; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{к})$ - возг. в вакууме при 200°С , в реш. находятся цепи искаженных окт. $[\text{CuO}_6]$ группа NO_3 тридентатна, в газовой фазе находятся плоские молекулы (рис. 3.117а); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - т.пл. 26°С ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - т. пл. 115°С ; $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - синий, не раств. в H_2O ; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{к})$ - зеленый; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2(\text{к})$ -темно-зеленый, кластер (рис. 3.117б), $d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 264 \text{ пм}$; $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - голубой, не раств. в H_2O ; $\text{CuS}(\text{к})$ -разл. при 220°С на Cu_2S и S , ПР = 10^{-38} .

$\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2(\text{к})$ - бесцветный, хорошо раств. в H_2O .

Комплексы. $\text{K}[\text{CuF}_3](\text{к})$ - бесцветный; $\text{K}_2[\text{CuF}_4](\text{к})$; $(\text{NH}_4)_2[\text{CuF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - голубой, $\text{H}[\text{CuCl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - красный; $\text{M}[\text{CuCl}_3](\text{к})$ - красные; $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4](\text{к})$ - желто-коричневый; $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ (к) - оранжевый; $\text{M}_2[\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$); $\text{H}[\text{CuBr}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - черный; $\text{M}^+[\text{CuBr}_3](\text{к})$ - черные, $\text{M}_2^+[\text{CuBr}_4](\text{к})$ - красные; $[\text{AgPy}_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NO}_3, \text{S}_2\text{O}_8/2$)(к) - оранжевые, в катионе содержится квадратная группа $[\text{AgN}_4]^{2+}$, очень сильные окислители.

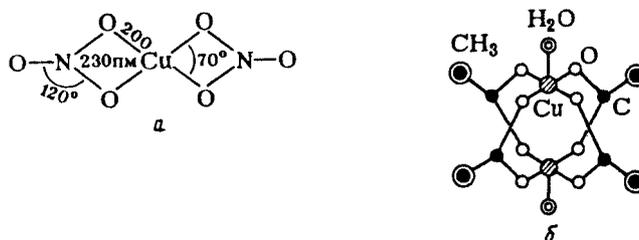


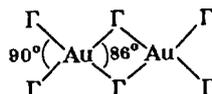
Рис. 3.117. Структура молекул $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (а) и $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ (б)

W = +3

Оксиды. $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{к})$ -темно-красный, при 400°C разл. на CuO и O_2 ; Au_2O_3 - коричнево-порошок; $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - желто-коричневый, $\text{PP} = 10^{-46}$, $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{a2} = 10^{-14}$, $K_{a3} = 10^{-16}$.

Купраты (III). MCuO_2 (M = Na-Cs)(к) - черные или синие, анион - ленты из квадратов, $d(\text{Cu-O}) = 184\text{пм}$, мало раств. в H_2O ; $\text{Ba}(\text{CuO}_2)_2$ (к)-красный, не раств. в H_2O .

Галогениды. $\text{AuF}_3(\text{к})$ - оранжевый, разл. при 500°C ; AuCl_3 - красный, т. пл. 288°C (под давлением), разл. при 150°C , хорошо раств. в H_2O , раствор зеленый; AuBr_3 - коричнево-порошок, разл. при 100°C ; $\text{AuO}_3(\text{к})$ - темно-зеленый, разл. при 20°C , мало раств. в H_2O . В рещ. и газовой фазе находятся плоские димеры $\text{Au}_2\Gamma_6$ ($\Gamma = \text{Cl-I}$):



$\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3(\text{к})$ - желтый; $\text{AuOCl}(\text{к})$ - красный, мало раств. в H_2O ; $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ -бесцветный, мало раств. в H_2O ; $\text{Au}_2\text{S}_3(\text{к})$ - черный, сильно гидролизует, при 200°C разл. на Au и S ; $\text{NaAuS}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный.

Комплексы. $\text{K}_3[\text{CuF}_6](\text{к})$ - светло-зеленый, окисляет H_2O . $\text{M}[\text{AgF}_4](\text{к})$ (M = K-Cs) - желтые, анион квадратный; $\text{K}_5\text{H}_2[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - коричнево-порошок; $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - светло-желтый; $\text{Li}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{к})$; $\text{M}^+[\text{AuCl}_4]$ - желтые; $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ - мало раств. в H_2O ; $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{к})$ - бесцветный; $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4](\text{к})$ - оранжевый; $\text{K}[\text{AuI}_4](\text{к})$ - черный.

W = +4

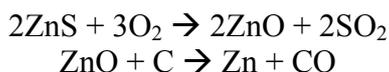
$\text{Cs}_2[\text{CuF}_6](\text{к})$ - оранжевый, рещ. $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, бурно окисляет H_2O .

8.9. ПОДГРУППА ПБ (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для цинка и кадмия характерна степень окисления +2 ($\text{ZnCl}_2, \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{ZnS}, \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}, \text{CdS}$); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1 [$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$] и +2 [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{HgCl}_2, \text{HgO}, \text{HgS}$].

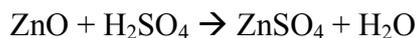
2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет $\text{Zn } 8,0 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Cd } 8 \cdot 10^{-6} \%$, $\text{Hg } 5 \cdot 10^{-6} \%$. Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Основные минералы этих металлов: сфалерит (цинковая обманка) ZnS , гринокит CdS , киноварь HgS . Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди. Ртуть является редким элементом, однако ее соединения сконцентрированы в некоторых месторождениях в сравнительно больших количествах.

3. Получение. Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:



Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления. Небольшая часть пара проходит далее в расширенную часть канала, где при охлаждении пар превращается в мельчайший порошок цинка - цинковую пыль.

Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Руду, содержащую ZnS, обжигают и затем обрабатывают разбавленной H₂SO₄:



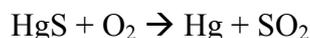
Полученный раствор ZnSO₄ подвергают электролизу. Аноды изготавливают из свинца, при электролизе они не разрушаются; катоды - алюминиевые; выделяющийся на них слой металлического цинка сравнительно легко снимается.

Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

Кадмий, сопутствующий цинку, обычно извлекают из образующихся при гидрометаллургическом производстве цинка растворов ZnSO₄, содержащих примеси CdSO₄ и CuSO₄. К раствору добавляют цинковую пыль, цинк вытесняет Cd и Cu и образует так называемый меднокадмиевый кек. Его обрабатывают серной кислотой и из раствора CdSO₄ выделяют кадмий электролизом (аналогично получению цинка) или действием цинка.

Металлический кадмий очищают от примеси цинка переплавкой под слоем расплавленной щелочи, которая с цинком образует цинкат. Кадмий высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией.

Ртуть получают обжигом киновари:



При этом образуется металлическая ртуть, а не HgO, так как это соединение при нагревании разлагается. От большинства примесей ртуть очищают промывкой 20%-ным раствором HNO₃, примеси металлов (кроме Ag и Au) переходят в раствор. Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией или электролизом.

4. Свойства. Цинк, кадмий, ртуть - серебристо-белые с едва заметным голубоватым оттенком мягкие металлы. Ртуть - наиболее легкоплавкий и летучий металл. Некоторые свойства Zn, Cd и Hg указаны в табл. 3.14.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Zn 3d¹⁰4s², Cd 4d¹⁰5s², Hg 4f¹⁴5d¹⁰6s². Благодаря более высокому заряду ядра атомов элементов подгруппы ПБ, чем у атомов Cu, Ag и Au в предшествующих периодах, связь d-электронов у Zn, Cd, Hg с ядром прочнее, и эти элементы не проявляют степени окисления выше +2 (т. е. в образовании связей участвуют только два внешних s-электрона).

Таблица 3.2.

Некоторые свойства цинка, кадмия, ртути

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г / см ³	Стандартный электродный потенциал φ°, В
Zn	419.5	906	7.13	-0.763 (Zn ²⁺ /Zn)
Cd	321	767	8.65	-0.403 (Cd ²⁺ /Cd)
Hg	-38.86	356.66	13.55	+0.852 (Hg ²⁺ /Hg)

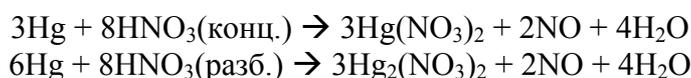
Ртуть растворяет многие металлы, образующиеся твердые или жидкие сплавы называют амальгами. При взаимодействии многих металлов с ртутью получают интерметаллиды, например золото дает Hg₃Au₂, HgAu₃, натрий образует с ртутью семь соединений, калий - пять, наиболее стойкое - KHg₂. При действии амальгамы натрия на концентрированные растворы солей аммония образуется амальгама аммония, содержащая растворенный в ртути аммоний NH₄⁰. Эта амальгама может сохраняться некоторое время только при низких температурах, при комнатной температуре она быстро разлагается.

Цинк и кадмий устойчивы на воздухе благодаря покрывающей их оксидной пленке (пленка на поверхности Zn содержит также основной карбонат). Ртуть при комнатной температуре не взаимодействует с кислородом, при нагревании до $\approx 300^\circ \text{C}$ образует оксид HgO, который при более сильном нагревании разлагается на Hg и O₂.

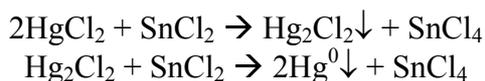
Цинк и кадмий и их соединения по свойствам сходны. В соответствии с ростом радиуса иона гидроксид Cd(OH)₂ - более сильное основание, чем Zn(OH)₂.

Ртуть сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg₂²⁺ стойкий в водном растворе. Только для ртути известны амидные соединения, содержащие связь Hg-N, устойчивые в водной среде (другие металлы образуют подобные соединения лишь в неводных растворах). Ртуть образует два ряда соединений - соединения ртути (II), содержащие ион Hg²⁺ и соединения ртути (I), имеющие ион Hg₂²⁺. Последние получают при действии металлической ртути на соединения Hg²⁺.

Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот; ртуть растворяется только в кислотах-окислителях, причем если кислота в избытке, то образуются соли Hg²⁺, при недостатке - соли Hg₂²⁺:



Соединения ртути легко восстанавливаются. При восстановлении Hg²⁺ сначала образуется Hg₂²⁺, а затем Hg⁰:



Некоторые соединения Hg₂²⁺ неустойчивы и при образовании сразу превращаются в смесь соединений Hg⁺² и высокодисперсной металлической ртути, например:



Гидроксид ртути (I) неустойчив и разлагается на HgO и воду. Оксид ртути (II) HgO - неамфотерный основной оксид, однако его основные свойства выражены слабо, поэтому многие соли ртути подвергаются гидролизу с образованием оксолей:

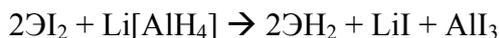


В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. Так, галогениды HgCl₂, Hg₂Cl₂ легко возгоняются. В отличие от большинства других солей металлов HgCl₂ является слабым электролитом, водные растворы этого соединения плохо проводят ток, его гидролиз незначителен. Слабыми электролитами являются и многие другие соли Hg²⁺ а Hg(CN)₂ - неэлектролит.

Атомы Zn, Cd, Hg имеют завершённую d-оболочку (d¹⁰), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, так как увеличение энергии электронов, занимающих высокие d-орбитали, компенсирует уменьшение энергии электронов на низких sf-орбиталях. Поэтому ионы Э²⁺ бесцветны. Для комплексов Zn, Cd, Hg характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов (хотя известны комплексы и с другими к. ч.; у кадмия часто к. ч. = 6). Образование комплексов для Zn, Cd, Hg несколько менее характерно, чем для Cu, Ag, Au.

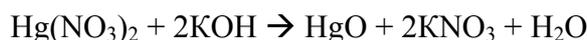
Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара ртути при комнатной температуре составляет $\approx 0,1$ Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, менее ядовиты соединения цинка.

5. Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют. Гидриды ЭН₂ получают по реакции иодидов этих металлов с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира:



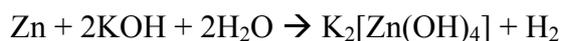
Гидриды ZnH₂, CdH₂ и HgH₂ - твердые малоустойчивые вещества, температуры их разложения равны соответственно 90, -20 и -125° С. .

Оксиды ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании (цинковая пыль горит ярким зеленовато-голубым пламенем), а также при прокаливании гидроксидов Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей Hg⁺² выделяется высоко-дисперсный желтый осадок HgO:

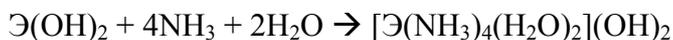


В аналогичных реакциях, с солями цинка и кадмия получают белые гидроксиды Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂. Оксид HgO немного растворим в воде (0,05% при 20 °С).

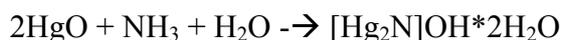
Zn(OH)₂ - типичное амфотерное соединение; при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например Na₂[Zn(OH)₄], Ba₂[Zn(OH)₆], при сплавлении со щелочами - цинкаты M₂ZnO₂. Вследствие того, что цинк стоит в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом и его гидроксид амфотерен, он вытесняет водород из растворов щелочей:



Амфотерные свойства гидроксида кадмия Cd(OH)₂ выражены очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. В водном аммиаке Zn(OH)₂ и Cd(OH)₂ растворяются с образованием аминокомплексов:

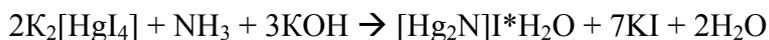


Иначе реагирует с аммиаком HgO, в этом случае образуется желтое малорастворимое соединение, называемое основанием Миллона:



Это соединение содержит ион [Hg₂N]⁺, который можно рассматривать как ион NH₄⁺, в котором четыре атома Н заменены двумя атомами Hg. Молекулы воды расположены в пустотах кристаллической решетки [Hg₂N]OH. Основание Миллона реагирует с кислотами, причем однозарядные анионы кислоты обычно занимают место иона OH⁻ и одной молекулы H₂O. Образующиеся соли имеют строение [Hg₂N]X*H₂O (X = NO₃⁻, ClO₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ и др.). Соли основания Миллона получают также при действии NH₃ на растворы Hg(NO₃)₂, Hg(ClO₄)₂ и других хорошо диссоциирующих солей Hg⁺².

Образование бурого осадка иодида основания Миллона является очень чувствительной реакцией обнаружения NH₃, для этого обычно используют реактив Несслера - щелочной раствор комплексной соли K₂[HgI₄]:



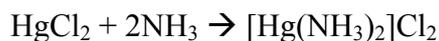
Галогениды ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 получают прямым синтезом, а также - с помощью других реакций, например при взаимодействии ЭО с НГ. Галогениды цинка (кроме ZnF_2) очень хорошо растворимы в воде (при $20^\circ C$ в 100 г H_2O растворяется 204 г $ZnCl_2$ и 478 г $ZnBr_2$). Хлорид ртути (II), или сулема, $HgCl_2$ хорошо растворим в H_2O , из раствора выделяется без кристаллизационной воды; хлорид ртути (I), или каломель, Hg_2Cl_2 практически нерастворим. Сулема и каломель легко возгоняются (на этом основана их очистка). В виде ярко-красного осадка HgI_2 выделяется при введении KI в раствор соли Hg^{+2} , при действии избытка KI образуется растворимый комплекс $K_2[HgI_4]$ (желтая окраска). Аналогичные комплексы образуют с Hg^{+2} ионы CN^- и SCN^- . Галогениды ртути растворимы в органических растворителях, даже неполярных (C_6H_6 и др.).

Существующие в газовой фазе молекулы ЭГ₂ линейны вследствие sp-гибридизации валентных орбиталей атомов Zn, Cd, Hg.

Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов ($ZnCl_2$ при $t > 28^\circ C$). Расплавленный $ZnCl_2$ легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе $ZnCl_2$ образуется малорастворимый гидрохлорид $Zn(OH)Cl$:



При действии раствора NH_3 на ZnF_2 и CdF_2 образуются аммиакаты $[Э(NH_3)_4]Г_2$. Иначе протекает реакция с $HgCl_2$; при наличии в растворе значительной концентрации NH_4Cl осаждается соединение, называемое «плавким белым преципитатом» (плавится с разложением при нагревании): NH_4Cl



В отсутствие NH_4Cl образуется амидное соединение - «неплавкий белый преципитат»:



Сульфиды ZnS , CdS , HgS получают прямым синтезом или действием H_2S на растворы солей. Из них ZnS - белый, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS , при высокотемпературном синтезе - красная. Кристаллическая структура двух форм ZnS - вюртцита и сфалерита - рассмотрена в разд. 3.2.

Сульфид ZnS растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и H_2S . На CdS разбавленные кислоты не действуют, он растворяется только в концентрированных кислотах. На HgS практически не действуют и концентрированные кислоты, не являющиеся окислителями. Это весьма устойчивое соединение растворяется при действии сильных окислителей, например при кипячении с царской водкой:



С сульфидами щелочных металлов HgS образует желтые растворимые комплексы $M_2[HgS_2]$. Своеобразная реакция происходит при нагревании тиоцианата ртути (белое нерастворимое вещество), при этом образуются нитрид углерода и сероуглерод:



При поджигании спрессованного осадка $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ образующийся сероуглерод CS_2 горит и выделяющаяся при этом теплота вызывает разложение следующих порций соли. Черный HgS и желтый C_3N_4 выделяются в виде очень объемистой рыхлой массы причудливой формы. Данный опыт носит название «фараоновы змеи».

Известно много других солей металлов подгруппы ПБ. Образующиеся при растворении металлических Zn и Cd в H_2SO_4 сульфаты $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ часто применяют для получения других соединений этих металлов.

Для введения в реакции ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+} обычно используют хорошо растворимые нитраты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. Цинком покрывают изделия из железа с целью защиты от коррозии (цинкование). Цинк - обычный материал для анодов в химических источниках тока.

Сульфид цинка применяют в качестве люминофора, это соединение используют также как пигмент в лаках и красках.

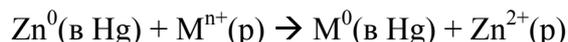
Широко используют кадмий-никелевые аккумуляторы. Кадмий входит в состав некоторых сплавов, в частности подшипниковых. Небольшая добавка Cd к меди увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов обеспечивают защиту от коррозии. Сульфид CdS и селенид CdSe (ярко-красный) - пигментны в лаках и красках. Кроме того, эти соединения и теллурид кадмия используют в полупроводниковых приборах.

Благодаря уникальным свойствам ртути она является незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях.

Ртуть используется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом).

Широко внедряются методы амальгамной металлургии - выделение и очистка металлов, а также получение сплавов с помощью амальгам. Этими методами получают Cd , Tl , Ga , In , PЗЭ , Pb , Zn , Sb и другие металлы. Разработано много вариантов амальгамных методов, отметим лишь некоторые.

Процесс извлечения металлов (Cd , In , Ag , Cu , и др.) цементацией амальгамой цинка из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке руд, может быть представлен схемой:



При выделении серебра и меди вместо амальгамы цинка часто используют амальгаму свинца, которая удобна тем, что свинец не вытесняет из растворов другие металлы, кроме указанных. Выделившийся металл отделяют от ртути фильтрованием (если он мало растворим в ней), отгонкой ртути или электрохимическим методом (амальгама при этом служит анодом).

Для получения особо чистых металлов, в частности индия, применяют электролизеры с несколькими биполярными амальгамными электродами, размещенными в отдельных секциях (рис. 3.118).

При перемещении очищаемого металла из одной секции в другую (вследствие растворения в ртути и последующего перехода в водный раствор в виде In^{3+}) индий постепенно освобождается от примесей (на рис. 3.118 показаны две секции, но их может быть больше).

По окончании электролиза проводят вакуумную отгонку небольшой примеси Hg из очищенного металла, в результате получают индий со степенью чистоты 99,99999%. Амальгамным методом получают сплавы тугоплавких металлов, которые трудно приготовить сплавлением компонентов. Для этого смешивают амальгамы соответствующих металлов и затем отгоняют ртуть.

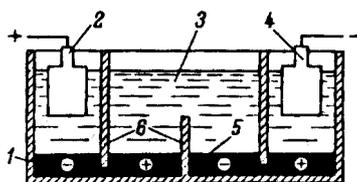


Рис. 3.118. Схема электролизера для очистки индия амальгамным методом:
 1 - корпус электролизера из оргстекла; 2 - анод из индия, подвергаемого очистке; 3 - раствор InCl_3 ; 4 - катод из титана, на котором выделяется очищенный индий; 5 - амальгама индия; 6 - перегородки из оргстекла; знаки + и - показывают полярность электродов

Амальгаму натрия применяют как восстановитель в синтезах многих органических и неорганических веществ.

Выделение металлов и реакции восстановления растворенных веществ на катоде, которым является капающая ртуть, лежат в основе полярографии - широко применяемого метода химического анализа (предложен Я. Гейровским в Чехословакии в 1922 г.). Ионизированный пар ртути используют в различных ионных приборах - люминесцентных лампах дневного света, ртутных кварцевых лампах и др. Ряд соединений ртути применяют в полупроводниковых приборах. Широко используются ртутные термометры.

Дополнение

Цинк, кадмий

$W = 0$

Металлы. $\text{Zn}(к)$ и $\text{Cd}(к)$ имеют искаженную реш. Mg , $d(\text{Zn-Zn}) = 266$ пм, $d(\text{Cd-Cd}) = 297$ пм.

$W = +1$

$\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2(к)$ -желтый, раств. в C_6H_6 , при действии H_2O ион Cd_2^{2+} диспропорционирует на Cd^0 и Cd^{2+} .

$W = +2$

Оксиды и гидроксиды. ZnO - реш. вюртцита, $d(\text{Zn-O}) = 195$ пм, т. пл. 1969°C (под давлением), возг. при 1725°C (с разл.); $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - ПР = 10^{-11} ; $\text{CdO}(к)$ - реш. NaCl , $d(\text{Cd-O}) = 235$ пм; возг. при 700°C (с разл. на Cd и O_2); $\text{Cd}(\text{OH})_2$ - реш. CdI_2 , ПР= 10^{-14} .

Галогениды. ZnF_2 - т. пл. 875°C , т. кип. 1502°C , мало раств. в H_2O ; $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(к)$; ZnCl_2 - т. пл. 326°C (β -форма) и 315°C (α -форма), т. кип. 733°C ; ZnBr_2 - т. пл. 394°C , ZnI_2 -т. пл. 446°C . В находящихся в газовой фазе молекулах ZnF_2 $d(\text{Zn-F}) = 181$ пм, $d(\text{Zn-Cl}) = 205$ пм, $d(\text{Zn-Br}) = 221$ пм, $d(\text{Zn-I}) = 238$ пм.

CdF_2 - т. пл. 1100°C , т. кип. 1758°C , мало раств. в H_2O ; $\text{CdF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(к)$; CdCl_2 - т. пл. 568°C , т. кип. 980°C ; $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(к)$, $n=1-4$; CdBr_2 - т. пл. 567°C т. кип. 863°C ; $\text{CdBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(к)$, $n = 2$ и 4 ; CdI_2 (рис. 3.119) - т. пл. 390°C . В находящихся в газовой фазе молекулах CdF_2 $d(\text{Cd-F}) = 197$ пм, $d(\text{Cd-Cl}) = 221$ пм, $d(\text{Cd-Br}) = 237$ пм, $d(\text{Cd-I}) = 255$ пм.

Хорошо растворимые соли цинка. $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(к)$; $\text{ZnSO}_4(к)$ - разл. при 740°C ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(к)$; $\text{ZnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(к)$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - т. пл. 36°C ; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(к)$ -разл. при 100°C .

Мало растворимые соли цинка. $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$ (к); $Zn_3(PO_4)_2$ - т. пл. $1060^\circ C$; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (к); $Zn_2P_2O_7$ - т. пл. $1017^\circ C$; $Zn(PO_3)_2$ - т. пл. $872^\circ C$; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (к); $ZnCO_3$ (к) - разл. при $200^\circ C$; $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2 \cdot yH_2O$ - выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы солей Zn^{2+} ; $Zn\Gamma_2 \cdot nZn(OH)_2$, $\Gamma = Cl-I$, $n = 1$ и 4 , образуются при гидролизе солей Zn^{2+} ; $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (к) - ПР = 10^{-9} ; α - ZnS (сфалерит) при $1020^\circ C$ переходит в β - ZnS (вюртцит), т. пл. $1900^\circ C$ (под давлением), возг. При $1185^\circ C$; $ZnS(ам)$ - ПР = 10^{-24} ; $ZnSe$ (к) - желтый, возг. при $2000^\circ C$; $ZnTe$ - красный, т. пл. $1239^\circ C$, полупроводник.

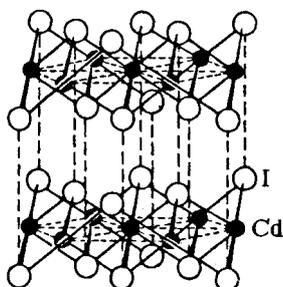


Рис. 3.119. Кристаллическая решетка CdI_2

Амид $Zn(NH_2)_2(ам)$ - при $200^\circ C$ разл. с образованием черного нитрида Zn_3N_2 . Фосфид Zn_3P_2 - т. пл. $420^\circ C$, т. кип. $1100^\circ C$. Карбид ZnC_2 (к); указанные соединения при действии H_2O полностью гидролизуются.

Хорошо растворимые соли кадмия. $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к); $CdSO_4$ - т. пл. $1000^\circ C$; $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ (к) - реш. содержит окт. $[CdO_4(H_2O)_2]$; $Cd(NO_3)_2$ - т. пл. $350^\circ C$; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ - т. пл. $59^\circ C$; $Cd(CH_3COO)_2$ - т. пл. $256^\circ C$; $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (к).

Мало растворимые соли кадмия. $Cd_3(PO_4)_2$ - т. пл. $1500^\circ C$; $CdCO_3$ (к) - разл. при $300^\circ C$; $CdCO_3 \cdot xCo(OH)_2$ - выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы, содержащие Cd ; $Cd(CN)_2$ (к) - разл. при $2000^\circ C$; CdS , α -форма имеет реш. вюртцита, β -форма - сфалерита, т. пл. $1475^\circ C$ (под давлением), полупроводник, ПР = 10^{-27} ; $CdSe$ - реш. вюртцита, полупроводник, т. пл. $1240^\circ C$ (под давлением); $CdTe$ - коричневый, т. пл. $1050^\circ C$, полупроводник.

Амид $Cd(NH_2)_2$ - при $120^\circ C$ разл. с образованием черного нитрида Cd_3N_2 . Фосфиды Cd_3P_2 (к) - серый; CdP_2 (к) - оранжевый. Арсенид Cd_3As_2 - серый, т. пл. $721^\circ C$. Карбид CdC_2 (к). Комплексы. $M_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ (к), анион - тетр., $d(Zn-Cl) = 225$ пм; $M_2[Zn(CN)_4]$ (к), анион-тетр., $d(Zn-C) = 202$ пм; $K_n = 10^{-16}$; $K_2[Zn(SCN)_4] \cdot 3H_2O$, анион содержит тетр. группу $[ZnN_4]$; $Na(Cd(OH)_4)$ (к); $Ba[Cd(OH)_6]$ (к); $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ (к) - $K_n = 10^{-7}$; $M_2[Cd(C_2O_4)_2]$ (к); $M_2[CdCl_4]$ (к) - в реш. находятся слои окт. с общими вершинами; $M_4[CdCl_6]$ (к) ($M = NH_4, K-Cs$) - анион окт., $d(Cd-Cl) = 253$ пм; $M_2[Cd(CN)_4]$ (к), $K_n = 10^{-18}$.

Кадматы. K_2CdO_2 (к) - в реш. находятся цепи тетр. $[CdO_{4/2}]$, $d(Cd-O) = 223$ пм; $BaCdO_2$ (к) - желтый.

Ртуть

$W = 0$

Hg (рис. 3.120) - к. ч. 6, $d(Hg-Hg) = 300$ пм.

$W = +1$

Галогениды. Hg_2F_2 - желтый, т. пл. $570^\circ C$, при действии H_2O образуются Hg^0 , HgO и HF ; Hg_2Cl_2 - т. пл. $400^\circ C$ (с разл.), ПР = 10^{-18} ; Hg_2Br_2 (к) - возг. при $340^\circ C$, ПР = 10^{-23} . В реш. Hg_2I_2 содержатся линейные молекулы $\Gamma-Hg-Hg-\Gamma$, $d(Hg-Hg) = 249-269$ пм.

Мало растворимые соли ртути (I). Hg_2SO_4 (к), ПР = 10^{-7} , медленно гидролизуеться с образованием нерастворимого $Hg_2SO_4 \cdot Hg_2(OH)_2$; Hg_2CrO_4 (к) - Красный; $Hg_2C_2O_4$ (к).

$W = +2$

$\text{HgO}(\kappa)$ - в реш. находятся плоские зигзагообразные цепи $-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$, $d(\text{Hg}-\text{O}) = 203$ пм, $\angle\text{OHgO} = 179^\circ$, $\angle\text{HgOHg} = 109^\circ$; при нагревании возг., разл. при 400°C .

Галогениды. HgF_2 - $d(\text{Hg}-\text{F}) = 243$ пм; т. пл. 645°C , т. кип. 650°C ; $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\kappa)$; HgCl_2 - $d(\text{Hg}-\text{Cl}) = 225$ пм; т. пл. 280°C , т. кип. 304°C ; HgBr_2 , $d(\text{Hg}-\text{Br}) = 248$ пм; т. пл. 238°C , т. кип. 322°C ; $\text{HgI}_2(\kappa)$ - при 131°C красная тетрагональная форма HgI_2 превращается в желтую ромбическую с т. пл. 259°C , т. кип. 354°C , $d(\text{Hg}-\text{I}) = 257$ пм, $\text{PP} = 10^{-12}$. В находящихся в газовой фазе молекулах HgF_2 $d(\text{Hg}-\text{Cl}) = 229$ пм, $d(\text{Hg}-\text{Br}) = 241$ пм. HgF_2 имеет реш. CaF_2 . В реш. HgF_2 [$\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (желтая форма HgI_2)] находятся линейные молекулы, в реш. HgI_2 (красная форма)-слои тетр. [$\text{HgI}_{4/2}$].

Хорошо растворимые соли ртути (II). $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(\kappa)$; $\text{HgSO}_4(\kappa)$ - бесцветный, при нагревании приобретает желтую окраску, а затем красную, при 500°C разл. на Hg , SO_2 и O_2 ; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\kappa)$; $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\kappa)$ - разл. при 180°C ; $\text{Hg}(\text{CN})_2(\kappa)$.

Мало растворимые соли ртути (II). $\text{HgSO}_3(\kappa)$; $\text{HgCrO}_4(\kappa)$ - красный; $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2(\kappa)$; $\text{Hg}(\text{SCN})_2(\kappa)$ - в реш. находятся искаженные окт. (рис. 3.121), разл. при 165°C , $\text{HgS}(\kappa)$ -реш. сфалерита, $d(\text{Hg}-\text{S}) = 253$ пм; т. пл. 820°C (под давлением); при 344°C HgS превращается в красную форму (киноварь), которая возг. при 559°C , реш.- искаженная структура NaCl , $d(\text{Hg}-\text{S}) = 252$ пм; HgSe - черный, т. пл. 799°C ; HgTe - черный, т. пл. 667°C ; $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2(\kappa)$, желтый.

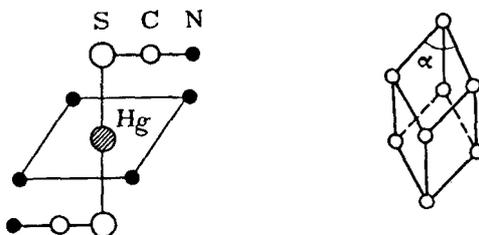


Рис. 3.120. Элементарная ячейка кристаллической решетки ртути ($\alpha = 70^\circ 32'$)

Рис. 3.121. фрагмент структуры $\text{Hg}(\text{SCN})_2(\kappa)$

Комплексы и их константы нестойкости $K_{\text{н}}$. $\text{M}_2[\text{HgCl}_4](\kappa)$, 10^{-15} . $\text{M}_2[\text{HgBr}_4](\kappa)$, 10^{-22} ; $\text{M}_2[\text{HgI}_4](\kappa)$ - желтые, 10^{-30} , $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4](\kappa)$, 10^{-41} ; $\text{M}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, 10^{-22} .