

Часть 3. Химия переходных элементов

Глава 1. Химия элементов 4-й группы

1. Общая характеристика

В основном состоянии атомы элементов 4-ой группы имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^2ns^2$ (табл. 1). Элемент гафний имеет полностью заполненную 4f-оболочку, которая является внутренней. Немонотонность изменения значений энергии ионизации объясняется суммарным действием двух факторов: ростом эффективного заряда ядер и экранирующим действием 4d- и 4f-атомных орбиталей.

Таблица 1. Свойства элементов 4-й группы и ими образованных простых веществ

	Ti	Zr	Hf
Атомный номер	22	40	72
Электронная конфигурация	[Ar] 3d ² 4s ²	[Kr] 4d ² 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Атомный радиус, пм	145	160	160
Первая энергия ионизации, эВ	6,82	6,84	6,78
Вторая энергия ионизации, эВ	13,58	13,13	14,90
Четвертая энергия ионизации, эВ	43,3	34,3	33,3
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1,32	1,22	1,23
Степени окисления	(+2), +3, +4	(+2), (+3), 4	(+3), 4
Температура плавления, °С	1800	1857	2227
Температура	3330	4340	4625

кипения, °C			
Плотность, г/см ³	4,51	6,50	13,09
E ⁰ (MO ²⁺ / M ⁰), В	-0,88	-1,57	-0,17

Увеличение числа электронных слоев приводит к заметному росту атомных радиусов при переходе от титана к цирконию. Однако дальнейший рост атомного радиуса, связанный с заполнением в атоме гафния шестого энергетического уровня, нивелируется сжатием электронных слоев при заполнении 4f-оболочки. Такое явление названо лантанидным сжатием. Оно приводит к тому, что атомные радиусы циркония и гафния практически совпадают, что объясняет сходство свойств соединений этих элементов и трудности их разделения.

Для всех элементов группы наиболее характерна степень окисления +4. Однако, ионы M⁴⁺ в водных растворах неустойчивы вследствие высокой плотности заряда, даже в бинарных соединениях с кислородом и фтором заметен ковалентный вклад. По мере роста атомного радиуса степень ионности соединений аналогичного состава несколько увеличивается. Этим объясняется возрастание температуры плавления высших оксидов, уменьшение летучести и увеличение устойчивости к гидролизу тетрагалогенидов при движении вниз по группе. Склонность к проявлению низших степеней окисления +3, +2 у титана выше, чем у циркония и гафния. Низшие степени окисления стабилизируются связями металл-металл.

Для титана типично координационное число 6, а для циркония и гафния - 7 и 8, хотя известны и более высокие.

Среди элементов четвертой группы в природе наиболее распространен титан (0.63 % мас), он встречается в виде кислородных соединений. Промышленное значение имеют рутил TiO₂ и ильменит FeTiO₃. Цирконий (0.02 % мас) и гафний (0,004 % мас) – редкие элементы. Гафний рассеян в земной коре, он практически не образует самостоятельных минералов.

2. Простые вещества

2.1 Физические свойства

Титан, цирконий и гафний – твердые серебристо-белые металлы с гексагональной кристаллической решеткой. В чистом виде они ковкие и пластичные, однако даже

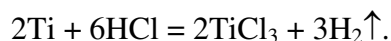
небольшое содержание углерода делает их твердыми и хрупкими. Среди тугоплавких металлов титан – один из наиболее легких. В формировании связи в простых веществах вносят частично заполненные d-орбитали, перекрывание которых увеличивается с ростом главного квантового числа. Этим объясняется упрочнение кристаллической решетки при движении вниз по группе.

2.2 Химические свойства

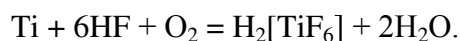
Титан, цирконий и гафний при комнатной температуре устойчивы на воздухе благодаря наличию на их поверхности тонкой пленки оксида. При нагревании на воздухе порошки металлов сгорают, разбрасывая ослепительный сноп искр – раскаленных частичек, которые помимо диоксидов содержат нитриды (ZrN) и оксонитриды (Zr₂ON₂). Реакция с галогенами приводит к образованию тетрагалогенидов.

Взаимодействие с углем приводит к карбидам, что не позволяет получать простые вещества восстановлением коксом.

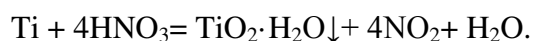
Устойчивость простых веществ по отношению к кислотам возрастает вниз по группе. Несмотря на отрицательные электродные потенциалы, de facto реагирует с разбавленными кислотами лишь титан:



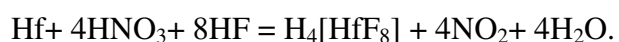
При этом образуется фиолетовый раствор, содержащий аквакомплексы или смешанные аквагалогенидные комплексы титана (+3). Взаимодействие титана с плавиковой кислотой приводит к образованию зеленого раствора, который при стоянии на воздухе постепенно обесцвечивается. Суммарно процесс может быть записан уравнением:



Концентрированная азотная кислота на холоде повышает коррозионную стойкость металлов, способствуя образованию защитной пленки, однако при нагревании титан растворяется в ней:



Для перевода в раствор циркония и гафния используют смесь азотной и плавиковой кислот. Роль плавиковой кислоты заключается как в снятии кинетических барьеров путем растворения оксидной пленки, так и в увеличении восстановительной активности металла за счет изменения величины стандартного электродного потенциала:



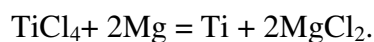
Реакции с горячим олеумом и концентрированной серной кислотой приводят к образованию сульфатных комплексов $\text{H}_2[\text{M}(\text{SO}_4)_3]$, которые при разбавлении водой легко гидролизуются.

В отличие от других металлов группы титан растворяется в концентрированных растворах и расплавах щелочей:

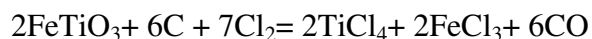


2.3. Получение и применение

Для получения простых веществ используют металлотермическое восстановление галогенидов, которые, в отличие от оксидов, имеют меньшую энергию кристаллической решетки. Так, титан в промышленности получают восстановлением тетрахлорида магнием:

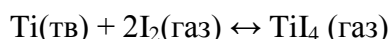


Исходный продукт получают восстановительным хлорированием рутила или ильменита:



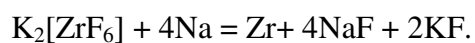
В результате магнийтермического восстановления титан образуется в виде спекшейся пористой массы («титановая губка»), которую подвергают дополнительной очистки методом иодидного рафинирования. Для этого измельченную губку нагревают в вакуумированном сосуде с небольшим количеством йода. Образующийся при этом галогенид

200 °C



при нагревании до 350 – 400°C переходит в пар. Пары соприкасаются с раскаленной до 1400 °C титановой (вольфрамовой) нитью и разлагаются. Титан осаждается на нити в виде крупных кристаллов, а выделившийся йод вступает в реакцию с новыми порциями металла. В ходе процесса йод практически не расходуется, а выполняет роль переносчика металла из холодной зоны в горячую (рис. 1). Такие реакции называют *химическими транспортными реакциями*.

Аналогичным образом очищают цирконий и гафний. Для получения этих металлов прибегают к натрийтермическому восстановлению фторидных комплексов:



Титан, благодаря сочетанию легкости, твердости и коррозионной стойкости, входит в число наиболее важных конструкционных металлов. Его используют в авиационной и космической технике, судостроении, электронике. Из-за

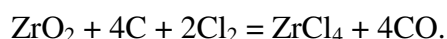
биосовместимости и низкой токсичности изделия из титана находят применение в медицине, пищевой промышленности. Цирконий - компонент некоторых жаропрочных сплавов. Интересно, что химически сходные цирконий и гафний обладают разными ядерными свойствами. Так, цирконий используют в ядерной технике в качестве отражателя нейтронов, а гафний – в качестве поглотителя.

3. Соединения в степени окисления +4

3.1 Диоксиды

Диоксиды MO_2 представляют собой белые кристаллические тугоплавкие порошки, отличающиеся химической инертностью. Это важные керамические материалы. Диоксид титана TiO_2 существует в виде трех полиморфных модификаций – рутила, анатаза и брукита, которые встречаются в природе в виде минералов. Из них наиболее устойчив рутил, в который брукит и анатаз переходят при прокаливании. Все они построены из октаэдров $[TiO_6]$, сочлененных общими ребрами в трехмерный каркас. В моноклинном диоксиде циркония (бадделеит) атомы циркония имеют координационное число 7 (рис. 2). Известна также высокотемпературная кубическая модификация диоксида со структурой флюорита, которая может быть стабилизирована двух- и трехзарядными катионами с большими радиусами.

Диоксиды MO_2 не растворяются в растворах кислот и щелочей. Их переводят в раствор сплавлением с щелочными (основными оксидами, щелочами, карбонатами) или кислотными (пиросульфатами, гидрофторидами) реагентами, а также восстановительным хлорированием:



Оксиды титана и циркония служат важными керамическими материалами.

3.2. Гидроксиды

Гидроксиды и оксогидроксиды элементов группы титана условно называют кислотами. представляют собой белые кристаллические или аморфные порошки, нерастворимые в воде. Формальная запись в виде $ЭO_2 \cdot xH_2O$ не отражает их химического строения, а является условной. Рассмотрим эти вещества на примере титана. Наиболее богатая водой форма $TiO_2 \cdot 2H_2O$ соответствует гидроксиду $Ti(OH)_4$, называемому α -титановой кислотой. Во всех кислородных соединениях, устойчивых в кислотной

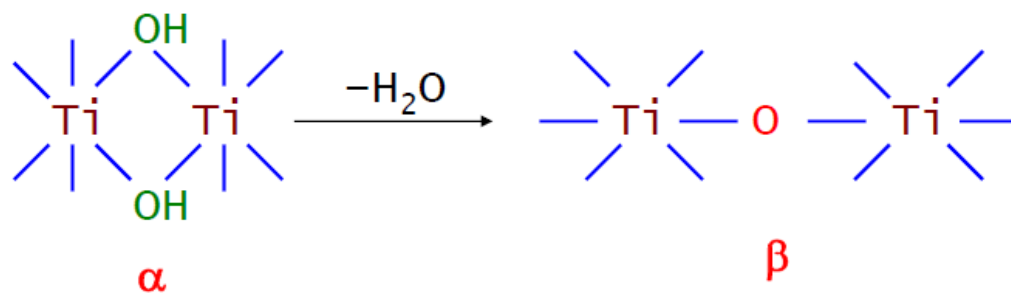
среде, титан имеет октаэдрическое окружение, что соответствует полимеру из конденсированных октаэдров $[\text{TiO}_6]$ с мостиковыми гидроксилами (окси-мостики, «оляция»). Наличие мостиковых OH-групп обуславливает высокую реакционную способность полимера в кислотно-основных реакциях: α -титановая кислота легко растворяется в кислотах, а в жестких условиях (100°C) реагирует и с щелочами:



В результате реакции со щелочью образуются гексагидрохсокомплексы, которые могут быть выделены из растворов в виде солей с крупными катионами щелочных металлов.

Спекание рутила с щелочными реагентами приводит к титанатам. Особенно устойчивы титанаты двухзарядных катионов со структурами перовскита (CaTiO_3), ильменита (FeTiO_3 , MgTiO_3) и шпинели (Mg_2TiO_4). Титанаты щелочных металлов в водном растворе гидролизуются до титановой кислоты.

При стоянии (быстрее при нагревании) α -титановая кислота вследствие поликонденсации теряет воду, при этом мостиковые OH-группы превращаются в кислородные оксо-мостики. Такой процесс называют оксоляцией:

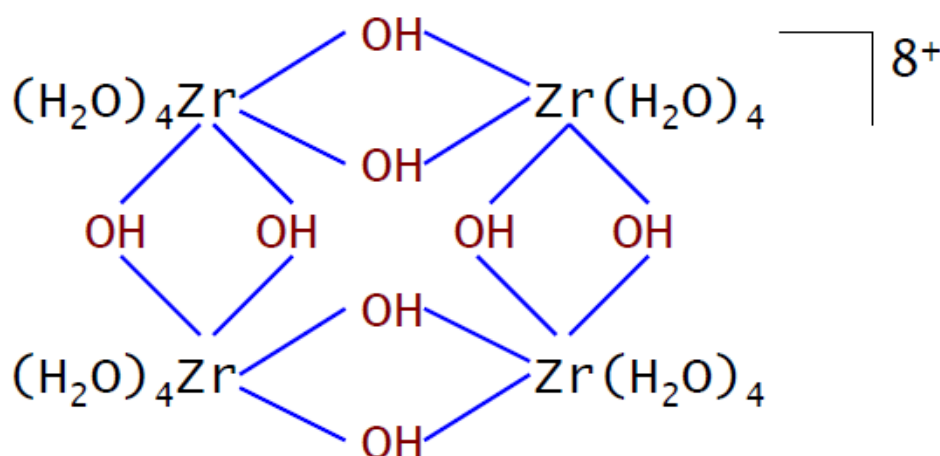


β -Титановая кислота в отличие от α -формы содержит меньшее количество воды и обладает низкой реакционной способностью - не растворяется в кислотах и щелочах. При нагревании она переходит в диоксид титана.

Для получения α -титановой кислоты используют процесс гидролиза тетрахлорида титана в охлажденном водном растворе аммиака. Осадок кислоты получают в кислотной среде. Для перевода ее в раствор требуется сильноокислая среда ($\text{pH} < 0.5$). Но даже при таком низком pH не происходит полного разрушения полимера – в растворе присутствуют полиядерные катионные оксо- и гидроксикомплексы, представляющие собой фрагменты разрушенного полимера (рис. 3). Формально эти соединения принято рассматривать как соли титанила TiO^{2+} , хотя концентрация таких

катионов в растворе пренебрежимо мала. Сульфат титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который часто используют в лабораториях, представляет собой полимер, в котором атомы титана находятся в октаэдрическом окружении из шести атомов кислорода оксо-групп, сульфат-анионов и воды.

Гидроксиды циркония и гафния сходны с титановыми кислотами. При движении вниз по группе наблюдается некоторое усиление основных свойств, что выражается в увеличении pH осаждения и ослаблении гидролиза катионных форм. Особенностью водных растворов солей циркония и гафния является склонность к образованию циклических катионных гидроксидных комплексов, образующихся при растворении солей циркониила ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в воде:

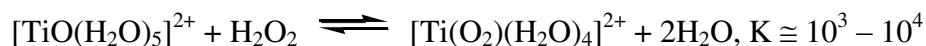


Из сильноокислотных растворов могут быть выделены и средние соли циркония и гафния, например, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти вещества имеют полимерное строение благодаря мостиковым сульфатным группам. В отличие от них, сульфат титана (+4) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, получаемый при действии на тетрагидроксид титана серным ангидридом, в воде необратимо гидролизуется.

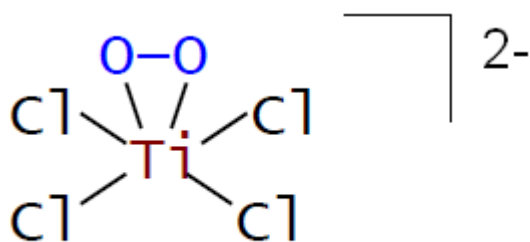
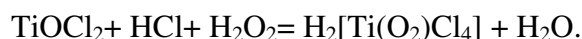
Для отделения титана от циркония в водном растворе проводят осаждение гидроксидов, на которые действуют при нагревании салицилатом натрия в присутствии салициловой кислоты. Титановая кислота в этих условиях полностью переходит в раствор в виде комплекса.

Для титана и его аналогов характерны комплексные соединения, в которых роль лиганда играет ион пероксида O_2^{2-} . Например, при добавлении H_2O_2 к подкисленным растворам солей титанила появляется характерная желто-оранжевая окраска, интенсивность которой зависит от pH среды: сильно кислые растворы окрашены в оранжево-красный цвет, слабокислые и нейтральные – в желтый. Это используется для

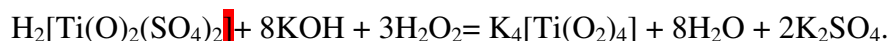
аналитического определения соединений Ti(IV) и пероксида водорода. Появление окраски обусловлено образованием различных пероксокомплексов:



Присутствующие в растворе анионы также способны входить в координационную сферу титана. Эта тенденция усиливается при концентрировании раствора. Так, в солянокислой среде образуется оранжевый раствор, содержащий тетрахлоро(η²-пероксо)титанат-ионы, имеющие октаэдрическое строение:



При повышении pH происходит увеличение пероксо-группировок в соединении за счет других групп. В средах близких к нейтральным осаждается желтый осадок гидропероксида $\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OOH})$, строение которого неизвестно. В сильно-щелочной среде возможно вхождение четырех η²-пероксо-группировок в координационную сферу титана:

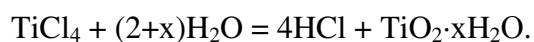


Раствор при этом обесцвечивается.

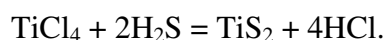
3.3. Галогениды

Тетрафторид титана представляет собой белый порошок, получаемый при фторировании титана фтором или газообразным фтороводородом. Он имеет полимерное строение и состоит из связанных общими вершинами октаэдров $[\text{TiF}_6]$. Тетрахлорид титана получают восстановительным фторированием рутила или из простых веществ. Это бесцветная жидкость, кипящая при 136°C.

Галогениды титана —ковалентные соединения, энергично взаимодействующие с водой:



При пропускании смеси паров тетрахлорида титана и сероводорода через нагретую фарфоровую трубку на ее стенках оседают блестящие золотистые чешуйки дисульфида TiS_2 :



Это вещество нерастворимо в воде и разбавленных кислотах.

При нагревании тетрахлорида титана в токе аммиака образуется желтый, с металлическим блеском порошок нитрида TiN . Его используют для изготовления красок и для нанесения покрытий, имитирующих золото.

Благодаря вакантным d-орбиталям металла и возможности повышения координационного числа тетрагалогениды выступают в роли кислот Льюиса. Этим объясняется осаждение гексафторотитанатов $\text{M}_2[\text{TiF}_6]$ при растворении TiF_4 в растворах фторидных солей и образование аддуктов при взаимодействии в неводных средах с аммиаком, трихлоридом фосфора: $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$. Льюисова кислотность этих соединений возрастает от фторида к иодиду.

При растворении TiCl_4 в концентрированной соляной кислоте образуется желтый раствор, из которого при охлаждении в присутствии катионов щелочных металлов выделяются желтые кристаллы гексахлоротитанатов $\text{M}_2[\text{TiCl}_6]$. Лучше всего кристаллизуются соли с крупными катионами. Препаративно их получают при пропускании смеси хлороводорода и паров хлорида титана над твердым хлоридом щелочного металла.

В водной среде гексахлоротитанаты гидролизуются, сначала превращаясь в анионные разнолигандные комплексы $\text{M}_2[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$, которые удается выделить в твердом виде. При нагревании они превращаются в безводные тетрахлоороксотитанаты M_2TiOCl_4 .

Тетрагалогениды циркония и гафния вследствие уменьшения доли ковалентности гидролизуются в меньшей степени, чем аналогичные соединения титана. Из водного раствора тетрахлорида циркония кристаллизуется оксохлорид $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Их льюисова кислотность ниже, чем у галогенидов титана.

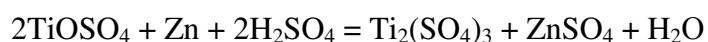
4. Соединения в низких степенях окисления

Низшие оксиды и галогениды титана получают твердофазно. Так, при прокаливании смеси порошков рутила и титана в вакууме при 1000°C образуется бурый порошок оксида TiO со структурой галита. Фиолетово-черный оксид Ti_2O_3 (структура

корунда) получают восстановлением рутила водородом при 1000°C. Оба вещества проявляют преимущественно основные свойства и легко окисляются.

Трихлорид титана образуется при пропускании смеси паров тетрахлорида с водородом через раскаленную докрасна трубку. При повышении температуры выше 500°C реакция приводит к дихлориду титана вследствие диспропорционирования TiCl_4 к TiCl_3 и TiCl_2 .

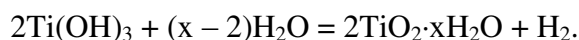
Устойчивость солей и гидроксидов элементов в низких степенях окисления уменьшается вниз по группе. В водных растворах удается восстановить до +3 только соединения титана. Так, при действии на соли титанила цинком в кислой среде образуется фиолетовый раствор, содержащий ионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



При действии на него щелочи выпадает темно-бурый осадок гидроксида $\text{Ti}(\text{OH})_3$. Он не растворяется в щелочах, то есть проявляет основные свойства.

Для титана(III) характерны лабильные октаэдрические комплексы ($\text{K}_3[\text{Ti}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{TiCl}_6]$), которые в водном растворе образуют частично замещают лиганды на молекулы воды. Их окраска вызвана наличием одного d-электрона на t_{2g} -орбитали.

Соединения титана(III) – сильные восстановители, причем их восстановительная активность возрастает при увеличении pH. Так, гидроксид титана(III) медленно вытесняет водород из воды

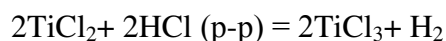


а на воздухе легко окисляется.

Сульфат титана(+3) обесцвечивает подкисленный раствор перманганата калия:



Соединения титана(II) вследствие высокой восстановительной активности разлагают воду с выделением водорода



Соединения циркония и гафния в степенях окисления ниже +4 неустойчивы и не могут быть получены в водной среде. Низшие галогениды этих элементов представляют собой кластеры (рис. 4). Благодаря наличию связи металл-металл их устойчивость повышается. Так, иодид циркония (+1) ZrI негигроскопичен благодаря наличию прочных связей металл-металл.

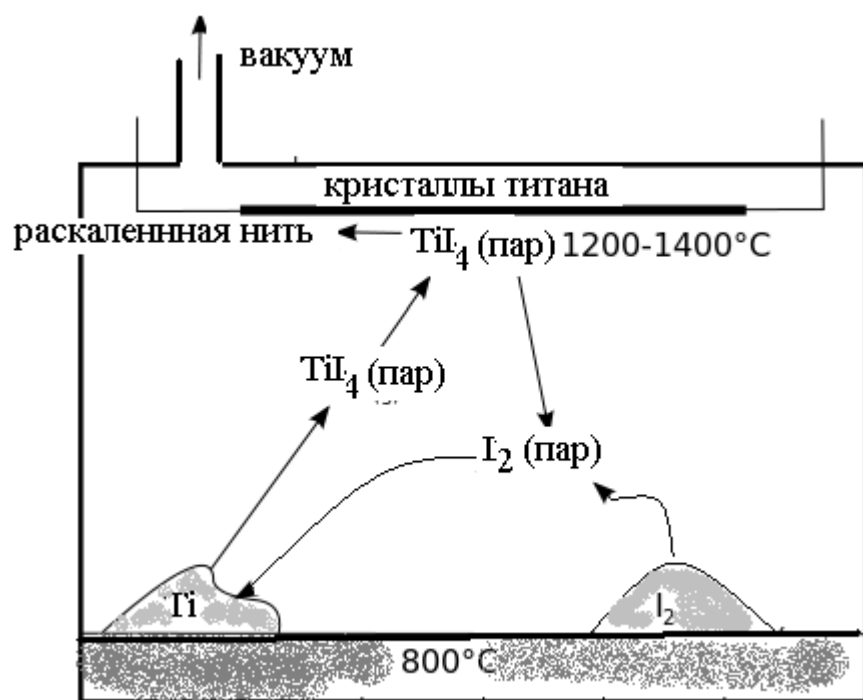


Рис. 1. Схема аппарата для иодидного рафинирования титана

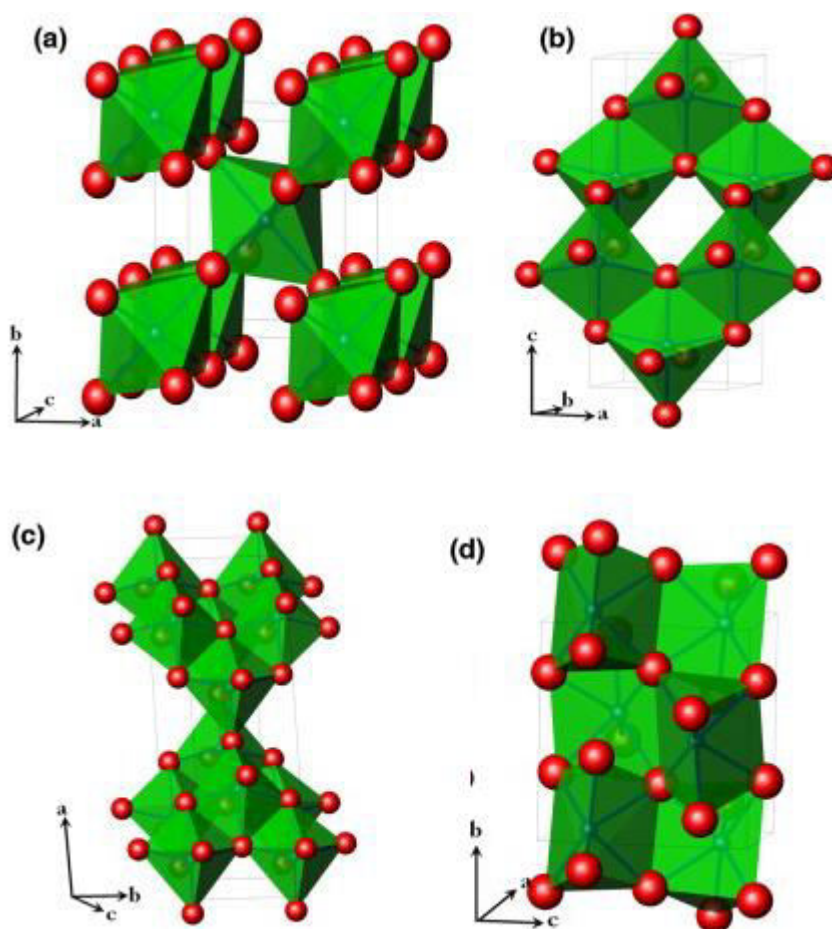


Рис. 2. Строение полиморфных модификаций диоксида титана (а – рутил, б – анатаз, с – брукит) и диоксида циркония (бадделеита, d)

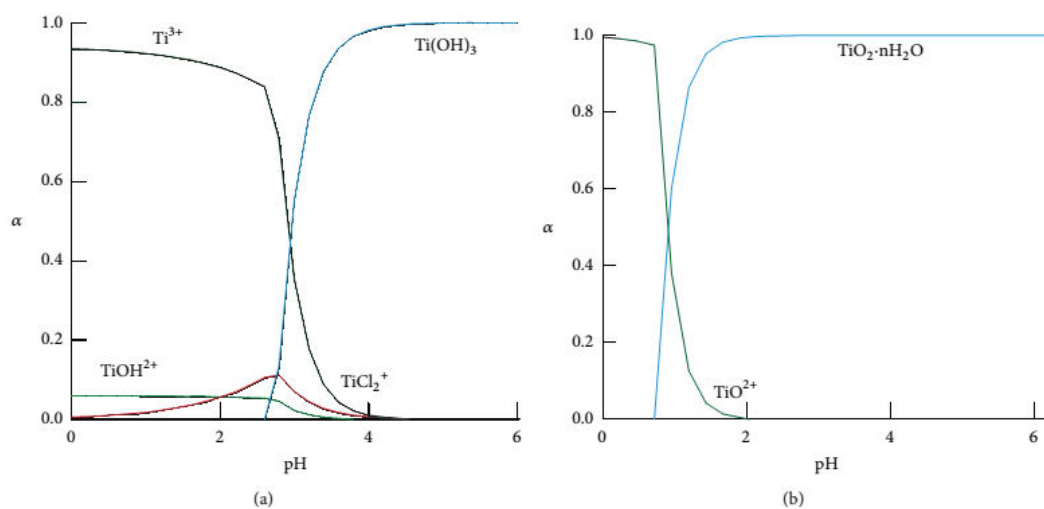


Рис. 3. Распределение форм в водном 0,01 М растворах хлорида титана(III) (а) и сульфата титанила (б) в зависимости от pH в кислой среде

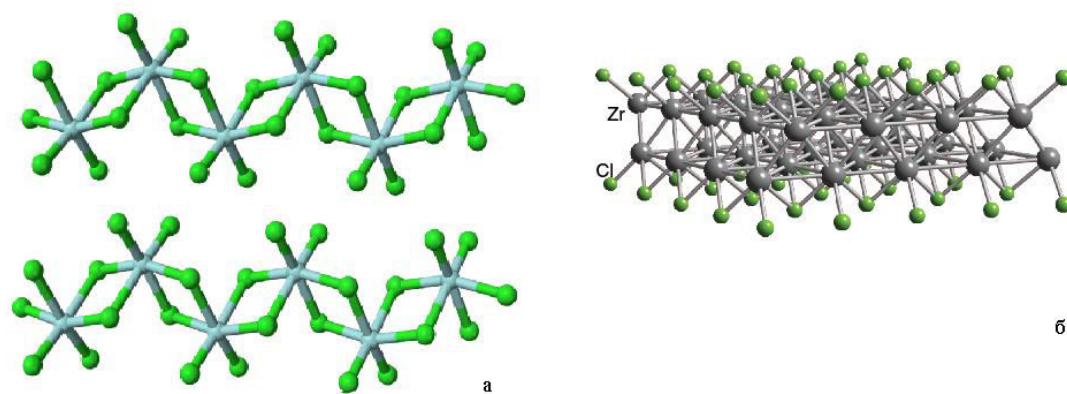


Рис. 4. Строение хлоридов циркония: (а) $ZrCl_4$, (б) $ZrCl$

Глава 2. Химия элементов 5-й группы

1. Общая характеристика

Таблица 1. Свойства элементов 5-й группы и ими образованных простых веществ

	V	Nb	Ta
Атомный номер	23	41	73
Электронная конфигурация	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$
Атомный радиус, пм	134	147	147
Первая энергия ионизации, эВ	6,75	6,76	7,55
Вторая энергия ионизации, эВ	14,71	14,30	16,20
Пятая энергия ионизации, эВ	63,30	50,50	45,00
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1,45	1,23	1,33
Степени окисления	(2),3,4,5	(2),(3),(4),5	(3),(4),5
Температура плавления, °C	1920	2470	2996
Температура кипения, °C	3400	4760	5500

Плотность, г/см ³	6,11	8,57	16,65
E ⁰ (M ⁵⁺ / M ⁰), В	-0,25	-0,65	-0,81

В основном состоянии атомы ванадия и тантала имеют электронную конфигурацию $(n-1)d^3ns^2$, в то время как атом ниобия - $(n-1)d^4ns^1$, что объясняется близостью энергий $4d$ - и $5s$ -орбиталей. При переходе от ванадия к танталу электронные оболочки уплотняются, о чем свидетельствуют тенденция к росту энергии ионизации и характер изменения атомных радиусов. Здесь, как и у элементов 4 группы, радиус атома растет при переходе от $3d$ - к $4d$ -ряду, а затем (при переходе от $4d$ - к $5d$ -) остается неизменным вследствие лантанидного сжатия (табл. 1). Близость атомных и ионных радиусов ниобия и тантала, сходное электронное строение приводит к близости их химических свойств, и, как следствие, к сходной геохимии и к трудности разделения. В то же время химия этих двух элементов существенно отличается от химии ванадия.

Для соединений ванадия характерно координационное число 6, а в щелочных средах - 4. Атомы ниобия и тантала, имеющие большие радиусы, предпочитают высокие координационные числа, вплоть до 9.

Для ванадия в кислородных соединениях наиболее устойчивы высокие степени окисления: +4 в кислотной, и +5 в нейтральной и щелочной средах. Для ниобия и тантала, как и для других $4d$ - и $5d$ -элементов, наиболее устойчива высшая степень окисления. Более низкие степени окисления у аналогов ванадия стабилизированы в кластерных соединениях со связью металл-металл. Так, в водных растворах наиболее устойчивы галогенидные кластеры (например, $[M_6X_{12}]^{n+}$, где $M = Nb, Ta$; n – галоген), не находящие аналогов среди соединений ванадия.

С увеличением степени окисления элемента возрастает доля ковалентности связи, что приводит к постепенной смене основных свойств амфотерными и кислотными. Так, оксид VO является основным, а высший оксид ванадия V_2O_5 проявляет преимущественно кислотные свойства.

При уменьшении степени окисления возрастает и восстановительная способность. Наиболее сильными восстановителями являются соединения ванадия(II): ионы V^{2+} способны вытеснять водород из воды, восстанавливать

молекулярный азот до аммиака. Теоретически соединения ниобия и тантала должны были бы обладать еще более сильными восстановительными свойствами, но ионы Nb^{2+} и Ta^{2+} образуют кластеры и тем самым приобретают большую устойчивость. Окислительные свойства соединений в высшей степени окисления ослабевают при переходе от ванадия к ниобию и танталу. Так, ванадий может быть восстановлен водородом в момент выделения до степени окисления +2, ниобий – до степени окисления +3, соединения тантала в реакцию практически не вступают.

При движении вниз по группе возрастает также степень ионности связи, о чем свидетельствует возрастание температур плавления высших оксидов, повышение основности гидроксидов, уменьшение способности высших фторидов к гидролизу.

Как и элементы 4-й группы, ванадий, ниобий и тантал в высшей степени окисления являются жесткими кислотами и способны к образованию комплексов преимущественно с жесткими O- и F-донорными лигандами. Известен ряд комплексов Ξ^{+5} , в частности, фторидные. Склонность к комплексообразованию в водных растворах повышается с ростом заряда катиона ванадия, то есть в ряду $VO_2^+ - VO^{2+} - V^{3+}$.

Ванадий – один из распространенных, но в то же время и один из наиболее рассеянных элементов. Его собственные минералы ~~его~~ (ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) редки и не образуют мощных месторождений. Соединения ванадия встречаются в качестве примеси в различных рудах: бокситах, титаномагнетитах, бурых железняках, свинцовых и полиметаллических сульфидных рудах.

Количества присутствующих в земной коре ниобия и тантала сопоставимы с содержанием азота, но, подобно ванадию, они также рассеяны.

2. Простые вещества

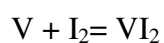
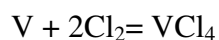
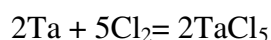
2.1 Физические свойства

Металлы 5 группы по цвету напоминают сталь, но превосходят ее по твердости. Это тугоплавкие вещества со структурой α -железа, температура плавления и твердость возрастают вниз по группе, что объясняется усилением d-d перекрывания с увеличением размера орбиталей. Отполированные и отшлифованные поверхности металлов на воздухе не теряют блеск. Ниобий и

тантал способны обратимо поглощать большие объемы водорода, отдавая его полностью лишь при плавлении.

2.2. Химические свойства

Несмотря на то, что компактные металлы устойчивы к действию кислорода, их высокодисперсные порошки при нагревании самораскаляются и энергично сгорают в кислороде, превращаясь в высшие оксиды. При нагревании они взаимодействуют также с галогенами, серой, азотом, а в электропечи с углеродом и кремнием:



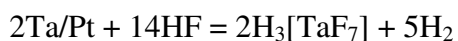
Несмотря на отрицательные значения электродных потенциалов пар M^{n+}/M^0 , вода, водные растворы щелочей, соляная и разбавленная серная кислоты не взаимодействуют с ванадием. Концентрированная серная и плавиковая кислоты при нагревании, азотная кислота и царская водка на холоде растворяют ванадий, образуя растворы зеленого цвета:



Ниобий и особенно тантал с трудом растворяются даже в кислотах-окислителях за исключением смеси плавиковой и азотной кислот:



Однако, если тантал находится в соприкосновении с платиной, его реакция с плавиковой кислотой протекает энергично с выделением водорода благодаря образованию гальванической пары и снятию кинетических затруднений:



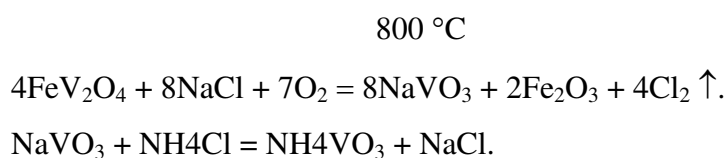
Реакционная способность этих металлов в реакциях с кислотами значительно зависит от содержания в них примесей: чем чище металл, тем более он инертен.

При нагревании ванадий медленно растворяется в окислительных щелочных расплавах ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$), превращаясь в ванадаты. Ниобий и тантал более устойчивы к действию щелочей, чем ванадий.

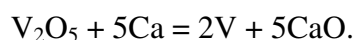
В целом, можно утверждать об уменьшении активности металлов при движении вниз по группе.

2.3. Получение

Сырьем для получения ванадия в нашей стране служат титаномагнетиты и доменные шлаки, где ванадий находится в основном в форме ванадата железа(III) FeV_2O_4 , а также из отходы титанового производства. Магнетитовый и ильменитовый концентраты содержат не более 1% ванадия в пересчете на оксид V_2O_5 . Доменный шлак смешивают с поваренной солью и прокаливают на воздухе, добиваясь перехода ванадия в ванадат NaVO_3 , который по обменной реакции переводят в ванадат аммония:

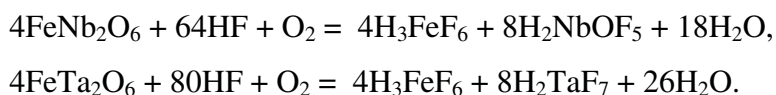


Прокаливанием ванадата аммония на воздухе получают высший оксид, который восстанавливают кальцием:



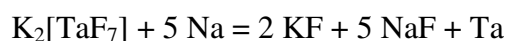
Полученный металл очищают электролитическим рафинированием или иодидным методом.

Руды, содержащие ниобий и тантал в рудах, предварительно обогащают, а затем вскрывают горячей плавиковой кислотой:

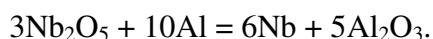


Наиболее трудоемкую стадию процесса представляет разделение соединений ниобия и тантала, так как они обладают очень близкими свойствами. Классический способ основан на различном поведении в растворе фторометаллатов ниобия и тантала: гептафторониобат при кипячении раствора гидролизует, превращаясь в оксофторидный комплекс. При добавлении гидрофторида калия оксофторониобат остается в растворе, а гептафторотанталат калия $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ выпадает в осадок.

Металлические ниобий и тантал получают металлотермическим восстановлением комплексных фторидов



или оксидов



Полученные металлы очищают зонной плавкой.

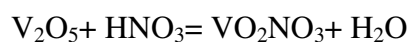
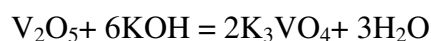
Около 85% всего производимого ванадия идет на производство легированных сталей, в том числе «броневой стали», сочетающей в себе твердость, упругость и вязкость. Оксид ванадия (V) используется в химических источниках тока и как катализатор.

Ниобий входит в состав сверхпрочных и упругих сплавов, катодных материалов, супермагнитов. Значительная часть тантала идет на изготовление оксидных конденсаторов, коррозионно стойкой аппаратуры, хирургических инструментов и имплантатов.

3. Кислородные соединения в высшей степени окисления

Высший оксид ванадия V_2O_5 представляет собой оранжево-желтый порошок, который при 674°C плавится, превращаясь в темную жидкость, при охлаждении застывающую в виде блестящих красных ромбических игл. В основе структуры этого вещества лежат искаженные квадратные пирамиды $[\text{VO}_5]$, попеременно соединенные ребрами в зигзагообразные цепи, параллельные друг другу (Рис. 1) .

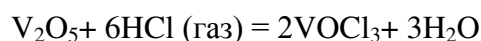
Оксид ванадия (V) малорастворим в воде, значительно лучше – в этаноле. Он проявляет амфотерность, вступая в реакцию с растворами кислот и щелочей:



V_2O_5 проявляет слабые окислительные свойства и в водных растворах восстанавливается горячей соляной кислотой:

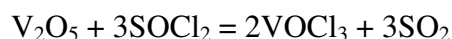


При пропускании сухого хлороводорода над нагретым оксидом ванадия восстановления не происходит:

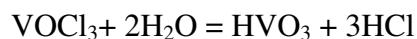


Образующийся оксохлорид VOCl_3 представляет собой желтую жидкость молекулярного строения. Ее препаративно получают хлорированием смеси

V_2O_5 с углем или взаимодействием свежеприготовленного оксида ванадия(V) с хлористым тионилом:

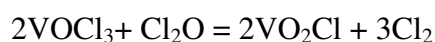


В воде оксохлорид необратимо гидролизуеться:



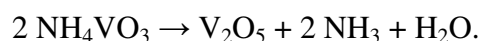
Однако в концентрированной соляной кислоте $VOCl_3$ растворяется с образованием тетрахлоороксованадатов $[VOCl_4]^-$, имеющих форму пирамиды (рис. 2).

Еще один оксохлорид VO_2Cl может быть получен по реакции

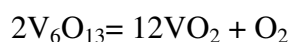
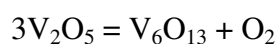


В лаборатории высший оксид ванадия получают разложением на воздухе метаванадата аммония:

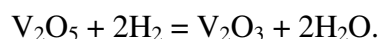
200 °C



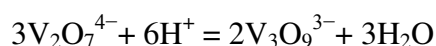
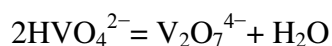
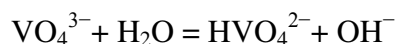
Если разложение проводить в закрытом тигле, то выделяющийся аммиак частично восстанавливает ванадиевый ангидрид. Аналогичные процессы протекают и при прокаливании V_2O_5 в вакууме или инертной атмосфере:



Восстановление водородом приводит к образованию оксида ванадия(III):

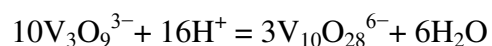


Рассмотрим формы, присутствующие в водных растворах оксида ванадия при различном pH. В сильнощелочной среде оксид ванадия образует ортованадаты, представляющие собой тетраэдрические ионы VO_4^{3-} , напоминающие ортофосфат. При постепенном уменьшении pH они протонируются и конденсируются с образованием линейных ($V_2O_7^{4-}$) и циклических ($V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{12}^{4-}$, $V_5O_{15}^{5-}$) форм, аналогичным метафосфатам:



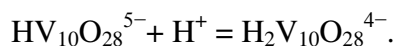
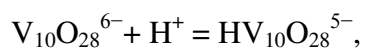
В щелочных растворах ванадий находится в тетраэдрическом окружении, подобно атому фосфора. При дальнейшем понижении pH происходит структурная перестройка: устойчивыми оказываются формы с

координационным числом 6. Изменение координационного числа сопровождается процессами конденсации, приводящими к образованию жестко связанных полиядерных форм. Благодаря π -перекрыванию р-орбиталей кислорода и d-орбиталей ванадия происходит активация связи О-Н, завершающаяся полным депротонированием мостиковых ОН-групп и образованием полиоксоанионов. Среди них преобладает декаванадат $V_{10}O_{28}^{6-}$, устойчивый в широком диапазоне pH от 2 до 8:

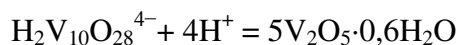


Структура этого аниона, придающая раствору оранжевый цвет, может быть представлена в виде комбинации 10 октаэдров $[VO_6]$ соединенных общими гранями (рис. 3).

В зависимости от pH возможно протонирование одного или двух концевых атомов кислорода с образованием ОН-групп:



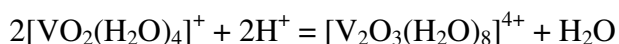
По мере увеличения числа таких групп в этих частицах их устойчивость и заряд уменьшаются: отдельные декаванадат-ионы начинают взаимодействовать между собой, образуя ленты из связанных друг с другом общими ребрами октаэдров $[VO_6]$, что и приводит к выпадению осадка гидроксида:



В сильноокислой среде полимерный гидроксид разрушается, переходя в раствор в форме моноядерных катионов диоксованадия VO_2^+ , иногда называемых ионами ванадина:



Желтые растворы, содержащие ионы $[\text{цис-}VO_2(H_2O)_4]^+$, устойчивы, но при попытке выделения твердых солей разлагаются с образованием гидратированного оксида ванадия(V). В среде концентрированных серной и хлорной кислот ионы диоксованадия конденсируются, и раствор приобретает темно-красный цвет:



Безводный нитрат диоксованадия(V) получают окислением металлического ванадия диоксидом азота в ацетонитриле:

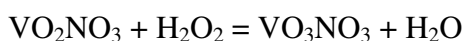


Продукт реакции представляет собой кирпично-красный порошок, разлагающийся водой.

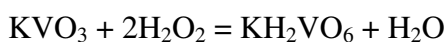
Таким образом, при медленном подкислении раствора ортованадата окраска постепенно изменяется от бесцветной (ортованадат, метаванадаты) до оранжевой (декаванадат и другие изополианионы), оранжево-красной (коллоидный раствор гидратированного V_2O_5) и, наконец, желтой и красной, характерной для катионных оксоформ ванадия (V). В сильнощелочной среде преобладает орто-форма ванадата VO_4^{3-} , в щелочных растворах - продукты ее частичного протонирования и конденсации (мета-формы), в слабощелочной, нейтральной и кислотной средах образуются изополиванадаты, которые при дальнейшем подкислении переходят в катионные оксо-формы (соли «ванадина») через область нейтральных форм («ванадиевая кислота»). Сходная картина наблюдается для любого гидроксида переходного металла, но здесь она осложнена процессами образования изополианионов. С этой точки зрения амфотерность гидроксида можно рассматривать в качестве способности образовывать в водном растворе как катионные, так и анионные формы, а о преобладании кислотных или основных свойств можно судить по интервалу pH, в котором существует нейтральная форма. Чем сильнее смещен этот интервал в щелочную область, то есть, чем шире область катионных форм, тем основнее оказывается гидроксид (рис. 4).

Ванадаты, образующиеся при твердофазном сплавлении V_2O_5 с гидроксидом или карбонатом металла, например, KVO_3 , CaV_2O_6 содержат в своем составе цепи из связанных общими вершинами тетраэдров или квадратных пирамид.

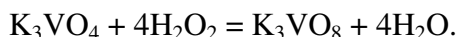
При добавлении пероксида водорода к раствору соли ванадина в сильноокислой среде возникает интенсивно-красное окрашивание, вызванное образованием пероксованадинкатиона $[VO(O-O)(H_2O)_3]^+$, который сокращенно записывают в виде VO_3^+ :



При pH от 3 до 9 преобладают дипероксомонооктаванадат-ионы $[VO(O-O)_2(H_2O)]^-$, придающие раствору желтый цвет:



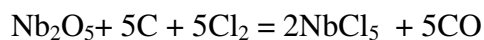
В щелочной среде возможно вхождение в координационную сферу ванадия еще двух пероксо-групп, что приводит к последовательному изменению окраски с желтой на зеленую и темно-синюю. Темно-синий раствор содержит тетрапероксованадат-ионы $[\text{V}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$, присутствующие в составе тетрапероксованадата калия K_3VO_8 . Препаративно его получают добавлением концентрированного раствора ортованадата к 30%-ному пероксиду водорода:



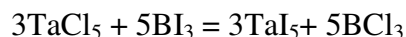
При нагревании это соединение разлагается с взрывом.

Среди высших галогенидов ванадия известен лишь фторид VF_5 , получаемый из простых веществ. Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой плавления чуть ниже комнатной (20°C). В газообразном состоянии он состоит из молекул в форме тригональной бипирамиды, а в кристалле - из октаэдров $[\text{VF}_6]$, связанных в бесконечные цепи общими вершинами.

Высшие хлориды и бромиды ниобия и тантала обычно получают из простых веществ или восстановительным галогенированием:



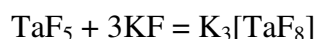
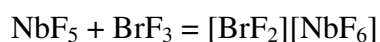
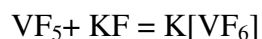
Для перевода их в иодиды используют реакции обмена:



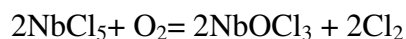
Высшие галогениды представляют собой твердые вещества, легко гидролизующиеся в воде и в растворах щелочей:



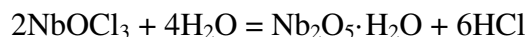
Наличие вакантных d-орбиталей и координационная ненасыщенность центрального атома обуславливает их Льюисову кислотность, проявляющуюся в реакциях с донорами электронной пары:



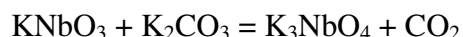
При пропускании тока воздуха над нагретым пентахлоридом ниобия образуется оксохлорид NbOCl_3 (хлористый ниобил):



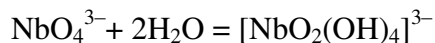
Это вещество кристаллизуется из эфира в виде белых шелковистых игл, которые необратимо разлагаются водой:



Образующийся белый аморфный осадок представляет собой гидратированный оксид ниобия. Он растворим как в кислотах, так и в щелочах, то есть подобно «ванадиевой кислоте» проявляет амфотерные свойства. При постепенном обезвоживании гидратированного оксида происходит внезапное сильное разогревание, связанное с кристаллизацией Nb_2O_5 . Благодаря высокой энергии кристаллической решетки это вещество, в отличие от гидратированной формы, устойчиво к действию растворов кислот и щелочей. Сплавлением оксида ниобия (V) с щелочами или карбонатами получают ниобаты, например, KNbO_3 со структурой перовскита. Дальнейшее нагревание до 1300°C с избытком щелочного реагента приводит к орто-форме, состоящей из тетраэдрических анионов:



Аномально низкое для ниобия координационное число в ортониобате объясняется большим избытком щелочи. При обработке водой ниобаты переходят в раствор, в зависимости от pH образуя различные оксо- и гидроксо-анионы:



В сильнощелочных средах преобладают октаэдрические ионы $[\text{NbO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$, которые при понижении кислотности среды объединяются в шестиядерные изополианионы $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, образованные из шести октаэдров MO_6 , сочлененных общими ребрами в единый октаэдр (рис. 5):



Они способны сохранять устойчивость, присоединяя от одного до трех протонов, последующее подкисление до $\text{pH} = 5$ приводит к осаждению гидратированного оксида. По сравнению с ванадатами осаждение нейтральной формы происходит в менее кислой среде, что свидетельствует об усилении основности гидроксидов металлов вниз по группе. При прокаливании изополиниобаты и танталаты переходят в метаформу:



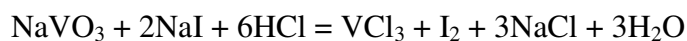
Тантал образует аналогичные соединения.

4. Соединения ванадия в низких степенях окисления

Восстановление раствора ванадата цинком или амальгамой натрия в кислотной среде приводит к последовательной смене окраски. Бесцветный вначале раствор при подкислении становится желтым за счет образования ионов диоксованадия, затем окраска последовательно сменяется желто-зеленой, синей, сине-зеленой и, наконец, становится фиолетовой. Такое изменение окраски соответствует ступенчатому восстановлению диоксованадия VO_2^+ до оксованадия(IV) VO^{2+} (синий раствор), ванадия(III) V^{3+} (сине-зеленый раствор) и ванадия(II) V^{2+} (фиолетовый раствор). Наблюдаемая вначале восстановления желто-зеленая окраска раствора объясняется оптическим смешением окрасок двух форм – диоксованадия и оксованадия. Подобное восстановление позволяет перпаративно получить лишь соли ванадия(II):



Для избирательного получения солей ванадия(III) проводят восстановление иодидом:



Получение солей оксованадия(IV) осуществляют, добавляя к подкисленному раствору ванадата этанол, стехиометрическое количество соли гидразина или пропуская через него сернистый газ:

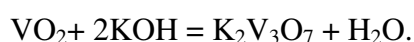


Оксид ванадия(IV) VO_2 , - вещество темно-синего или почти черного цвета, в структуре которого атомы ванадия, находящиеся в искаженных октаэдрах $[\text{VO}_6]$, попарно взаимодействуют друг с другом ($\text{V}-\text{V}$ 0.265 нм) с образованием связи. Это вещество препаративно получают нагреванием смеси высшего оксида с щавелевой кислотой:



Для диоксида ванадия характерны амфотерные свойства. Взаимодействие его с кислотами приводит к образованию растворов солей диоксованадия(IV) (ванадила), например, VOSO_4 (сульфат ванадила или оксованадия (IV)). Синюю окраску этим солям придают ионы $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, в которых присутствует двойная связь $\text{V}=\text{O}$. Твердофазным сплавлением диоксида ванадия с щелочами или карбонатами получают ванадаты разного

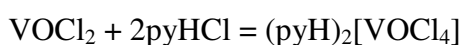
состава (например, CaV_3O_7 , CaV_4O_9 , CaVO_3 , CaV_2O_5), в структуре которых квадратные пирамиды $[\text{VO}_5]$ или октаэдры соединены в слои либо каркасы. При взаимодействии с водными растворами щелочей образуются желто-коричневые растворы изополиванадагов (IV), в которых содержатся полиядерные оксоанионы $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$, образованные квадратными пирамидами $[\text{VO}_5]$, соединенными ребрами и вершинами в замкнутую сферическую оболочку (рис. 6). При записи уравнений реакций часто используют простейшую формулу « $\text{V}_3\text{O}_7^{2-}$ »:



Таким образом, распределение различных форм в растворах солей ванадия (IV) в зависимости от pH в общих чертах сходно с химией водных растворов ванадагов(V): в кислой среде присутствуют катионы ванадила VO_2^+ , при pH 4 – 9 выделяется нейтральная форма гидроксида ванадила $\text{VO}(\text{OH})_2$ коричневого цвета, в щелочной среде присутствуют изополиванадагаты (IV) $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$. По сравнению с ванадием в высшей степени окисления область существования нейтральной формы смещена в сторону увеличения pH, что свидетельствует об усилении основных свойств гидроксидов при понижении степени окисления.

В кислотной среде водные растворы солей ванадила устойчивы к окислению, однако щелочные растворы полиоксованадагов (IV) со временем обесцвечиваются вследствие окисления кислородом воздуха.

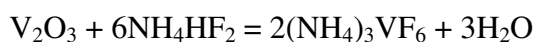
Хлорид ванадия (IV) VCl_4 представляет собой густую бурую жидкость, образующуюся при хлорировании ванадия. Она медленно разлагается уже при комнатной температуре, отщепляя хлор и превращаясь в трихлорид, поэтому ее выделение в чистом виде сопряжено с большими трудностями. На влажном воздухе вещество дымит, превращаясь в оксохлорид ванадия – хлористый ванадил VOCl_2 . Он кристаллизуется в виде блестящих пластинчатых кристаллов травянисто-зеленого цвета, очень гигроскопичных. Льюисова кислотность этого вещества проявляется при взаимодействии с хлоридами щелочных металлов или солянокислым пиридином в кислотной среде:



Оксид и гидроксид ванадия (III) лишь слабоамфотерны с заметным преобладанием основным свойств. Подобно другим трехзарядным катионам 3d-металлов, в растворе соли ванадия (III) сильно гидролизуются, зеленый цвет их

растворов также является следствием вхождения анионов в координационную сферу металла. Негидролизированные гексакваионы $[V(H_2O)_6]^{3+}$ в составе цезийванадиевых квасцов $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, придают им красно-фиолетовую окраску. При действии на соли ванадия (III) аммиака или щелочей выпадает аморфный зеленый осадок гидроксида $V(OH)_3$, который не растворяется в избытке реагента. На воздухе он легко окисляется.

При действии на раствор соли ванадия(III) избытком оксалата калия выпадает светло-зеленый осадок трисоксалатаванадата(III) калия $K_3[V(C_2O_4)_3]$. Все комплексы ванадия (+3) лабильны (t_{2g}^2 в октаэдрическом поле), их получают путем замещения лигандов или твердофазно. Синтез гексафторванадата (III) аммония осуществляют путем сплавления оксида ванадия (III) с избытком гидрофторида аммония:



Оксид и гидроксид ванадия (II) основны, они растворяются в кислотах с образованием фиолетовых растворов солей. Соли ванадия настолько сильные восстановители, что постепенно разлагают воду, выделяя из нее водород. Сульфат ванадия (II) $VSO_4 \cdot 7H_2O$ изоморфен с железным купоросом, образуя с ним смешанные кристаллы. Более устойчивым оказывается двойная соль со структурой шеннита $(NH_4)_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – аналог соли Мора. При восстановлении трихлорида ванадия водородом образуется дихлорид VCl_2 в виде светлозеленых блестящих чешуек, которые мгновенно расплываются на воздухе.

При уменьшении степени окисления кислотные свойства оксидов и гидроксидов через амфотерные сменяются основными, а восстановительная активность возрастает.

5. Соединения ниобия и тантала в низких степенях окисления

У 4d- и 5d-металлов 5 группы высшая степень окисления более устойчива, чем у ванадия. Низшие степени окисления у этих элементов стабилизируются за счет перекрывания d-орбиталей, то есть путем образования связей металл-металл. Восстановление Nb_2O_5 водородом при 1000 °C приводит к образованию черного диоксида NbO_2 со структурой рутила. Дальнейшее восстановление этого вещества (H_2 , 1700 °C) приводит к оксиду NbO серого

цвета, имеющий кубическую структуру и металлический тип проводимости. Особенностью структуры NbO (рис. 7) является упорядочивание кислородных вакансий. В нем атомы ниобия объединены в октаэдрические кластеры, в которых расстояние Nb-Nb (0,298 нм) приближается к аналогичному расстоянию в металле (0,285 нм). Это делает структуру настолько прочной, что вещество не взаимодействует с кислотами.

При спекании оксидов SrO и NbO₂ (1200 °C) или SrCO₃ и Nb₂O₅ в токе H₂ (1150 °C) образуются частично восстановленные ниобаты(IV) со структурой перовскита Sr_xNbO₃, которые за яркую окраску и электропроводность называют ниобиевыми бронзами. С ростом содержания стронция цвет бронз изменяется из темносинего (x = 0,8) в красный (x = 1). Бронзы используют в качестве кислородного электрода в топливных элементах.

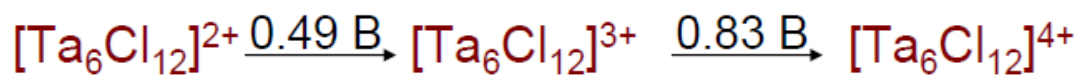
Восстановление растворов ниобатом цинком в солянокислой среде приводит к образованию гидратированного оксида ниобия(IV):



Восстановление NbCl₅ ниобием приводит к образованию хлорида Nb₃Cl₈. Это вещество состоит из треугольных кластерных группировок Nb₃Cl₄, в которых один атом хлора лежит в центре треугольника и связан с тремя атомами ниобия. Каждая группировка при помощи девяти мостиковых атомов хлора связана с шестью другими, расположенные вокруг нее в одной плоскости в виде мотива, напоминающего плотнейший слой.

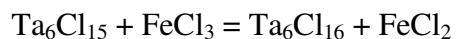
Помимо треугольных кластеров важную роль в химии аналогов ванадия играют октаэдрические кластеры. Если смесь NbCl₅ с порошком ниобия и хлоридом натрия нагревать длительное время в запаянной ампуле при 850°C, на стенках ампулы образуются кристаллы Na₄Nb₆Cl₁₈. При их растворении в соляной кислоте образуется зеленый раствор, из которого с помощью концентрированной соляной кислоты можно высалить черные кристаллы состава Nb₆Cl₁₄·8H₂O. Нитрат серебра осаждает из раствора этого вещества лишь одну седьмую часть содержащегося в ней хлора, что свидетельствует о его кластерном строении. Галогенид представляет собой катионный кластер [Nb₆Cl₁₂]²⁺, заряд которого нейтрализован хлорид-анионами. Молекулы воды находятся между кластерными группировками. Аналогичные кластерные галогениды известны и для тантала.

Кластерные группировки сохраняются не только в реакциях обмена анионов, но и устойчивы к электронному переносу:



зеленый желтый красно-коричневый.

Так, при действии на раствор $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_3$ хлорным железом происходит одноэлектронное восстановление:



Кластерная группировка сохраняется и в реакциях с основаниями Льюиса (рис. 8):

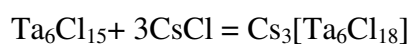


Рис.1 Строение оксида ванадия (V)

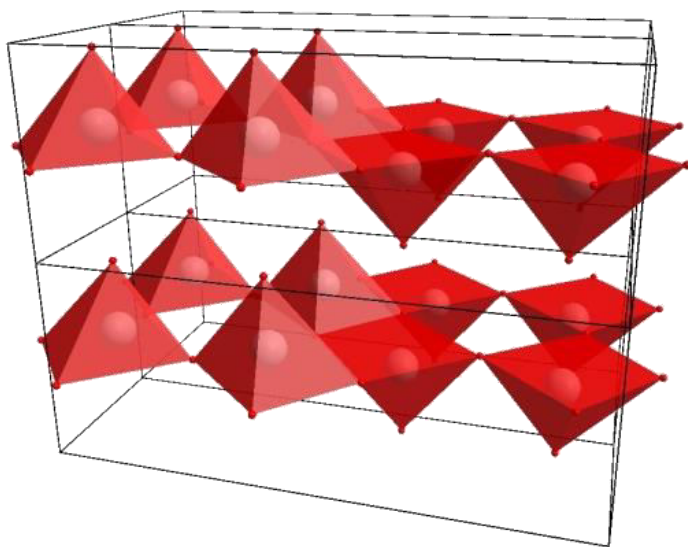
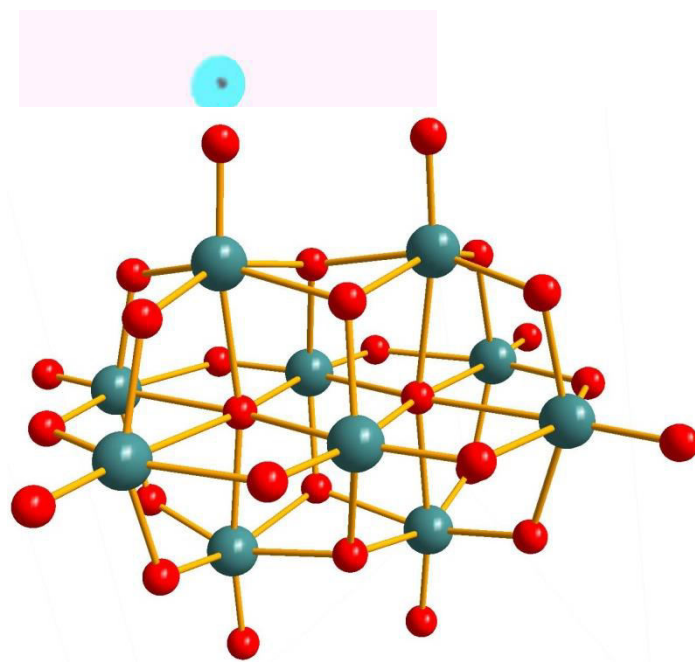


Рис. 2 Строение аниона $[\text{VOCl}_4]^-$



декаванадат-аниона $V_{10}O_{28}^{6-}$

Рис. 3
Строение

Рис. 4 Диаграмма состояния ванадия (V) в водных растворах

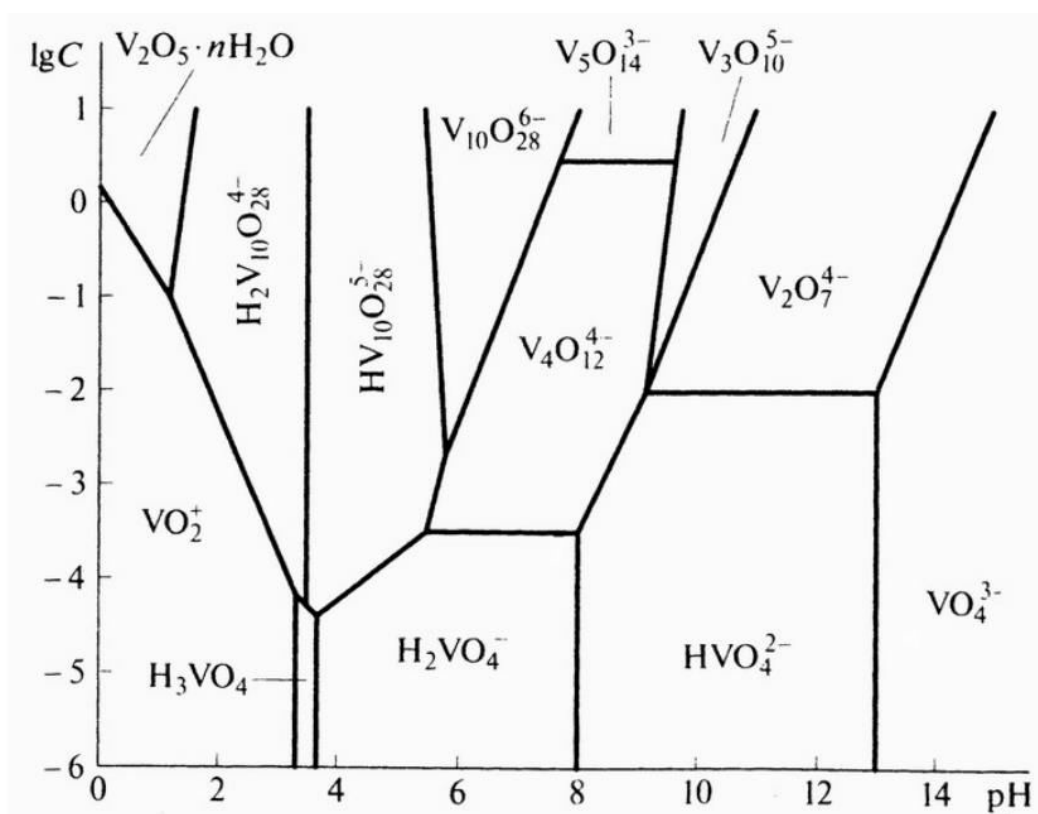


Рис. 5 Структура $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M = Nb, Ta$)

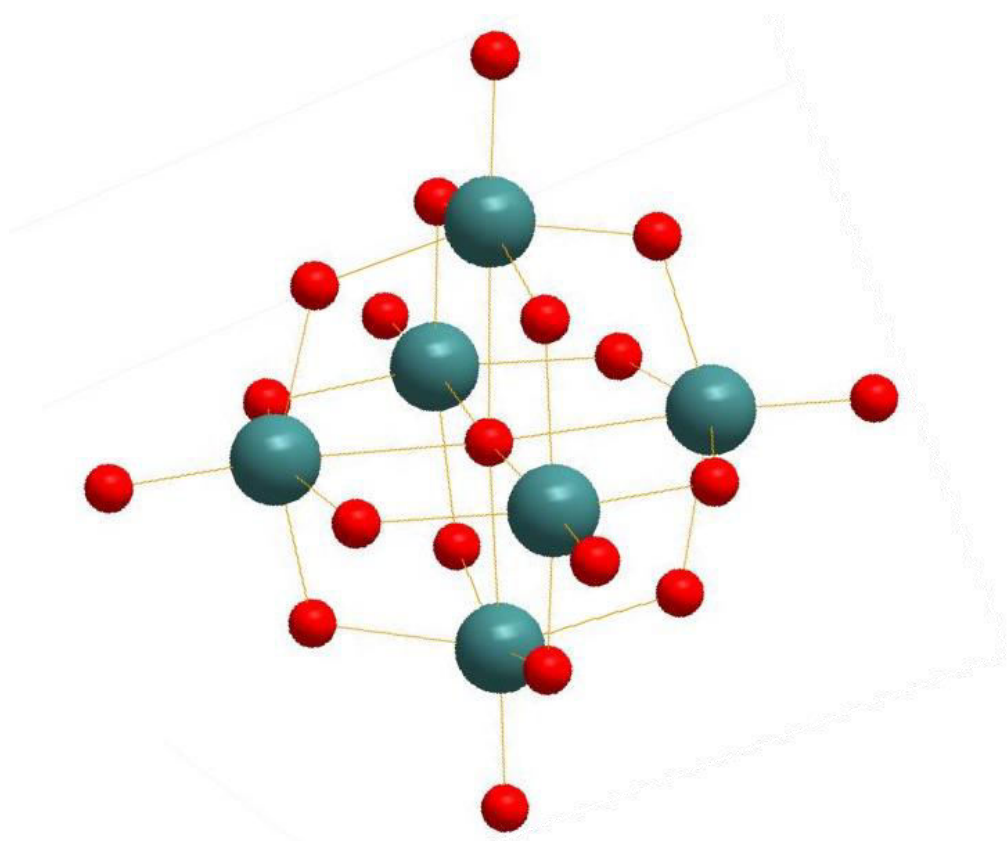


Рис. 6 Строение полиядерного оксоаниона $V_{18}O_{42}^{12-}$

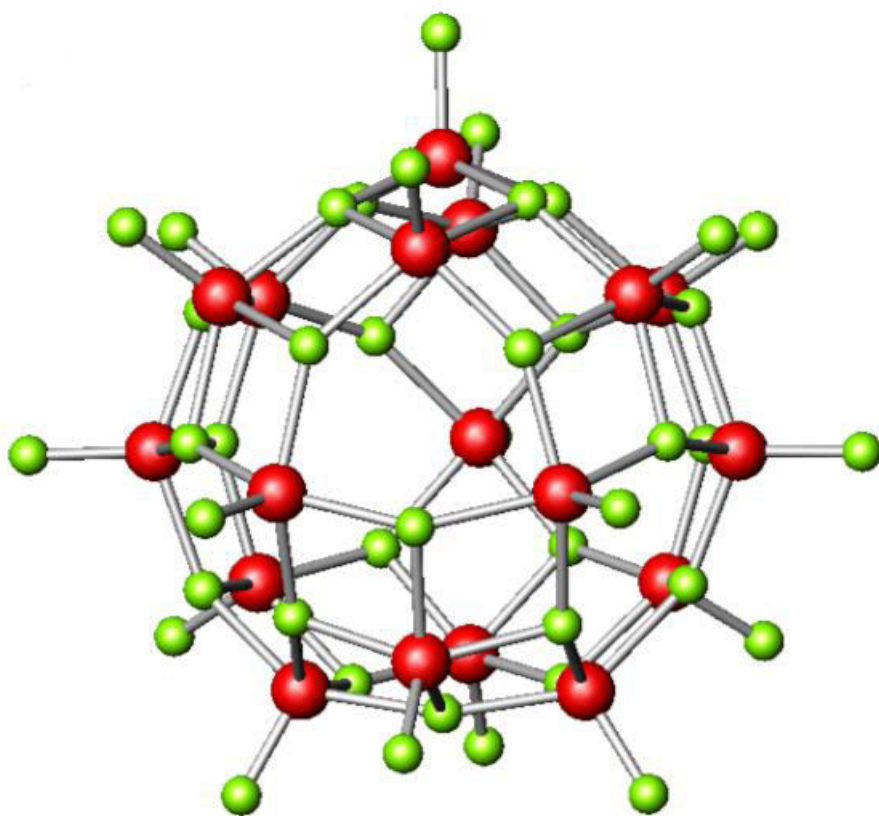


Рис. 7 Структура оксида ниобия NbO

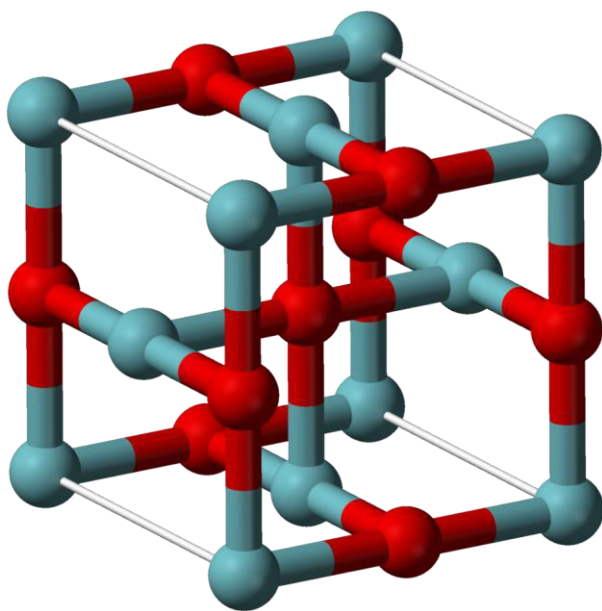
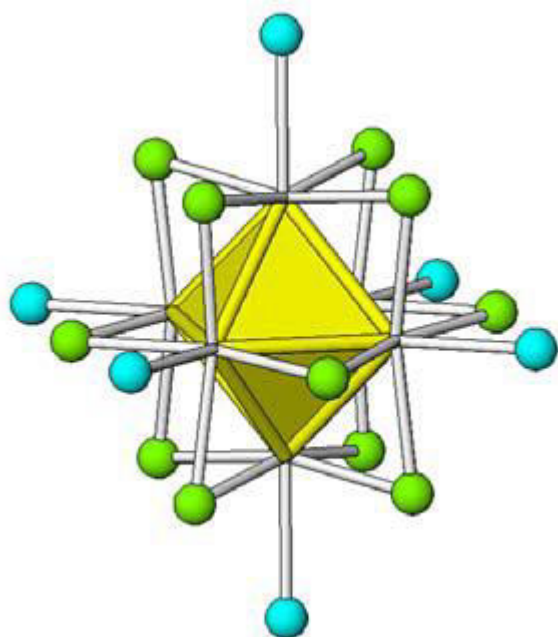


Рис. 8 Строение кластерной группировки $[Ta_6Cl_{18}]^{3-}$



Глава 3. Химия элементов шестой группы – хром, молибден, вольфрам

1. Общая характеристика

У элементов шестой группы d-подуровень близок к половинному завершению, поэтому энергетический зазор между основным и первым возбужденным состоянием небольшой. В случае хрома и молибдена более низким по энергии оказывается состояние $(n-1)d^5ns^1$, которое и является основным. Формально его можно представить как результат «перескока» электрона с ns- на $(n-1)d$ -подуровень. В атоме вольфрама основное состояние имеет конфигурацию $5d^46s^2$.

Радиусы атомов и ионов (табл. 1) возрастают при переходе от хрома к молибдену и практически не изменяются при дальнейшем переходе к вольфраму, их близкие значения у молибдена и вольфрама являются следствием лантаноидного сжатия. В то же время, разница в свойствах между этими двумя элементами более заметна, чем между 4d- и 5d-элементами четвертой и пятой групп: при движении по периоду влияние лантанидного сжатия на свойства атомов ослабевает. Величины первых энергий ионизации при переходе от хрома к вольфраму увеличиваются.

Эффект орбитального d-сжатия, хотя и приводит к тому, что радиусы атомов элементов 6 группы оказываются меньше, чем у элементов 4 и 5 групп, все же не приводит к существенному уменьшению радиуса d-орбиталей. Атом легко отдается находящиеся на них электроны, что стабилизирует высокие степени окисления. Особенно это заметно у 4d- и 5d-металлов, для которых высшая степень окисления оказывается наиболее устойчивой. Следствием орбитального сжатия является уменьшение координационного числа хрома(VI) в кислородных соединениях до 4, что существенно упрощает химию этого элемента в водных растворах. Для хрома, в отличие от ванадия, не известны полиоксометаллаты. В химии молибдена и вольфрама эти соединения играют заметную роль.

С увеличением степени окисления усиливаются кислотные и окислительные свойства. Так, гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляет только основные, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерные, а H_2CrO_4 – кислотные свойства. Для хрома наиболее устойчивой оказывается степень окисления +3, а для тяжелых элементов группы – высшая степень окисления +6.

Соединения элементов 6 группы в низких степенях окисления часто представляют собой кластеры со связью металл-металл, образованной путем d-d перекрывания. При движении вниз по группе пирсоновская кислотность элементов возрастает, что приводит к богатой химии сульфидов и тиокомплексов у молибдена и вольфрама. Устойчивость

кластеров в низких степенях окисления также усиливается при связывании с мягкими основаниями Пирсона (фосфид, иодид, карбид).

Элементы 6 группы образуют карбонилы $M(CO)_6$. Такая стехиометрия соответствует образованию 18-электронной оболочки. Синтез карбониллов проводят не прямым синтезом, а косвенным путем, например

THF



Карбонилы представляют собой бесцветные твердые вещества молекулярного строения. При нагревании в инертной атмосфере они разлагаются, образуя мелкий порошок металла. При взаимодействии с аренами три молекулы CO в карбонилах замещаются на молекулу арена (рис. 1). Связь арена с металлом реализуется за счет взаимодействия ароматической π -системы с d-орбиталями металла. Аналогичное взаимодействие имеет место и в дибензолхроме (рис. 1), темно-коричневые кристаллы которого образуются при восстановлении хлорида хрома(III) алюминием в бензоле. Дибензолхром хорошо растворяется в органических растворителях, легко возгоняется, а при нагревании разлагается с выделением хрома. Восстановлением карбониллов получают карбонилаты, содержащие переходный металл в отрицательной степени окисления, например, $Na_2[Cr(CO)_5]$.

Хром – средний по распространенности элемент (0.012 мас. %), встречающийся преимущественно в кислородных соединениях в степени окисления + 3 ($FeCr_2O_4$ хромистый железняк), хотя известны и минералы – хроматы(VI), например, оранжево-красный крокоит $PbCrO_4$. Молибден и вольфрам относят к числу редких элементов ($\sim 10^{-3}$ мас. %), их важнейшие минералы представляют собой кислородные соединения ($CaWO_4$ шеелит, $(Fe,Mn)WO_4$ вольфрамит) или сульфиды (молибденит MoS_2).

Таблица 1. Свойства элементов 6-й группы и ими образованных простых веществ

	Cr	Mo	W
Атомный номер	24	42	77
Электронная конфигурация	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
Атомный радиус, пм	127	139	140
Первая энергия ионизации,	6,77	7,10	7,98

эВ			
Вторая энергия ионизации, эВ	15,50	16,15	17,70
Шестая энергия ионизации, эВ	90,60	68,00	60,90
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1,56	1,30	1,40
Степени окисления	??	??	??
Температура плавления, °С	1860	2620	3410
Температура кипения, °С	2680	4630	5700
Плотность, г/см³	7,23	10,22	19,30
$E^0 (M^{3+} / M^0), В$	-0,74	-0,20	-0,11

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

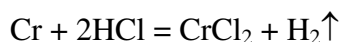
Хром, молибден и вольфрам – светло-серые тугоплавкие металлы, имеющие объемноцентрированную кристаллическую решетку. Многие механические свойства этих металлов, включая твердость, определяются содержанием в них микроколичеств углерода, азота и кислорода, которые способны изменять их структуру. Поэтому металлы технической чистоты по твердости превосходят сталь, царапают стекло. Вниз по группе

прочность кристаллической решетки металлов растет, что объясняется увеличением перекрывания наполовину заполненных $(n-1)d$ -орбиталей.

2.2. Химические свойства простых веществ

Химическая активность простых веществ уменьшается вниз по группе. Однако, при умеренных температурах все три металла устойчивы к коррозии благодаря тонкой защитной пленке оксида Cr_2O_3 со структурой корунда. При нагревании металлы реагируют с кислородом, образуя оксиды (Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3), хлором (CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6) и другими галогенами, серой, азотом, фосфором и многими неметаллами с образованием бинарных соединений. Многие из них (например, CrN со структурой NaCl) обладают высокой твердостью и используются для упрочнения режущих поверхностей стальных изделий. Для получения карбида вольфрама WC из простых веществ процесс проводят через газовую среду. Для этого смесь порошков вольфрама и угля нагревают до 1300° в атмосфере водорода. Образующиеся при гидрировании угля углеводороды (C_2H_4 , C_2H_2) разлагаются на поверхности вольфрама, образуя фазу карбида.

Хром, в отличие от тяжелых металлов группы, растворяется в кислотах-неокислителях. Если реакцию проводить без доступа воздуха, образуется сине-голубой раствор соли хрома(II):

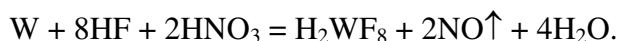


На воздухе голубое окрашивание растворов сменяется на зеленое, что обусловлено окислением ионов хрома(II) до хрома(III):



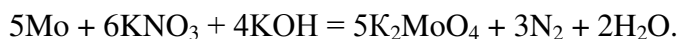
С кислотами-окислителями: концентрированной серной и азотной – при комнатной температуре хром не взаимодействует, но горячие концентрированные кислоты переводят металл в соли хрома(III).

Молибден и особенно вольфрам гораздо более устойчивы к действию кислот, чем хром. Для перевода их в раствор удобно использовать смесь концентрированных плавиковой и азотной кислот:



В отличие от вольфрама, молибден хорошо растворим в горячих концентрированных растворах азотной или серной кислот.

Все три металла могут быть окислены при сплавлении в щелочном расплаве:



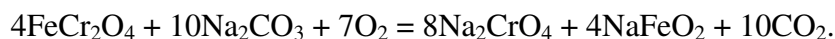
2.3. Получение и применение

Промышленным сырьем для производства хрома служит хромистый железняк FeCr_2O_4 . При восстановлении его коксом в электропечах



образуется феррохром – сплав, содержащий до 35% железа и до 5% углерода.

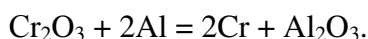
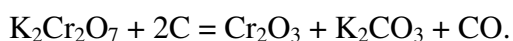
Для получения технического хрома хромистый железняк подвергают окислительному плавнению в щелочной среде:



Полученный твердый спек выщелачивают водой, при этом железо выделяется в виде гидроксида. Раствор, содержащий хромат натрия, подкисляют. В присутствии ионов калия из него кристаллизуется дихромат калия, растворимость которого ниже, чем у натриевой соли:

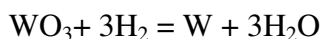


Дихромат калия восстанавливают коксом до оксида, из которого алюмотермией получают хром:



Наиболее чистый хром в промышленности получают электролизом.

Для получения молибдена и вольфрама обогащенные руды переводят в триоксиды, которые восстанавливают водородом. Триоксид молибдена образуется при прокаливании молибденита. Для получения вольфрама вольфрамит подвергают щелочному вскрытию сплавлением с содой, из полученного спека осаждают вольфрамовую кислоту, которую нагреванием переводят в оксид:



При восстановлении оксидов металлы получают в виде порошка. Из-за высокой температуры плавления простое сплавление порошка вольфрама в слиток требует больших затрат. Поэтому порошок не плавят, а прессуют и спекают при 1400°C , а затем нагревают до 3000°C , пропуская электрический ток. При этом он превращается в штабик, который можно формовать. Крупнокристаллические слитки вольфрама и молибдена получают электронно-лучевой плавкой в вакууме при $3000\text{--}3500^\circ\text{C}$.

Ежегодное мировое производство хрома составляет примерно 0,75 млн. тонн. Большое количество хрома используется при производстве нержавеющей стали, обладающих уникальной устойчивостью к коррозии. Из нержавеющей стали изготавливают лопасти турбин, корпуса подводных лодок, а также трубы,

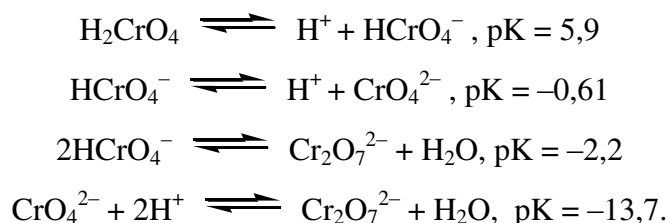
металлочерепицу, столовые приборы. Для защиты от коррозии и с декоративной целью изделия из стали хромируют, покрывая их пленкой хроматолщиной не более 5 мкм. Благодаря высокой отражательной способности хромовые покрытия используют в производстве зеркал, прожекторов. Никелевые сплавы, содержащие до 20 % хрома (нихромы) обладают высоким сопротивлением и при прохождении тока сильно нагреваются. Из них изготавливают нагревательные элементы печей. Соединения хрома используются в качестве пигментов, ингибиторов коррозии, катализаторов

Основное применение молибдена и вольфрама связано с производством износостойких жаропрочных конструкционных сплавов, а также сплавов, устойчивых в агрессивных средах (из них изготавливают химические реакторы). Соединения молибдена используют в качестве катализаторов, а дисульфид молибдена – в качестве твердой смазки.

3. Кислородные соединения в степени окисления +6

Оксид хрома(VI), или хромовый ангидрид CrO_3 представляет собой темно-красные легкоплавкие кристаллы, состоящие из тетраэдров CrO_4 , связанных вершинами в цепи (рис. 2).

При растворении его в воде образуется желто-оранжевый раствор, в котором присутствуют хромат- и гидрохромат-ионы, а также продукты их конденсации. Эти процессы описываются равновесиями:



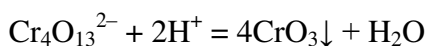
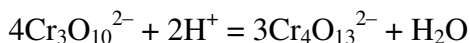
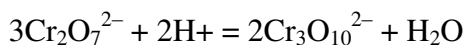
При сильном разбавлении раствора равновесие смещается в сторону хромат-ионов, а при концентрировании – в сторону дихромата и других продуктов поликонденсации. Конечным таким продуктом является сам хромовый ангидрид. Таким образом, это вещество можно рассматривать как ангидрид хромовой и бесконечного количества полихромовых кислот, ни одна из которых не выделена в индивидуальном виде в силу высокой лабильности.

В отличие от самих кислот получить их соли не представляет никакого труда. Хроматы и дихроматы хорошо изучены. Обе эти формы устойчивы в воде, причем pH их водных растворов близок к нейтральному. Взаимные переходы между хромат- и дихромат-ионами осуществляются при изменении кислотности среды. В кислых растворах устойчивы дихроматы, а в щелочной – хроматы. О взаимных превращениях этих солей легко судить по изменению окраски: хроматы имеют желтый цвет, а

дихроматы – оранжевый. Например, при подкислении желтого раствора K_2CrO_4 образуется оранжево-красный раствор бихромата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

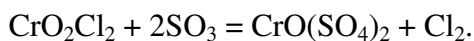


При более сильном подкислении оранжевые дихроматы превращаются в красные трихроматы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и красно-коричневые тетрахроматы $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, и, наконец, в алый гидратированный триоксид хрома, который выпадает из раствора при действии концентрированной серной кислоты:



Все они представляют собой тетраэдры $[\text{CrO}_4]$ (рис. 3), соединенные в цепи общими вершинами. В среде концентрированной серной кислоты осадок хромового ангидрида растворяется с образованием растворов, содержащих хром в катионной форме – в виде ионов диоксохрома(+6) или хромил CrO_2^{2+} . Однако полученные в твердом виде «соли» не содержат таких ионов, а представляют собой ковалентные соединения, чувствительные к действию влаги и в ее присутствии претерпевающие необратимый гидролиз. Среди них наиболее известен хлористый хромил CrO_2Cl_2 ,

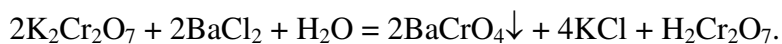
При взаимодействии хлорида хромил с серным ангидридом в хлористом сульфуре образуется оксосульфат хрома(VI):



В отличие от ванадия(+5), хром(+6), благодаря большему d-сжатию и более высокому заряду имеет меньший радиус, что препятствует повышению координационного числа до 5 или 6.

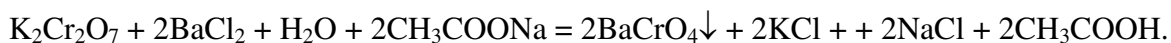
Яркая окраска соединений хрома(+6) обусловлена полосой переноса заряда, то есть переносом электрона со связывающих молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на атомах кислорода, на разрыхляющие молекулярные орбитали, локализованные на атоме хрома.

Равновесие хромат-дихромат в водном растворе может быть смещено путем осаждения нерастворимых хроматов некоторых двухзарядных катионов: например,



При этом происходит самоподкисление, благодаря чему часть дихромат-ионов удерживается в растворе. Поэтому даже с помощью добавления избытка соли бария невозможно добиться полного осаждения хрома - раствор сохраняет желто-оранжевый цвет. Чтобы количественно осадить весь хром, содержащийся в растворе, вводят ацетат

натрия. Двухромовая кислота по силе превосходит уксусную, и поэтому вытесняет ее из солей:



Соединения хрома(+6) – типичные окислители, активность которых зависит от кислотности среды. Чем ниже pH раствора, тем выше окислительный потенциал и тем эффективнее протекает окисление. Именно поэтому наиболее сильно окислительные свойства выражены у солей хрома и хромового ангидрида, которые способны воспламенять многие органические вещества:



В лабораторной практике в качестве окислителей часто используют дихроматы, хотя по окислительной активности они уступают перманганатам. Так, дихромат калия способен окислить лишь концентрированную соляную кислоту, а в стандартных условиях при 1M концентрациях реагентов реакция

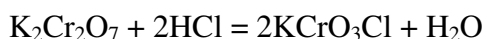


термодинамически невозможна.

Гидрохроматы в твердом виде не получены, но присутствуют в растворах хроматов и дихроматов в кислотной среде. При высокой концентрации анионов, выступающих в роли лигандов, например, хлорид- или гидросульфат-ионов, возможно замещение на них OH-группы в гидрохромате:



Так, при действии на охлажденный раствор дихромата калия крепкой соляной кислотой образуются оранжевые призматические кристаллы хлорохромата калия:



Они разлагаются водой, превращаясь в дихромат, но могут быть перекристаллизованы из ледяной уксусной кислоты или из ацетона.

Высшие оксиды молибдена и вольфрама представляют собой светло-желтые кристаллические порошки, которые в отличие от хромового ангидрида лишь в незначительной степени растворимы в воде. При подкислении растворов молибдатов и вольфрамов до pH 2 – 3 образуется желтый кристаллический осадок дигидрата $[\text{MO}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, состоящий из октаэдров $\text{MO}_5(\text{H}_2\text{O})$ соединенных общими вершинами в слои. Из горячих растворов кристаллизуются моногидраты. В сильно разбавленных растворах присутствуют нейтральные частицы $[\text{M}(\text{OH})_6]$ и ионы $[\text{M}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$.

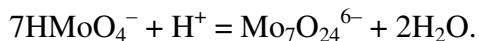
Гидратированные оксиды молибдена и вольфрама амфотерны, хотя кислотные свойства у них преобладают. Именно с этим связано тривиальное название этих веществ – молибденовая и вольфрамовая кислоты. При движении вниз по группе область pH, при

которой в растворе существует нейтральная форма, сдвигается вправо. Это свидетельствует об ослаблении кислотных свойств при переходе от хрома к вольфраму.

Свойства водных растворов молибдена(VI) и вольфрама(VI) находят аналогии в химии металлов V группы. В сильноокислой среде, при $pH < 1$, эти элементы присутствуют в растворе в виде ионов молибденила и вольфрамила MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} , в которых молекулы воды дополняют координационную сферу металла до шести ($[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$). Две связи $M=O$ находятся в этих ионах в цис-положении друг к другу, что позволяет использовать для их образования две различные t_{2g} -орбитали. В присутствии анионов, способных выступать в роли лигандов, из растворов могут быть получены оксокомплексы ($[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$), которые в среде концентрированной соляной кислоты образуют соли, например, $Cs_2[MoO_2Cl_4]$.

В щелочных средах молибден и вольфрам присутствуют в растворе в форме оксо-анионов MoO_4^{2-} , имеющих форму тетраэдра. Им соответствуют простые молибдаты и вольфраматы, например, Na_2MoO_4 , K_2WO_4 .

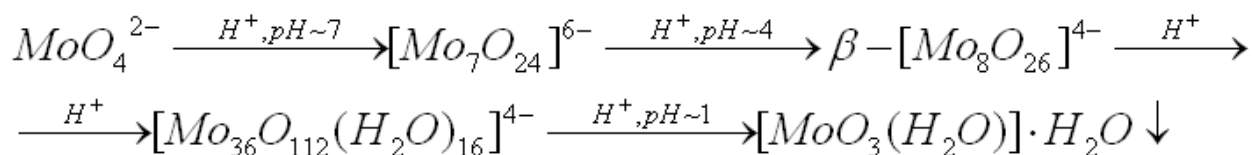
При подкислении тетраэдры MoO_4^{2-} частично протонируются, сначала конденсируются подобно хроматам, образуя ди- и три-молибдаты ($Mo_2O_7^{2-}$ и $Mo_3O_{10}^{2-}$). Затем они перестраиваются в октаэдры MoO_6 и конденсируются, превращаясь в различные изополианионы. В растворах молибдатов с концентрацией выше 0,001 М наиболее устойчивым при pH 5 – 6 оказывается гептамолибдат $Mo_7O_{24}^{6-}$, образование которого описывается уравнением



Процесс образования гептамолибдата, безусловно, многостадийен, однако в растворе практически не удастся обнаружить изополианионы, содержащие промежуточное число атомов молибдена. Это может быть объяснено высокими значениями константы равновесия и константы скорости реакции образования гептамолибдата. При дальнейшем подкислении до pH 4 – 5 в растворе преобладает октамолибдат, который препаративно получают, растворяя в горячем растворе гептамолибдата молибденовый ангидрид:



При дальнейшем подкислении образуются еще более сложные анионы (рис.4), которые при $pH \approx 1$ образуют осадок молибденовой кислоты. Схематично этот процесс может быть представлен в виде



Гептамолибдат-ион имеет структуру, образованную из семи октаэдров, соединенных общими ребрами, которую можно вывести из декаванадата путем удаления двух смежных октаэдров среднего слоя. Высокую устойчивость аниона $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ объясняют тем, что при такой геометрии каждый из октаэдров MoO_6 содержит по две связи $\text{Mo}=\text{O}$, находящиеся в цис-положении друг к другу, то есть под углом, близким к 90° . Именно это способствует наиболее эффективному π -связыванию, осуществляемому при перекрывании вакантных t_{2g} -орбиталей молибдена, угол между которыми как раз и равен прямому, с заполненными p -орбиталями кислорода.

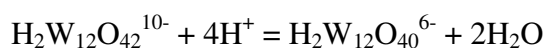
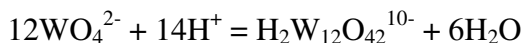
Ионы гептамолибдата проще всего кристаллизуются из раствора в виде аммонийной соли. Гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании до 400°C вещество разлагается:

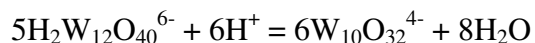


При комнатной температуре в водном растворе реакция протекает в обратном направлении. Введение в растворы гептамолибдата двухзарядных катионов M^{2+} (Mn , Co и др) приводит к образованию гетерополисоединений, например, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{M}_4\text{Mo}_4\text{O}_{18}$, которые при кипячении образуют нерастворимые в воде молибдаты MMoO_4 . Образование ортомолибдата в этом случае происходит в слабокислой среде за счет высокой энергии кристаллической решетки.

При подкислении раствором средних вольфрамов, содержащих тетраэдрический анион WO_4^{2-} , устойчивый в щелочной среде, также происходят процессы поликонденсации, но образуются изополианионы другого состава (рис. 5). В слабокислой среде наиболее устойчив додекавольфрамат $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$, называемый паравольфраматом. Натриевая соль $\text{Na}_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из растворов гидроксида натрия, нейтрализованных вольфрамовым ангидридом до pH 6.

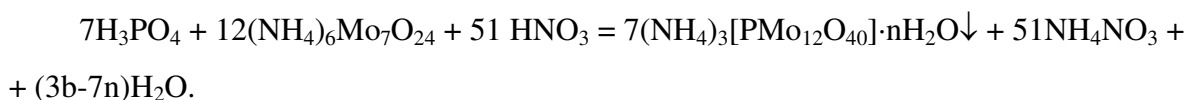
Паравольфрамат-ион имеет замкнутую структуру из сшитых ребрами и вершинами октаэдров, в центре которой расположена полость. В отличие от гептамолибдата, его структура более конденсирована: октаэдры WO_6 имеют не две свободные вершины, занятые связями $\text{W}=\text{O}$, а только одну. Эта структура стабилизирована двумя протонами, входящими в состав двух OH -групп, находящихся внутри полости и участвующих в образовании большого числа внутримолекулярных водородных связей с другими атомами кислорода. В более кислых средах паравольфрамат переходит в метавольфрамат (pH ≈ 3), также стабилизированный двумя протонами, а затем в декавольфрамат (pH ≈ 2):





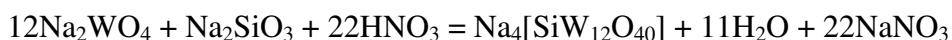
Таким образом, в слабокислой среде молибдаты и вольфраматы присутствуют в растворе в виде различных изополианионов, которые находятся в равновесии друг с другом. Некоторые из этих ионов имеют структуру, способную включать в себя структурный фрагмент $[\text{XO}_4]$ или $[\text{XO}_6]$, где X – это гетероатом, например, бор, кремний, фосфор, а также многие 3d-металлы – хром, марганец, железо, кобальт. Такие частицы называют гетерополианионами, а вещества, в состав которых они входят – гетерополисоединениями. В гетерополианионах гетероатом расположен в тетраэдрической или октаэдрической полости, образованной атомами кислорода соседних октаэдров.

Образование гетерополисоединений происходит при взаимодействии молибдатов или вольфраматов с растворами, содержащими ионы гетероатомов – в случае неметаллов – это тетраэдрические оксоанионы, а в случае металлов – гексааквакомплексы. Например, желтый осадок 12-молибдофосфата образуется при взаимодействии фосфат-ионов с молибденовой жидкостью – раствором гептамолибдата в азотной кислоте:



Эта реакция используется для качественного определения фосфат-ионов.

12-Молибдофосфат-анион имеют строение, в основе которого лежит структурный элемент Mo_3O_{10} , представляющий собой три октаэдра MoO_6 , соединенные общими ребрами в цикл. Вся структура состоит из четырех фрагментов Mo_3O_{10} , соединенных общими вершинами в замкнутый полиэдр. В центре его находится тетраэдрическая полость, занимаемая гетероатомом. Эта структура была впервые установлена Дж. Кеггиным для 12-молибдофосфата аммония и носит его имя. Соединения со структурой Кеггина устойчивы и не разлагаются концентрированными минеральными кислотами, поскольку вводимые протоны не разрушают связей $\text{M}-\text{O}-\text{M}$, а гетероатом надежно защищен от внешнего воздействия. Синтез их ведут в сильноокислой среде. Соединения со структурой Кеггина известны и для вольфрама. Примером служит 12-вольфрамосиликат натрия (рис. 6), выделяющийся в виде бесцветных призматических кристаллов из растворов вольфрамата натрия и силиката натрия в кислой среде:



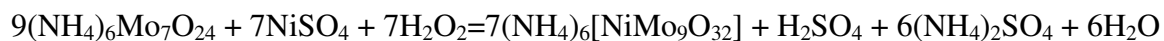
Известно большое количество структур, производных от структуры Кеггина. Примером служит структура Доусона, в которой два фрагмента структуры Кеггина соединены друг с другом напрямую (рис. 7). Такую структуру имеет, например, 18-вольфрамодифосфат аммония. Зеленовато-желтые кристаллы этого вещества образуются

при длительном кипячении раствора, содержащего 1 моль вольфрамата аммония и 4 моля фосфорной кислоты, и последующем охлаждении:



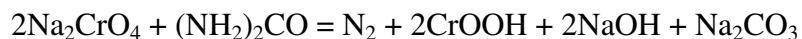
Структуру Доусона можно описать, как два аниона со структурой Кеггина, каждый из которых лишен одного из фрагментов M_3O_{10} , сросшиеся в единое геометрическое тело.

Многие октаэдрические гетерополиметаллаты ряда 1:6 имеют структуру Андерсона, которую ученый ошибочно приписывал гептамолибдату. Соединения такого строения были получены позднее. Их синтез проводят из слегка подкисленных ($\text{pH} = 4-5$) водных растворов. Гетероатом в этом случае находится в центре кольца, образованного из шести октаэдров $[\text{MO}_6]$, связанных общими ребрами. Так как катион гетероатома-металла оказывается в центре октаэдра из атомов кислорода, окраска соединений практически идентична окраске гексааквакомплексов этих металлов. Прозводной от структуры Андерсона (рис. 7), в которой гетероатом надежно изолирован в центре аниона, является структура 9-молибдоникелата(IV) аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис.), темно-красные кристаллы которого образуются при окислении ионов никеля пероксидом водорода в растворе гептамолибдата при $\text{pH} 4 - 4,5$:

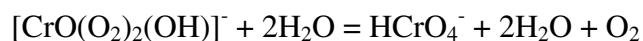


Высокая устойчивость гетерополианиона и сильное экранирование гетероатома в структуре позволяют стабилизировать никель в неустойчивой степени окисления +4 и увидеть окраску гексаакваиона $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, не существующего в растворе.

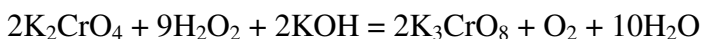
При движении вниз по группе окислительные свойства соединений элементов в высшей степени окисления убывают. Молибдаты и особенно вольфраматы – очень слабые восстановители. Так, водород в момент выделения способен восстановить хром до степени окисления +2, молибден до +3, а вольфрам только до +5. При нагревании горячих растворов металлатов(+6) с мочевиной восстанавливается только хром, превращаясь в оксогидроксид:



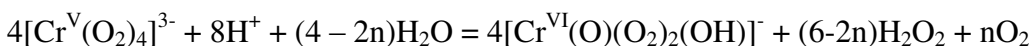
Высокая окислительная активность хрома(+6) проявляется и при образовании пероксоединений. При действии на разбавленный раствор хромата или дихромата пероксида водорода происходит изменение окраски, связанное с образованием неустойчивого дипероксокомплекса хрома(VI). При нагревании или просто при стоянии он разлагается, выделяя кислород. Таким образом, хром(VI) выступает в роли гомогенного катализатора разложения перекиси:



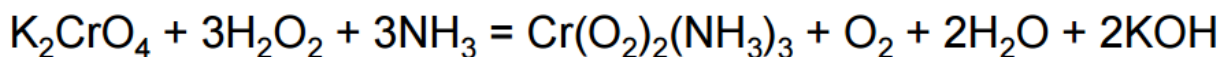
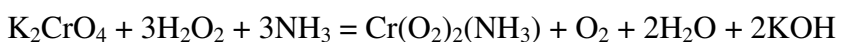
В пероксохромате(VI) хром оказывается в октаэдрическом окружении из двух η^2 -пероксо-группировок, гидроксила и оксо-группы, с которой он связан кратной связью. Если опыт по взаимодействию дихромата с перекисью проводить в присутствии диэтилового эфира, то эфирный слой окрашивается в ярко-синий цвет. Такая окраска свойственна образующемуся дипероксо соединению $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2(\text{Et}_2\text{O})]$, которое переходит в эфирный слой. При $\text{pH} < 1$ пероксокомплексы окисляют перекись до кислорода, превращаясь в катионы хрома(III). В щелочной среде происходит последовательное замещение четырех атомов кислорода в хромате пероксо-группировками и одноэлектронное восстановление хрома:



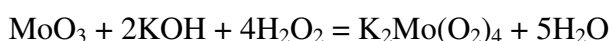
Твердый тетрапероксохромат(V) может быть выделен в виде красно-коричневых кристаллов, которые неустойчивы даже к слабому нагреванию. При подкислении он переходит в дипероксохромат(VI), который в щелочной среде в присутствии перекиси вновь восстанавливается до тетрапероксохромата(V). Эти превращения сопровождаются изменением окраски и частичным каталитическим разложением перекиси:



В присутствии аммиака происходит более глубокое восстановление хрома с образованием коричневых кристаллов дипероксотриамминхрома(III) (рис. 8):



Молибден и вольфрам, подобно хрому, образуют пероксо соединения, однако даже в щелочной среде они сохраняют высшую степень окисления:



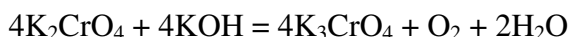
По сравнению с хромом молибден и вольфрам имеют высокое сродство к сере и образуют тиопроизводные, устойчивые в водном растворе. При пропускании сероводорода через аммиачный раствор молибдата или вольфрамата аммония образуется темно-красный раствор, из которого кристаллизуется тиометаллат $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$. Тиомолибдат и тиовольфрамат-анионы имеют форму тетраэдра и служат исходными реагентами для получения других тиопроизводных. Например, в присутствии трисульфида аммония окраска водного раствора тиомолибдата натрия становится темно-коричневой, а в присутствии крупного однозарядного катиона алкиламмония из него кристаллизуется соль, в анионе которой атом молибдена координирован четырьмя η^2 -бидентатными тетрасульфидными группировками и одним атомом серы (рис. 9):



Тиометаллаты устойчивы в водном растворе в нейтральной и щелочной среде, а при подкислении разрушаются, превращаясь в трисульфиды.

4. Кислородные соединения в степенях окисления +4, +5

Соединения хрома в степенях окисления +4 и +5 подобно хрому в высшей степени окисления – типичные окислители, способные к диспропорционированию. Темно-зеленые порошки хроматов(V) образуются при термолизе хроматов(VI) в инертной атмосфере в присутствии карбонатов, оксидов и гидроксидов металлов:

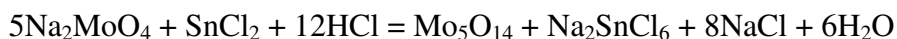


При спекании с оксидом хрома(III) они переходят в изумрудно-зеленые хроматы(IV), например, Ba_2CrO_4 . Они разлагаются водой и растворами кислот.

Оксид хрома(IV) CrO_2 представляет собой черный порошок со структурой рутила и металлической проводимостью, использующийся в качестве магнитного рабочего вещества в записывающих устройствах. Он образуется при термолизе соединений хрома (дихромат аммония на воздухе, нитрат хрома(III), хромовый ангидрид и др) в присутствии кислорода при температуре около 400°C . При более сильном нагревании он разлагается, превращаясь в Cr_2O_3 . При внесении его в соляную кислоту выделяется хлор:



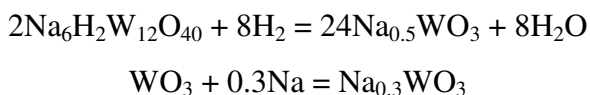
Восстановление молибдатов и вольфраматов до низких степеней окисления протекает при $\text{pH} < 6$, то есть в области изополисоединений. А при действии разных восстановителей (сероводород, хлорид олова(II), глюкоза, сернистый газ) образуются коллоидные растворы разных оттенков синего цвета – молибденовые и вольфрамовые «сини». Растворимые формы «синей» представляют собой конденсированные в гигантские кольца, частично восстановленные изополимолибдаты и вольфраматы, например, $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{448}(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$. Со временем они агрегируются, образуя аморфные оксигидроксиды M(V, VI) (частичный заряд отдельных макроциклов компенсирован ионами щелочных металлов) переменного состава, которые условно записывают в виде « M_5O_{14} »:



Сини устойчивы на воздухе и легко адсорбируются природными волокнами, окрашивая их в синий цвет. «Сини» образуются также и при восстановлении гетерополисоединений. Более глубокое восстановление при использовании вместо цинка амальгамы натрия приводит к изменению цвета «синей» на оливковый, а затем и на красный, который соответствует, например, оксигидроксиду $\text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_8$.

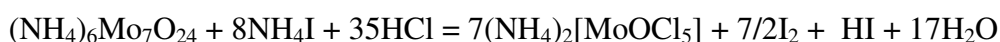
Восстановление вольфраматов водородом или щелочным металлом приводит к образованию веществ, называемых вольфрамовыми бронзами. Они представляют собой

частично восстановленные вольфраматы со структурой перовскита M_xWO_3 , где $x < 1$, М - щелочной металл:



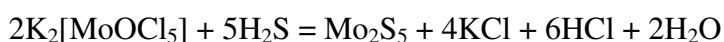
Окраска бронз зависит от содержания щелочного металла: при $x \sim 0.9$ они золотисто-желтые, при $x \sim 0.4 - 0.6$ красные, при $x \sim 0.26 - 0.4$ фиолетово-серые. Желтые и красные бронзы обладают не только металлическим блеском, но и металлической проводимостью. Металлические бронзы химически инертны – они не растворимы в воде и не взаимодействуют даже с концентрированными растворами кислот, за исключением плавиковой. При нагревании на воздухе они окисляются до вольфрамата натрия. Для молибдена образование бронз менее характерно. Они менее устойчивы и получены восстановлением молибдатов при высоких давлениях.

При восстановлении гептамолибдата иодидом аммония в солянокислом растворе кристаллизуется светло-зеленый оксохлоропентамолибдат(V) (рис. 10):



В воде он гидролизуется, образуя желто-орнажевый раствор, в котором присутствует гидратированные ионы $[Mo_2(\mu-O)_2O_2]^{2+}$. Диамагнетизм этих частиц указывает на наличие связи металл-металл. Димеры $Mo_2O_4^{2+}$ сохраняются и во многих комплексных соединениях молибдена(V), например, $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$.

Действие на раствор оксохлоропентамолибдата(V) сероводородом приводит к образованию тиомолибденил-катионов $[Mo_2(\mu-S)_2O_2]^{2+}$, а затем к выпадению коричневого осадка сульфида молибдена(V):

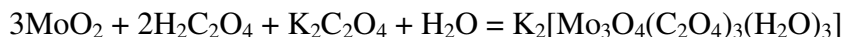


В 2011 году появилось сообщение о синтезе ярко-синих кристаллов серноокислого производного оксомолибдена(V) $MoO(HSO_4)(SO_4)$ при растворении карбонила молибдена $Mo(CO)_6$ в серном ангидриде. Атомы молибдена в нем находятся в искаженных октаэдрах, соединенных посредством сульфатных и гидросульфатных мостиков в слои.

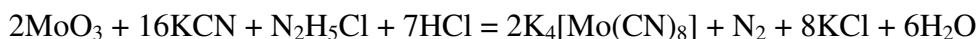
Диоксиды молибдена и вольфрама MO_2 имеют структуру рутила, которая искажена за счет взаимодействия металл-металл. Их получают восстановлением триоксидов водородом при 400 - 500°C.

Восстановление молибдатов водородом в момент выделения и другими сильными восстановителями в кислой среде приводит к образованию красных растворов, содержащих ионы $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$. В структуре такой частицы атомы молибдена находятся в углах треугольника и связаны друг с другом оксо-мостиками. Аналогичная

группировка сохраняется и в некоторых комплексных соединениях, например, в оксалатомолибдате(IV), образующемся при внесении диоксида молибдена в раствор щавелевой кислоты и оксалата калия:



Примером моноядерного анионного комплекса молибдена(IV) служит октацианомолибдат(IV) калия, выделяющийся в форме золотисто-желтых пластинчатых кристаллов при восстановлении молибденового ангидрида гидразином в среде концентрированной соляной кислоты:



Атом молибдена расположен в центре додекаэдра, образованного восемью цианидными группами. Два валентных электрона молибдена спарены, что обуславливает диамагнетизм вещества.

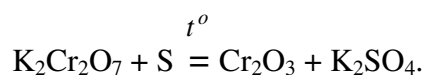
При восстановлении вольфрамовых соединений также могут быть получены растворы, содержащие ионы $[\text{W}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, сходные по строению с аква-ионами молибдена(IV).

Дисульфиды молибдена (рис. 11) и вольфрама, образующиеся при термоллизе тетратиометаллатов(VI) аммония, внешне похожи на графит. Эти вещества имеют слоистую структуру и обладают свойствами полупроводника. Каждый слой образован конденсированными группировками $[\text{MS}_6]$. Взаимодействие между отдельными слоями очень слабое, что приводит к легкому смещению одного слоя относительно другого. Дисульфид молибдена используют в качестве сухой смазки в двигателях.

5. Кислородные соединения в степени окисления +3

Для хрома степень окисления +3 является наиболее устойчивой практически независимо от его окружения, это тот энергетический минимум, к которому стремятся соединения хрома в любых других степенях окисления. Соединения молибдена и вольфрама в этой степени окисления, как правило, неустойчивы и проявляют восстановительные свойства. Стабилизация здесь может быть достигнута лишь путем образования связей металл-металл, то есть в кластерах.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 представляет собой грязно-зеленый тугоплавкий порошок со структурой корунда. Подобно корунду, он практически не растворим в растворах кислот и щелочей, а переходит в растворимое состояние лишь при кислотном (сплавление в гидросульфатами) или щелочном (сплавление с щелочами, карбонатами) вскрытии. В лаборатории его получают сплавлением дихроматов с серой:



Хром(III) удачно сочетает в себе высокую окислительно-восстановительную устойчивость с кинетической инертностью. В его химии преобладают октаэдрические

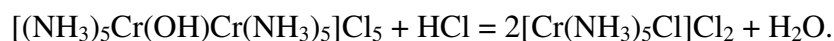
комплексы с тремя неспаренными электронами на t_{2g} -орбиталях. Электронные переходы на вакантные e_g -орбитали обуславливают окраску всех соединений, а отсутствие вакантной t_{2g} орбитали объясняет их инертность. Скорость обмена воды в ионе $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ при 25 °С составляет всего $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Следствием инертности является существование в твердом виде различных изомеров, например, гидратов хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет фиолетовую окраску, которую мы наблюдаем, например, в хромокалиевых квасцах $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. В качестве реактива часто используют зеленую соль транс- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При растворении ее в воде образуется зеленый раствор, который в течение нескольких часов меняет окраску на фиолетовую вследствие замещения хлорид-иона во внутренней координационной сфере на молекулу воды. При введении в раствор хлорида натрия, а также при кипячении зеленая окраска восстанавливается:



Хром(III) образует устойчивые октаэдрические комплексы. По причине инертности синтез многих из этих соединений не удастся осуществить путем замещения одних лигандов другими. Так, при действии избытка аммиака на гидроксид хрома(III) лишь незначительная часть ионов хрома переходит в раствор в виде аммиаката. Для получения карминово-красного хлорида хлоропентаминхрома(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ используют либо взаимодействие безводного хлорида хрома с жидким аммиаком, либо используют окислительно-восстановительные реакции, которые, в отличие от реакций замещения, не имеют кинетических затруднений. Добавляя к свежеприготовленному раствору хлорида хрома(II) избыток аммиака получают аммиакат хрома(II), который затем окисляют воздухом в присутствии хлорида аммония:

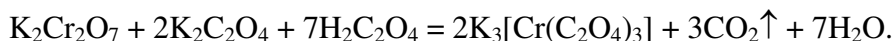


При этом образуется красный осадок гидроксиаммиаката – родохромхлорида. Кипячением с соляной кислотой его переводят в конечный продукт:



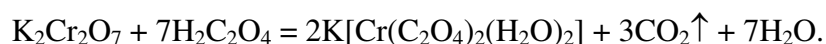
При нагревании хромокалиевых квасцов с избытком роданида калия и последующем упаривании раствора образуется темно-красная кристаллическая масса, содержащая гексароданохромат(III) калия $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$. В присутствии аммиака происходит замещение двух тиоцианатных лигандов и образуется транс-тетрароданоdiamминхромат(III) аммония $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ (соль Рейнеке) в виде блестящих рубиново-красных кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Устойчивые комплексы хром(III) образует с хелатирующими би- и полидентатными лигандами. Для получения трисоксалатохромата(III) калия также используют окислительно-восстановительную реакцию:

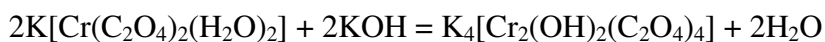


При охлаждении из раствора соль выделяется в виде темно-зеленых, почти черных кристаллов, в тонком слое на просвет кажущихся фиолетовыми.

При восстановлении дихромата калия избытком щавелевой кислотой в отсутствии дополнительных ионов калия образуется темно-красный раствор, из которого кристаллизуются пурпурно-красные кристаллы транс-изомера:

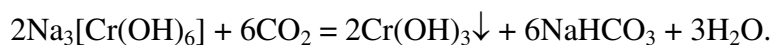


При длительном хранении или при нагревании растворы бисоксалатохроматов меняют цвет, становясь сине-зелеными, из них кристаллизуются трисоксалатохроматы. В растворе бис-оксалатохроматов(III) цис- и транс-формы существуют в равновесии. Поэтому при добавлении к раствору транс-изомера щелочи образуется дидерный комплекс, в котором мостиковые OH-группы находятся в цис-положении друг к другу (рис. 12) :



При добавлении к солям хрома(III) щелочных реагентов ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , NaOH) выпадает объемный грязно-фиолетовый осадок гидратированного оксида $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который захватывает из раствора и некоторое количество анионов. В учебной литературе его условно записывают как $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Это вещество проявляет амфотерные свойства, легко растворяясь как в кислотных, так и в щелочных растворах. Образующиеся при растворении гидроксида в едких щелочах изумрудно-зеленые растворы содержат анионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, со временем из них кристаллизуются гидроксокомплексы, например, гексагидроксохромат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$. Химия водных растворов хрома(+3) находит близкие параллели с химией алюминия с той разницей, что хром сохраняет координационное число 6 даже в щелочной среде.

У гидроксида хрома(III) основные свойства выражены сильнее кислотных, поэтому при кипячении разбавленные растворы гидроксохроматов(III) полностью гидролизуются, и из них выпадает осадок гидратированного оксида хрома(III). В этом состоит их отличие от алюминатов. Однако удобнее всего растворы хроматов(III) разрушать пропусканием сероводорода, сернистого или углекислого газа:



Сплавлением оксида хрома(III) с щелочами, карбонатами или оксидами получают хромиты, представляющие собой смешанные оксиды. Хромиты щелочных металлов MCrO_2 состоят из октаэдров CrO_6 , объединенных общими ребрами в единый каркас, в

пустотах которого расположены ионы щелочного металла. Многие хромиты двухвалентных металлов $M^{II}(CrO_2)_2$ имеют структуру шпинели. В них атомы $M(II)$ находятся в тетраэдрическом, а атомы $Cr(III)$ – в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Такое строение имеет и природный минерал хрома – хромистый железняк $FeCr_2O_4$.

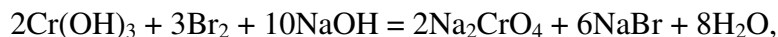
Из водных растворов не удастся получить соли хрома (III) с анионами слабых кислот, так как при смешении кислых растворов солей хрома(III) и щелочных растворов карбоната или сульфида, или сульфита натрия происходит взаимное усиление гидролиза:



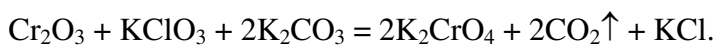
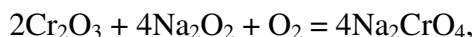
При действии на растворы солей хрома(III) ацетатом натрия образуются растворы, из которых может быть выделен оксоацетат, построенный аналогично оксоацетату алюминия и некоторых других d-металлов (железа, марганца):



Соединения хрома(III) устойчивы в водных растворах, как к окислению, так и к восстановлению. В кислой среде под действием сильных восстановителей и в отсутствие воздуха они превращаются в соли хрома(II). Электродный потенциал пары $Cr(VI)/Cr(III)$ имеет наибольшее значение в кислой среде, поэтому окисление солей хрома(III) до хроматов и дихроматов проще осуществить в присутствии щелочи. При проведении реакции в щелочных водных растворах в качестве окислителей используют хлор, бром, гипохлорит натрия, пероксид водорода, оксид свинца(IV):



а при сплавлении оксида хрома(III) – пероксиды щелочных металлов, нитраты, хлораты, кислород:



Процесс окисления происходит через стадии образования хромат(IV) и хромат(V)-ионов.

В отличие от хрома, соединения молибдена(III) гораздо менее устойчивы, а вольфрама(III) практически неизвестны. Так, молибден в противоположность хрому не образует простых солей, а акваионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ известны лишь в растворах, полученных при кислотном гидролизе комплексных соединений. При помощи сульфата цезия из такого раствора удалось выделить светло-желтые кристаллы цезий-молибденовых квасцов $CsMo(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Содержащиеся в них ионы $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ имеют три неспаренных электрона и, подобно ионам $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, представляют собой правильный октаэдр. На воздухе кристаллы квасцов буреют из-за окисления молибдена.

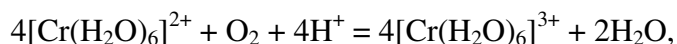
Исходными веществами для синтеза большинства координационных соединений молибдена(III) служат хлоридные комплексы, образующиеся при восстановлении молибдатов водородом в момент выделения или электролитически:



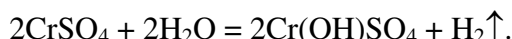
Если реакцию вести в среде концентрированной соляной кислоты, то образуется вишнево-красный раствор гексахлоромолибдата(III) $[\text{MoCl}_6]^{3-}$. Соль легко кристаллизуется в форме калийной или аммонийной соли $(\text{NH}_4)_3\text{MoCl}_6$. Это вещество устойчиво при хранении в сухой атмосфере, но на влажном воздухе подвергается гидролизу и окислению.

6. Кислородные соединения в степени окисления +2.

Соединения, содержащие ионы M^{2+} , характерны лишь для хрома. Молибден и вольфрам в степени окисления +2 образуют кластеры. Катион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, образующийся при взаимодействии металлического хрома с кислотами-неокислителями или при восстановлении подкисленных растворов солей хрома(III) цинком, придает растворам ярко-синий цвет. Хром в нем имеет конфигурацию $t_{2g}^3 e_g^1$, соответствующую высокоспиновым комплексам. Ян-теллеровское искажение проявляется в понижении симметрии октаэдрического окружения. Один из d-электронов расположен на разрыхляющей (e_g) орбитали, поэтому его потеря выгодна энергетически, так как приводит к образованию более устойчивой электронной конфигурации $t_{2g}^3 e_g^0$. Именно этим объясняется тот факт, что соединения хрома(II) – сильные восстановители ($E^\circ (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0.41 \text{ В}$). Их синие растворы мгновенно окисляются кислородом воздуха:



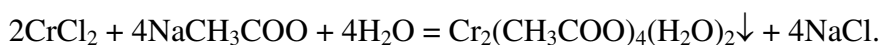
а в отсутствие окислителя медленно восстанавливают воду:



Восстановительная способность соединений хрома(II) еще более усиливается в щелочной среде. Желто-коричневый осадок гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_2$, получаемый в инертной среде действием аммиака или щелочи на соли хрома(II), не образует анионных форм, то есть является основным. Это мощный восстановитель. При действии на растворы солей хрома(II) сульфидов, карбонатов, сульфитов выпадают средние соли.

Низкоспиновые комплексы хром (II) образует с лигандами сильного поля – цианидом, дииминами. Эти комплексы интенсивно окрашены, их магнитный момент составляет 2.74-3.40 мБ, а связь Cr – лиганд характеризуется существенной долей π -связывания. Примером служит цианидный комплекс $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, темно-синие кристаллы которого высаливаются спиртом из раствора ацетата хрома(II) в концентрированном растворе цианида калия.

выделяющийся в виде красного осадка. При действии на растворы солей хрома(II) концентрированным раствором ацетата натрия образуется красный осадок ацетата хрома:



Это вещество отличается от других солей хрома(II) не только цветом, но и магнитными свойствами – оно диамагнитно, то есть не содержит неспаренных электронов. Все это свидетельствует о кластерном строении. Четверная связь Cr-Cr образуется в результате объединения неспаренных 3d-электронов двух ионов хрома в четыре электронные пары, принадлежащие совместно обоим атомам (рис. 13). Это приводит к тому, что расстояние Cr – Cr в ацетате оказывается короче, чем в металлическом хrome. Вакантные орбитали ионов Cr^{2+} выступают в качестве акцепторов для образования пяти ковалентных связей с четырьмя бидентатными мостиковыми ацетатными группами и двумя молекулами воды. В образующейся частице все электроны спарены, то есть она является диамагнитной. Аналогичную структуру имеет и ацетат молибдена(II), образующийся при действии на гексакарбонил молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ледяной уксусной кислотой.

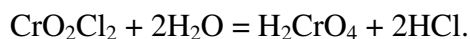
Это соединение в отличие от ацетата хрома(II) при действии соляной кислоты на холоде ~~он~~ образует фиолетовый раствор, из которого крупные катионы осаждают тетрахлородимолибдат(II) $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$:



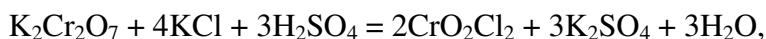
Атомы молибдена в этом кластере также связаны между собой четверной связью, но более прочной, чем в ацетате хрома. Благодаря кластерному строению, это соединение, а также ацетаты хрома(II) и молибдена(II) ~~нельзя~~ медленно окисляются на воздухе.

7. Галогениды и оксогалогениды

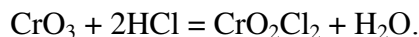
Взаимодействие металлов 6 группы со фтором приводит к образованию CrF_4 (а при повышенном давлении и CrF_5), MoF_6 и WF_6 . Это ковалентные галогениды, легко гидролизующиеся водой. В высшей степени окисления хром образует устойчивые оксофторид и оксохлорид. Оксохлорид хрома(VI) или хлористый хромил CrO_2Cl_2 представляет собой темно- красную легко летучую жидкость (т. кип. 117°C), дымящую на воздухе, растворимую в четыреххлористом углероде. Это вещество состоит из молекул, в которых атом хлора находится в центре тетраэдра. Его интенсивная окраска обусловлена полосой переноса заряда. Подобно другим ковалентным галогенидам, он энергично взаимодействует с водой, превращаясь в смесь кислот:



Хлористый хромил – это сильный окислитель. В лаборатории его получают действием на смесь дихромата и хлорида калия концентрированной серной кислотой:



А также пропусканием тока хлороводорода над хромовым ангидридом:



Хлорид хрома(III) CrCl_3 образует фиолетовые кристаллы, практически нерастворимые в воде, а также в водных растворах кислот и щелочей. Такое поведение безводного галогенида имеет кинетическую природу и объясняется инертностью. В структуре этого вещества атомы хрома находятся в центре конденсированных октаэдров $[\text{CrCl}_6]$, образующих трехмерный каркас. При нагревании вещество сублимируется, причем в токе хлора его удастся возогнать при более низкой температуре, чем в токе инертного газа. Это объясняется тем, что хром переходит в пар в виде неустойчивого тетрахлорида, который устойчив только в газовой фазе и разлагается при контакте со стенкой реактора.

Для приготовления раствора хлорида хрома(III) в воду требуется добавить небольшое количество соли хрома(II), либо восстановителя, например, цинка. Образующиеся при этом ионы хрома(II) вступают во взаимодействие с хромом(III), находящимся в узлах кристаллической решетки. Обмен электронами между ионами Cr^{2+} (раствор) и Cr^{3+} (кристалл CrCl_3) приводит к тому, что в воде оказывается химически инертный ион трехвалентного хрома, а в узле кристаллической решетки – лабильный Cr^{2+} , который без труда самостоятельно переходит в раствор.

Низшие галогениды молибдена и вольфрама в отличие от соединений хрома имеют кластерное строение, кратность связи металл-металл в них возрастает с увеличением числа d-электронов, то есть по мере понижения степени окисления металла.

При взаимодействии молибдена с фосгеном образуются желтые кристаллы, которые лишь формально можно назвать дихлоридом молибдена (рис. 15):



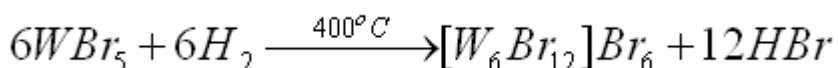
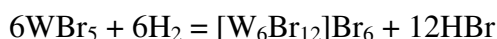
Изучение строения этого вещества показало, что оно содержит в своем составе шестиядерные октаэдрические кластеры $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$. Каждая кластерная группировка содержит по два концевых, и по четыре мостиковых атома хлора, которые и связывают их в каркас. Прочность каркаса невелика: он разрушается при растворении вещества в спирте или эфире. Кластер $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, напротив, устойчив благодаря наличию прочных связей металл–металл, в образовании которых участвуют 24 валентных электрона. Эти электроны называют кластерными скелетными электронами (КСЭ), чтобы отличить их от электронов, участвующих в образовании связей $\text{Mo}-\text{Cl}$. В химических реакциях кластерный ион, не изменяясь, может переходить в другие соединения. Так, нитрата серебра при действии на дихлорид молибдена осаждает лишь внешнесферные анионы Cl^- , но не затрагивает кластерную группировку:



Дихлорид молибдена нерастворим в воде, но может быть переведен в раствор действием концентрированной соляной кислоты. В присутствии крупных катионов из раствора выделяются соли, анион которых представляет собой отдельный октаэдрический кластер $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, каждый атом молибдена в котором дополнительно содержит по одному концевому атому хлора:



Хлорид вольфрама WCl_2 построен аналогично дихлориду молибдена. При взаимодействии этого вещества с хлором при 100°C образуется продукт состава WCl_3 (рис. 16). В структуре этого соединения присутствуют октаэдрические кластеры $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]^{6+}$, уже описанные ранее на примере ниобия и тантала, соединенные друг с другом шестью мостиковыми атомами хлора. Аналогичное строение имеет и трибромид вольфрама, получаемый по реакции:



Образующийся из простых веществ трибромид молибдена (рис. 16), напротив, имеет другое строение. Его структура образована из цепей октаэдров $[\text{MoBr}_6]$, конденсированных общими гранями взаимодействие между которыми дополнено связью металл-металл.

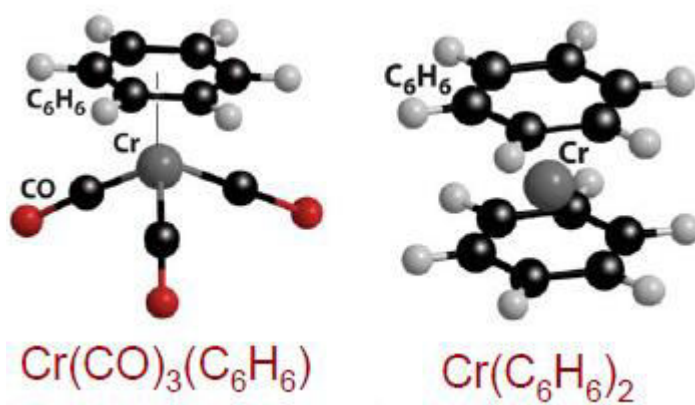


Рис. 1 Строение бензольных комплексов хрома

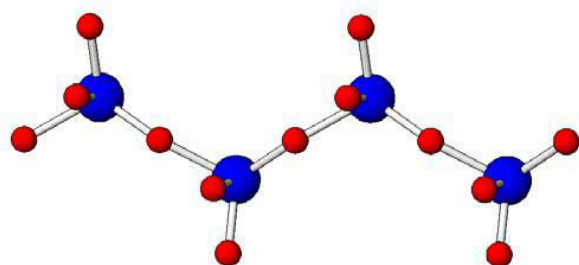
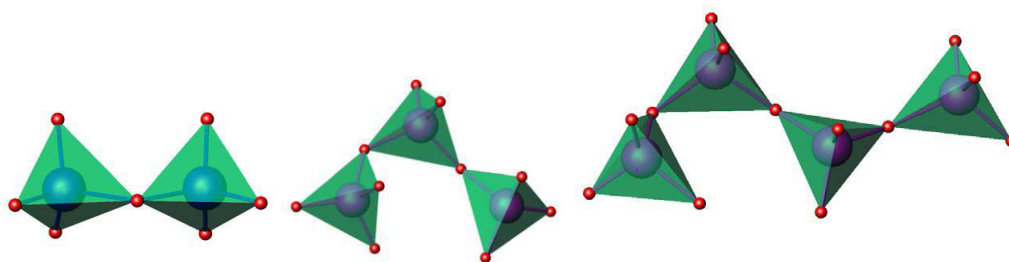
Рис. 2 Строение хромового ангидрида CrO_3 

Рис. 3 Строение анионов полихромовых кислот

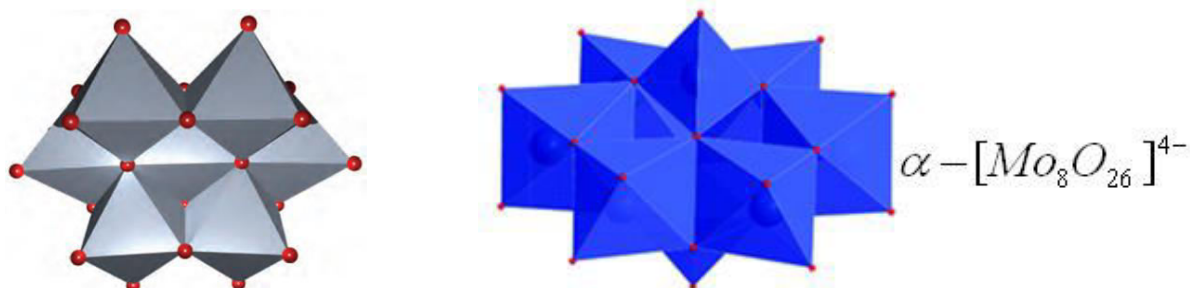


Рис. 4 Строение изополимолибдатов

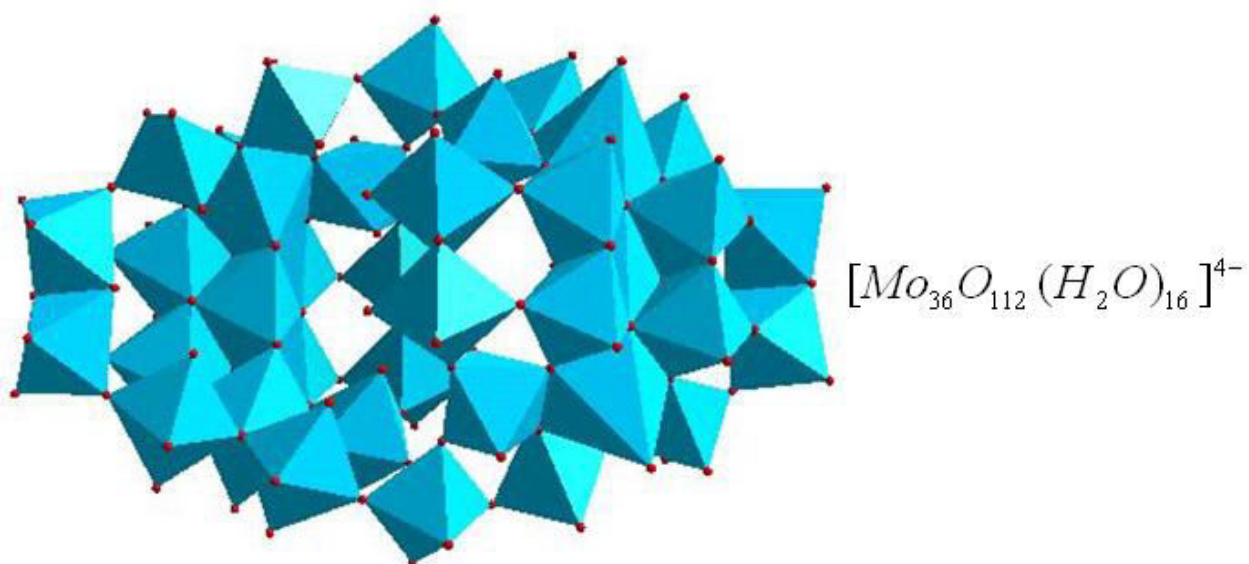


Рис. 5 Строение паравольфрамата (слева), метавольфрамата (справа) и декавольфрамата (внизу)

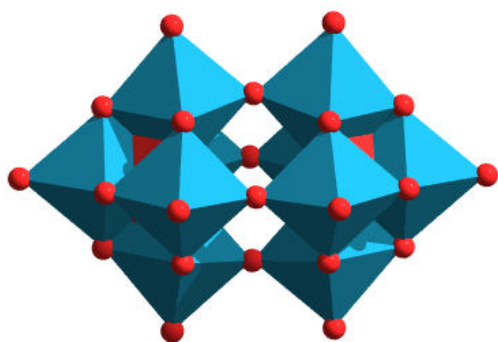
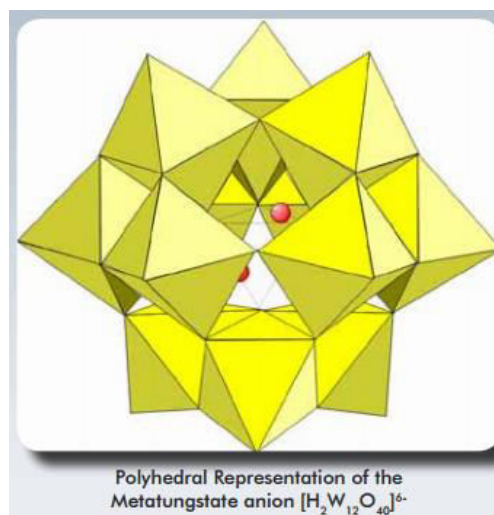
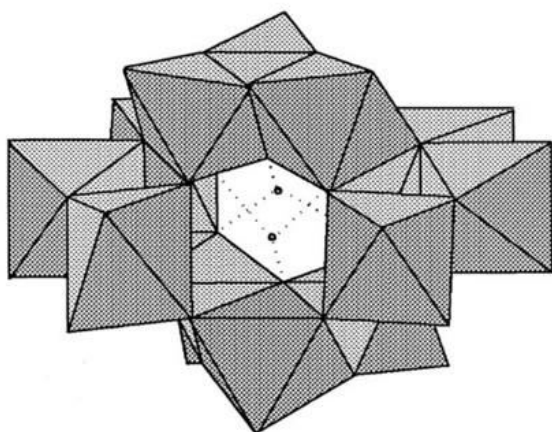


Рис. 6 Строение структур Кеггина

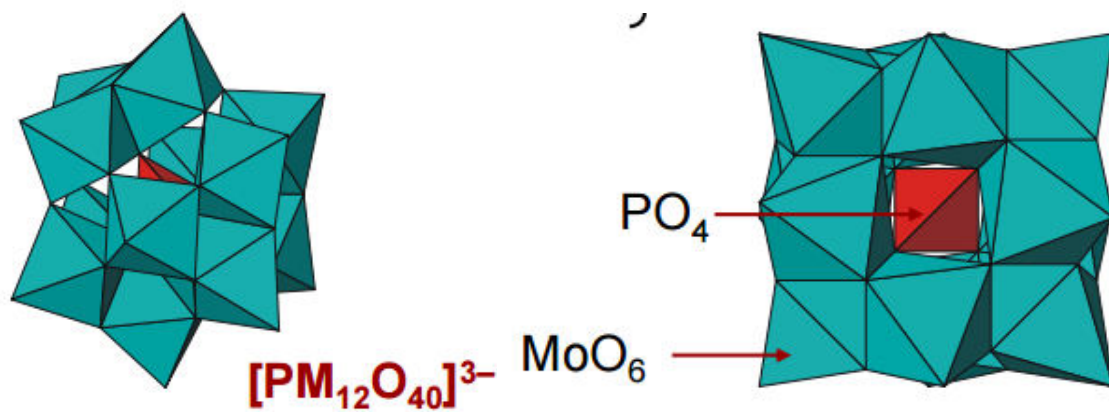


Рис. 7 Структура Доусона и Андерсона

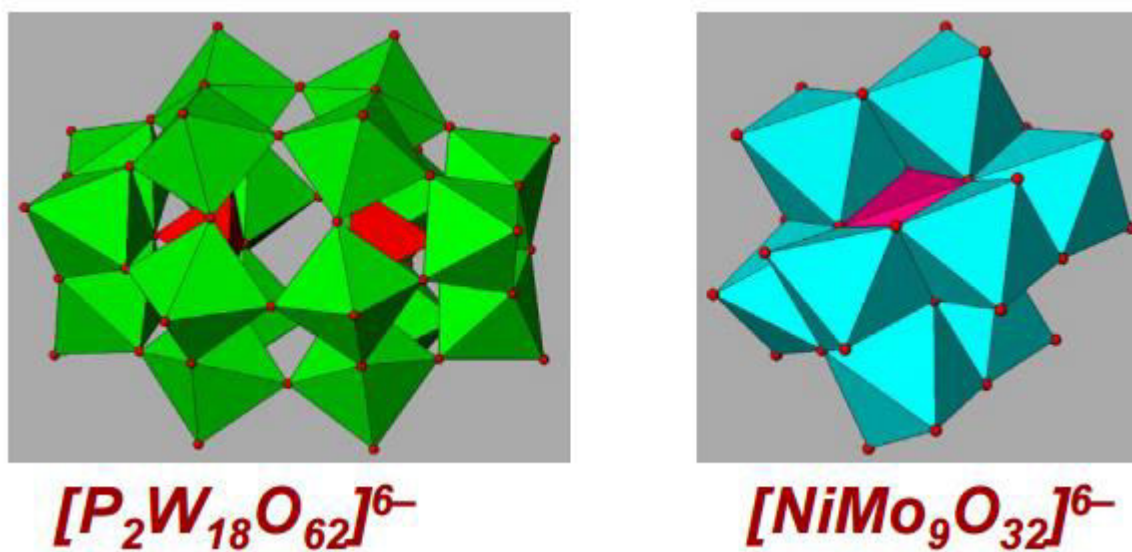
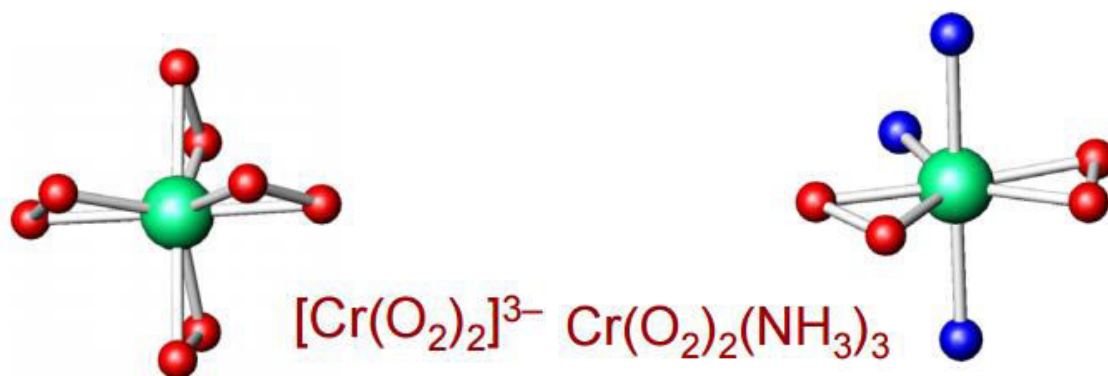
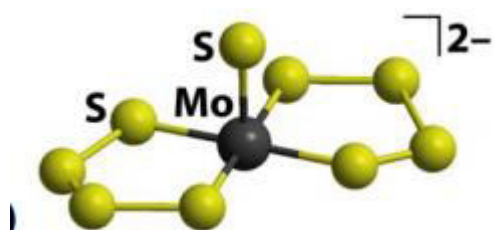


Рис. 8 Структура пероксидных соединений хрома

Рис. 9 Структура $[MoS(S_4)_2]^{2-}$ Рис. 10 Структура $[MoOCl_5]^{2-}$

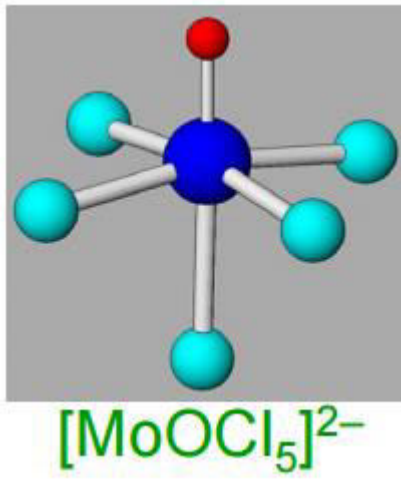


Рис. 11 Структура дисульфида молибдена

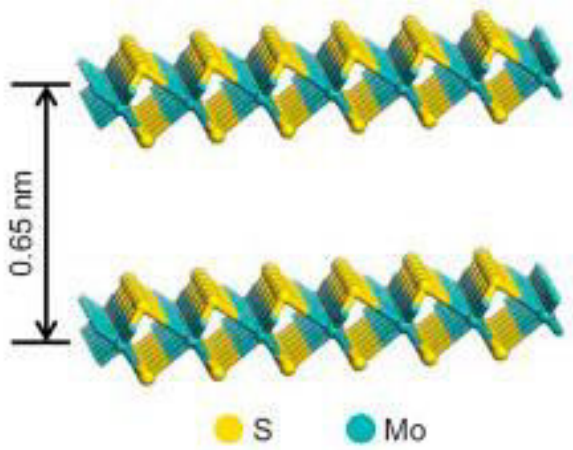


Рис. 12 Структура $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$

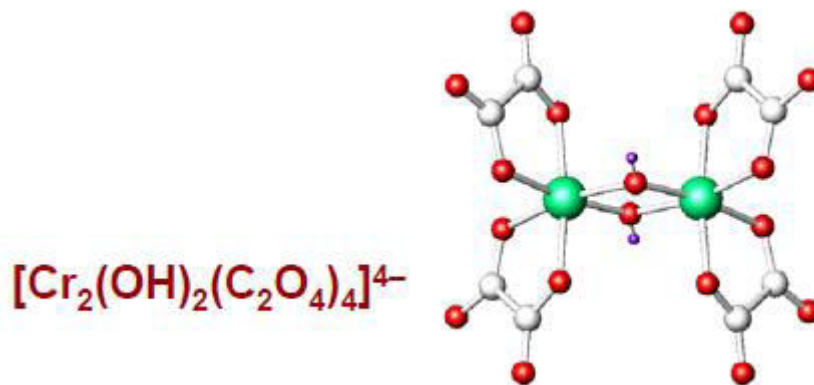


Рис. 13 Образование связи Cr-Cr в $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

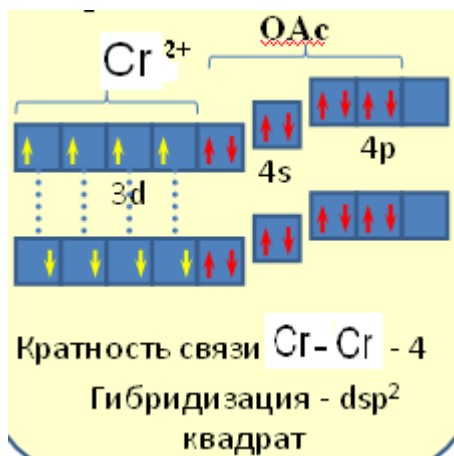
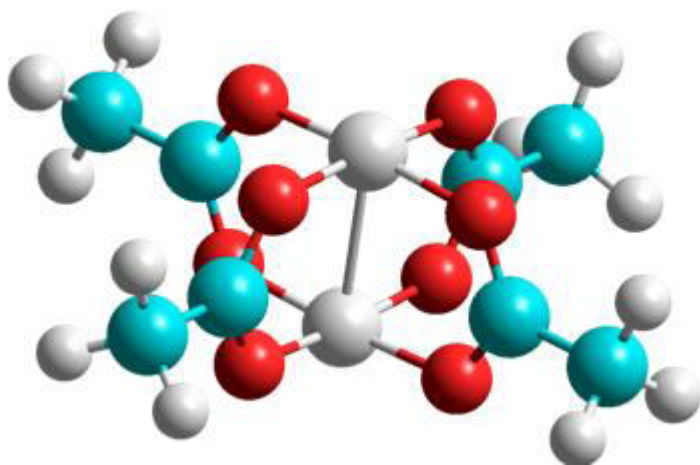
Рис. 14 Строение $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ 

Рис. 15 Строение хлоридных соединений молибдена(II)

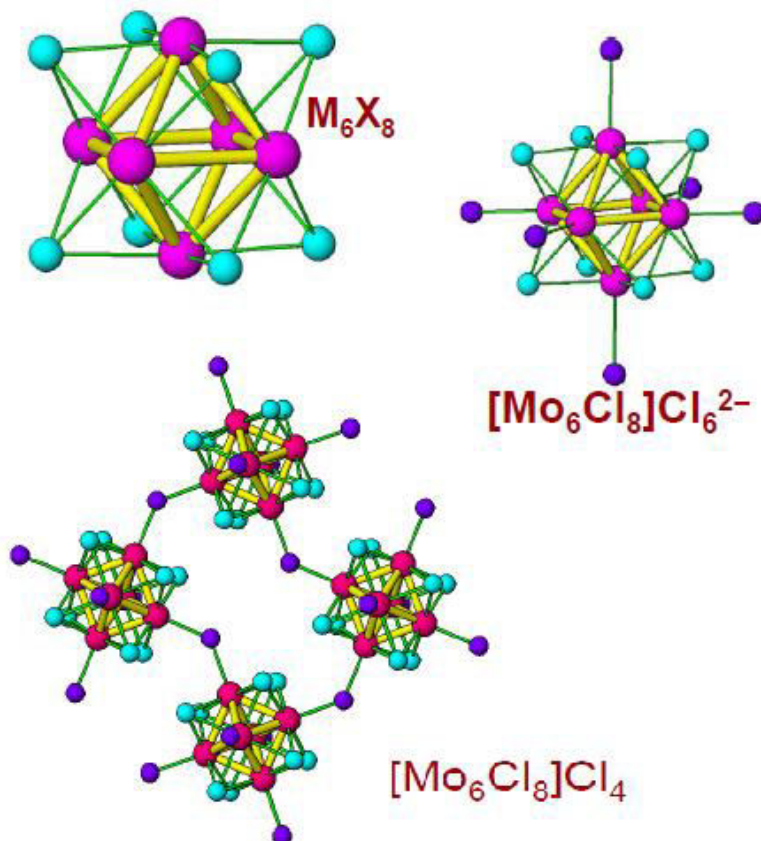
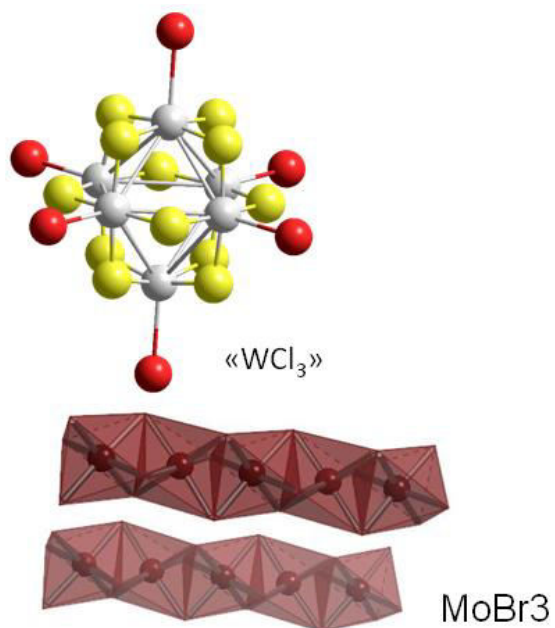


Рис. 16 Структура трихлорида вольфрама и трибромида молибдена



Глава 4. Химия элементов седьмой группы.

4.1. Общая характеристика

У элементов 7 группы d-подуровень заполнен наполовину, что соответствует конфигурации $(n-1)d^5ns^2$. Энергия 3d-орбиталей заметно отличается от энергии соседних подуровней, что дополнительно стабилизирует конфигурацию $3d^5$. Именно этим объясняется повышенная устойчивость марганца в степени окисления +2, которая выше, чем у его соседей по периоду. В случае технеция и рения наиболее стабильными оказываются соединения в высшей степени окисления. Сжатие d-подуровня приводит к уменьшению размеров d-орбиталей и ослаблению их перекрывания. Так, марганец в степени окисления +2, в отличие от хрома, не образует кластеров. Соединения со связью металл-металл играют существенную роль лишь в химии тяжелых элементов группы.

При движении вниз по группе атомные радиусы заметно возрастают при переходе от марганца к технецию и лишь незначительно увеличиваются при дальнейшем переходе к рению, что объясняется лантанидным сжатием.

Немонотонный характер изменения энергии ионизации является следствием влияния двух факторов. С одной стороны, при увеличении размера атома и удаления валентных электронов от ядра энергия ионизации уменьшается (это и наблюдается при переходе от марганца к технецию). С другой стороны, у рения, как элемента 6 периода, проявляется эффект «инертной электронной пары», что и приводит к росту энергии ионизации при переходе от технеция к рению.

В соединениях марганец проявляет широкий спектр степеней окисления: от отрицательных до максимальной, равной номеру группы. В водных растворах в кислой среде устойчива степень окисления +2, в нейтральной и щелочной +3. В химии технеция и рения, наоборот, повышенной устойчивостью обладает высшая степень окисления. Это приводит к тому, что в марганец(VII) значительно более сильный окислитель

по сравнению со своими аналогами. В этом отношении он даже превосходит соседний элемент хром(VI).

Для марганца характерны координационные числа 4 и 6, в химии технеция и рения высокие координационные числа встречаются более часто, что объясняется ростом ионных радиусов.

Это приводит к тому, что формы и свойства соединений 4d- и 5d-элементов 7 группы значительно отличаются от марганца. Вниз по группе увеличивается устойчивость высшей степени окисления и уменьшается устойчивость низких степеней окисления. Однако благодаря d-d перекрыванию многие соединения Tc(III) и Re(III) оказываются стабилизированы кратными связями M–M, что уменьшает их восстановительную активность.

При восстановлении хлорида марганца(II) угарным газом в метаноле образуется раствор, из которого выделяются желтые кристаллы карбонила. Простейшая формула этого вещества $Mn(CO)_5$ соответствует свободному радикалу, что не соответствует правилу Сиджвика, согласно которому в карбонилах переходный металл стремится приобрести 18-электронную оболочку. Поэтому молекула карбонила марганца представляет собой двухядерный кластер со связью металл-металл (рис. 1). Аналогично построены карбонилы технеция и рения.

Марганец – один из самых распространенных в земной коре переходных элементов, он уступает лишь железу и титану. Минералы марганца представляют собой оксиды, оксогидроксиды и соли, в которых марганец находится в степенях окисления от +2 до +4: пиролюзит MnO_2 , гаусманит Mn_3O_4 , браунит Mn_2O_3 , родохрозит $MnCO_3$. Рений, напротив, представляет собой редкий и рассеянный элемент, а технеций вообще не имеет стабильных изотопов. Наиболее долгоживущий его изотоп (^{98}Tc) является β -излучателем с периодом полураспада $4,2 \cdot 10^6$ лет.

Таблица 1. Свойства элементов 7-й группы и ими образованных простых веществ

	Mn	Tc	Re
--	----	----	----

Атомный номер	25	43	78
Электронная конфигурация	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$
Атомный радиус, пм	130	136	137
Первая энергия ионизации, эВ	7,44	7,28	7,88
Вторая энергия ионизации, эВ	15,64	15,26	16,71
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1,60	1,36	1,46
Степени окисления	2,3,4,(5),6,7	(2),3,4,5,(6),7	(2),3,4,5,6,7
Температура плавления, °С	1245	2200	3180
Температура кипения, °С	2080	4600	5900
Плотность, г/см³	7,43	11,49	21,03
$E^0 (M^{n+} / M^0)$, В	-1,18 (n = 2)	+0,40 (n = 2)	+0,3 (n = 3)

2. Простые вещества

2.1 Физические свойства

Марганец, технеций и рений – серебристо-белые тугоплавкие металлы. Их температуры плавления резко повышаются от марганца к рению, что обусловлено усилением ковалентного взаимодействия с ростом размеров d-орбиталей.

Технеций и рений имеют гексагональную решетку аналогично магнию. В отличие от них, марганец образует четыре полиморфные кубические модификации, которые последовательно переходят одна в другую при повышении температуры. При комнатной температуре устойчив α -Mn со сложной кубической структурой, содержащей 58 атомов в элементарной ячейке (рис. 2).

Эта модификация стабильна при нагревании превращается в β -Mn с примитивной кубической решеткой. Такая структура при быстром охлаждении может сохраняться и при комнатной температуре. Дальнейший рост температуры приводит к последовательному изменению решетки на кубическую гранецентрированную и объемо-центрированную кубическую.

Плотность марганца близка к плотности железа, технеций немного тяжелее свинца, а рений уступает по плотности только платиновым металлам шестого периода.

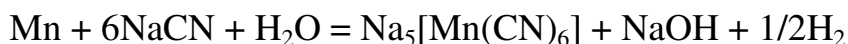
2.2. Химические свойства

По химической активности марганец значительно превосходит технеций и рений. Благодаря повышенной устойчивости d5-конфигурации по химической активности он оказывается ближе к металлам 2 группы, чем к другим переходным элементам. Так, в электрохимическом ряду напряжений марганец располагается между магнием и цинком. Мелкий порошок металла самовоспламеняется на воздухе уже при 450 °C, превращаясь в оксид Mn_3O_4 . Марганец вытесняет водород из воды, легко растворяется в кислотах и даже в водном растворе хлорида аммония, при этом кислоты-окислители переводят его лишь в соединения марганца(II):



В продуктах взаимодействия марганца с разбавленной азотной кислотой содержится значительное количество водорода. В присутствии цианидов марганец переходит в раствор в виде комплексов. Если реакцию

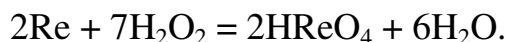
проводить на воздухе, то образуются желтые растворы гексацианоманганата(II), а в отсутствии внешнего окислителя наблюдается выделение водорода:



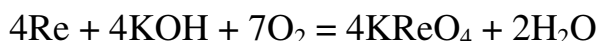
В бесцветном растворе марганец присутствуют октаэдрические комплексы марганца(+1). Эта степень окисления нетипична для 3d-металлов.

С неметаллами марганец взаимодействует лишь при нагревании: с азотом он образует нитрид Mn_3N_2 , с серой сульфид MnS , с углеродом – карбиды Mn_7C_3 , Mn_3C , Mn_5C_2 , с хлором, бромом и иодом - дигалогениды MnX_2 , под действием фтора превращается в смесь фторидов MnF_2 и MnF_3 . Фосфид марганца MnP_4 , образующийся из простых веществ, состоит из слоев, образованных конденсированными октаэдрами $[\text{MnP}_6]$.

Технеций и рений по свойствам близки друг к другу, но гораздо менее активны, чем марганец. Так, они устойчивы к действию воды, водных растворов кислот-неокислителей и щелочей. Кислоты-окислители, а также пероксид водорода переводят их в высшие кислородсодержащие кислоты:



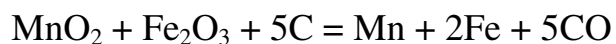
Окислительное сплавление с щелочами также приводит к максимально полному окислению металлов:



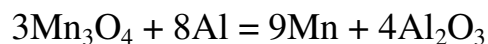
При сгорании на воздухе технеций и рений образуют высшие оксиды M_2O_7 , а во фторе - гексафториды MF_6 . При нагревании в хлоре технеций превращается в TcCl_4 , рений – в ReCl_5 . Реакция рения с серой приводит к дисульфиду, изоморфному молибдениту.

2.3. Получение и применение

Значительную часть марганца производят в виде сплава с железом (>30% Mn) – ферромарганца. Его получают восстановлением смеси пиролюзита и гематита коксом:

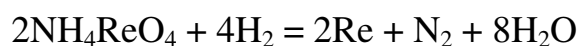
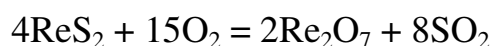


Для получения чистого марганца используют алюмотермию:



Для дополнительной очистки марганец переводят в раствор действием серной кислоты, а затем выделяют на катоде электролизом. Особо чистый металл получают вакуумной сублимацией. Технеций не извлекают из природных минералов, а выделяют из отходов ядерного топлива – он составляет около 6 % в продуктах деления урана.

Рений принадлежит к числу наиболее дорогих и наименее востребованных металлов. Его ежегодное производство составляет всего 60 тонн. Источником рения служат молибденовые сульфидные руды. При обжиге такой руды содержащийся в ней рений переходит в газовую фазу в виде высшего оксида, который улавливают, переводят в перренат аммония и восстанавливают водородом:



Ферромарганец идет на производство инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости для нужд тяжелого машиностроения. В технике используют и марганцевые бронзы – сплавы марганца с цветными металлами. Соли марганца(II) входят в состав микроудобрений. Диоксид марганца находит применение в электрохимических элементах, перманганат калия – как промышленный окислитель.

Соединения технеция необходимы в медицинской диагностике. Для этих целей служит изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$, образующийся при возбуждении технеция-99 и, в отличие от него, излучающий γ -лучи. За несколько часов он переходит в технеций-99, являющийся чисто β -излучателем, и постепенно выводится из организма. На основе рения изготавливают катализаторы для нефтехимической промышленности. Чистый металл служит компонентом

жаропрочных и тугоплавких сплавов для реактивных и турбореактивных авиационных двигателей, находит применение в электротехнике и измерительных приборах.

3. Общий обзор кислородных соединений марганца. Оксиды

В водных растворах устойчивы соединения марганца во всех положительных степенях окисления от +1 (цианидный комплекс) до +7 (перманганат). Сравнение их окислительно-восстановительной активности в отсутствие лигандов сильного поля наглядно представлено на **рис. 3** в виде диаграммы вольт-эквивалент – степень окисления. Наиболее устойчивым формам на диаграмме соответствуют минимумы или точки, находящиеся ниже прямой, соединяющей соседние формы. Так, в кислой среде устойчивы соли марганца(II), которые при повышении pH приобретают способность к диспропорционированию и окислению кислородом воздуха. В щелочной среде устойчивыми оказываются формы, содержащие марганец в более высоких степенях окисления: +3, +4, +6. Степень окисления +5 при любом pH оказывается неустойчивой к диспропорционированию. Окислительная активность соединений марганца в любых степенях окисления от +3 до +7 оказывается существенно более высокой в кислотной среде. С повышением степени окисления окислительная активность формы демонстрирует тенденцию к увеличению.

Марганец образует большое число соединений с кислородом: помимо оксидов марганца, в которых он находится в степенях окисления +2, +3, +4, +7, известно несколько смешанных (Mn_3O_4). При увеличении степени окисления возрастает ковалентный характер связи Mn-O, происходит ослабление основных и усиление кислотных свойств, уменьшение термической устойчивости. Так, оксид марганца(II) имеет преимущественно основной, а высший оксид марганца – преимущественно кислотный характер. Оксиды марганца в промежуточных степенях окисления амфотерны.

Высший оксид марганца, или марганцевый ангидрид, Mn_2O_7 представляет собой густую летучую гигроскопичную маслянистую жидкость темно-красного цвета, в отраженном свете кажущуюся зеленой с металлическим блеском. Вещество очень неустойчиво: оно разлагается со взрывом не только при нагревании выше 55°C , но и при сотрясении, а также при контакте с органическими веществами. Это вещество представляет собой редкий пример оксида металла, имеющий молекулярное строение.

Диоксид марганца MnO_2 представляет собой черно-коричневый порошок, нерастворимый в воде. Он имеет несколько модификаций, построенных из октаэдров $[\text{MnO}_6]$, соединенных вершинами и ребрами в ленты. Наиболее простое строение имеет пиролюзит (α -модификация), структура которого может быть представлена как результат сочленения одинарных лент из октаэдров $[\text{MnO}_6]$, образующих пустые каналы сечением в один октаэдр, что соответствует структурному типу рутила. Идеальная структура γ -модификации (рамселлит) содержит двойные ленты из октаэдров $[\text{MnO}_6]$, образующих каналы размером в два октаэдра. Стабильность структуры расделлита обеспечивают гидроксогруппы, удерживающие октаэдры вокруг центральной полости. Именно это и обуславливает отклонение состава природного минерала рамселлита от стехиометрии: известны модификации, содержащие более развитые каналы, удерживаемые расположенными в них посторонними ионами и молекулами воды. Все они при нагревании переходят в пиролюзит, в которой размер каналов наименьший.

В широком интервале температур устойчив оксид Mn_3O_4 – черный порошок со структурой шпинели $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ (минерал гаусманит). Структуру шпинели имеет и одна из модификаций оксида марганца(III) Mn_2O_3 .

Низший оксид MnO , представляющий собой тугоплавкий серо-зеленый кристаллический порошок со структурой NaCl , при комнатной температуре парамагнитен. При охлаждении до 120 K магнитные моменты ионов

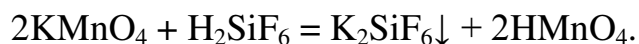
марганца становятся антипараллельными, электронные спины соседних атомов спариваются, и вещество становится антиферромагнетиком. Температура, при которой возникает магнитное упорядочение, называют температурой Нееля.

Взаимные превращения оксидов марганца проиллюстрированы на рис. 4.

4. Кислородные соединения в высшей степени окисления

Степень окисления +7 в химии кислородных соединений металлов 7 группы представлена высшими оксидами, оксофторидами, кислородсодержащими кислотами и их производными. Все элементы группы в этих соединениях находятся в тетраэдрическом окружении из четырех атомов кислорода, которое стабилизировано π -связыванием. При этом для рения известны производные, в которых он имеет более высокие координационные числа, например, например, ортоперренат натрия Na_5ReO_6 изоструктурный ортопериодату.

Марганцевая, технециевая и рениевая кислоты HMO_4 известны только в водных растворах, но гидраты выделены в индивидуальном виде. Они представляют собой сильные минеральные кислоты, водные растворы которых получают по обменным реакциям:



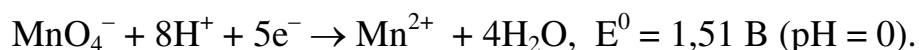
Соли высших кислородных кислот выделены в индивидуальном виде. Интенсивная фиолетовая окраска перманганатов и темно-красная окраска пертехнетатов объясняется полосой переноса заряда, край которой попадает в видимую часть спектра. Перренаты бесцветны. Растворимость солей щелочных металлов уменьшается с ростом радиуса катиона (рис. 5)

В отличие от пертехнетатов и перренатов (KReO_4 имеет т. кип. 1370°C) перманганаты неустойчивы к нагреванию. Одним из продуктом термоллиза перманганата калия при 200°C является манганат(VI) калия:

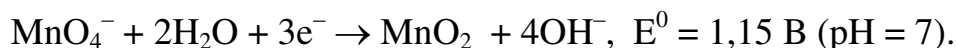


Дальнейшее увеличение температуры приводит к последовательному образованию манганатов(V) и (IV).

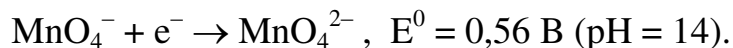
Перманганат-ионы – сильные окислители. Наиболее сильными окислительными свойствами они обладают в кислотной среде, где восстанавливаются до ионов Mn^{2+} :



В нейтральной и слабощелочной среде перманганат превращается в диоксид марганца, выпадающий из раствора в виде бурого осадка



а в сильнощелочной ($\text{pH} > 12,5$) образуется изумрудно-зеленый манганат, устойчивый при $\text{pH} > 14$:



Нейтральный раствор перманганата при хранении постепенно окисляет воду, выделяя из нее кислород и превращаясь в диоксид марганца. Этот процесс активируется фотохимически, поэтому для его предотвращения растворы перманганата в лаборатории хранят в затемненных склянках.

При кипячении щелочных растворов перманганатов также наблюдается окисление воды, но в этих условиях устойчивым оказывается манганат(VI):

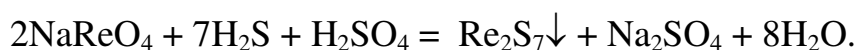


В безводных серной и фосфорной кислотах перманганат калия и оксид марганца(VII) образует оливково-зеленые растворы, содержащие катионы триоксомарганца(VII) MnO_3^+ , стабилизированные анионами $\text{HS}_3\text{O}_{10}^-$ и др. Катионную форму удастся стабилизировать введением в раствор фторид-ионов. Безводный оксофторид MnO_3F зеленого цвета удалось выделить из фторсульфоновой кислоты.

Таким образом, в ряду тетраэдрических оксоанионов 3d-металлов в высшей степени окисления при движении по периоду (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^-) по мере уменьшения радиуса металла и увеличения его степени окисления происходит последовательное возрастание доли π -связывания, которое приводит к возрастанию силы кислот и смещению области существования

катионных форм в сторону все более низкого рН. Окислительная активность оксоанионов в этом ряду возрастает, достигая максимума на перманганате.

Пертехнетаты и перренаты в отличие от иона перманганата, устойчивы в щелочных растворах и характеризуется слабыми окислительными свойствами. Так, при действии на подкисленные растворы пертехнетатов и перренатов сероводорода выпадают черные осадки высших сульфидов:



Водород в момент выделения в щелочном этанольном растворе превращает перренат в гидридный комплекс рения(VII).

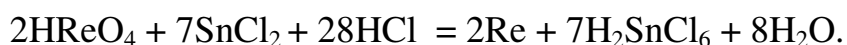
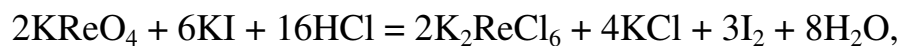
Бесцветные диамагнитные кристаллы Na_2ReH_9 получают восстановлением перрената металлическим натрием в этаноле без доступа воздуха:



Нонагидридоренат(VII) натрия представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде, но устойчивые в растворе лишь в присутствии щелочи. Комплексный ион имеет структуру тригональной призмы, над каждой прямоугольной гранью которой расположены дополнительные атомы водорода. Связи Re–H в комплексе ковалентные, так как образуются в результате перекрывания заполненных орбиталей гидрид-иона с вакантными d-орбиталями рения. Аналогичное соединение известно и для технеция, но оно менее устойчиво.

Вниз по группе при сохранении тетраэдрической геометрии оксометаллат(VII) иона с ростом атомного радиуса происходит ослабление π -связывания, что приводит к ослаблению силы высших кислородсодержащих кислот и уменьшению их окислительной активности.

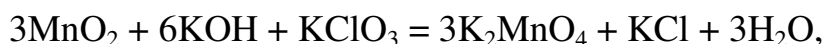
Окислительные свойства пертехнатов и перренатов в водных растворах проявляются лишь в кислой среде под действием сильных восстановителей:



5. Соединения марганца +5 и +6

Оксиды и гидроксиды марганца +5 и +6 неизвестны. Марганец в этих степенях окисления существует в форме тетраэдрического тетраоксоманганат-иона MnO_4^{n-} , стабилизированного π -связыванием. Манганаты(V), например, K_3MnO_4 исторически называют гипоманганатами, а манганаты(VI) (K_2MnO_4) – манганатами, в отличие от манганатов(VII) (KMnO_4) – перманганатов. Степень π -связывания и, а следовательно, и кратность связи Mn–O возрастает по мере увеличения степени окисления марганца. Все оксоманганаты имеют яркую окраску, зависящую от степени окисления: гипоманганаты – синие, манганаты – зеленые. Хотя в обоих ионах содержатся неспаренные электроны, окраска этих соединений обусловлена не d-d переходами, а интенсивной полосой переноса заряда, подобно перманганатам.

Манганаты(VI) устойчивы в водном растворе и расплаве в сильно-щелочных средах, поэтому именно они оказываются конечными продуктами щелочного окислительного сплавления оксидов марганца при невысоких температурах:



Высокотемпературное окисление заканчивается на стадии гипоманганита вследствие термолитического разложения манганатов(VI):

500-850 °C:



Термическая устойчивость оксоманганатов, таким образом, последовательно возрастает при понижении степени окисления марганца. Твердые соли устойчивы при хранении, однако на влажном воздухе или в воде диспропорционируют:



что сопровождается изменением окраски с зеленой на фиолетовую. Процесс ускоряется при подкислении:



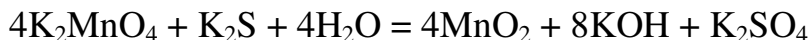
Расчет показывает, что манганат устойчив в водном растворе при $\text{pH} > 14$, а гипоманганат – при охлаждении и еще в более сильнощелочной среде. Даже сильно щелочные растворы гипоманганатов неустойчивы при комнатной температуре именно вследствие диспропорционирования, протекающего с участием молекул воды. Поэтому даже стабилизация гидроксид-анионами, например, в виде соли $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 0,25\text{NaOH} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, синтез которой приведен в практических руководствах:



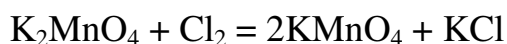
позволяет получить продукт, устойчивый к диспропорционированию лишь в течение нескольких часов.

Манганаты изоморфны сульфатам и хроматам, поэтому соли бария и свинца имеют низкую растворимость. Зеленый осадок манганата бария легко образуется по обменной реакции.

Манганаты – окислители, по силе примерно равные перманганатам:



Восстановительные свойства они проявляют только в реакциях с галогенами (хлором, бромом), что раньше использовалось для получения перманганата в лабораторных условиях:



В настоящее время перманганат получают анодным окислением манганатов или марганца.

Восстановлением раствора перманганата калия в хлорсульфоновой кислоте сернистым газом получили хлорангидрид марганцевой кислоты – оксохлорид марганца(VI). Это вещество представляет собой коричневую жидкость, которая диспропорционирует в воде подобно манганатам:



5. Соединения марганца +4

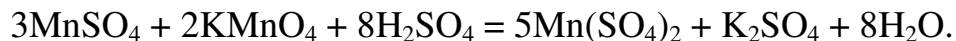
Степень окисления +4 на марганце требует своих подходов к стабилизации. С одной стороны, тетраоксоманганат(+4)-ион, то есть форма, типичная для более высоких степеней окисления марганца, оказывается неустойчивой из-за высокой окислительной активности и слабого π -связывания. С другой стороны, катионные формы также неустойчивы и к гидролизу вследствие высокого заряда, и к окислению воды. Поэтому соединений марганца(IV) известно сравнительно немного – это различные формы диоксида MnO_2 , а также комплексы и гетерополиоксометаллаты. Наличие у марганца(+4) трех d-электронов обуславливает инертность его соединений, то есть придает им кинетическую стабильность. По этой же причине синтез комплексов марганца(IV) лишь в редких случаях удается провести по обменным реакциям, как правило, для этого требуются окислительно-восстановительные превращения. Большинство комплексов являются октаэдрическими и высокоспиновыми.

Наиболее устойчивым соединением марганца(IV), безусловно, является диоксид MnO_2 , который способен захватывать молекулы воды, не образуя гидроксида. О его амфотерности можно судить косвенно по наличию как катионных, так и анионных форм. Ионы гексааквамарганца(IV) $[Mn(H_2O)_6]^{4+}$, подобно другим четырехзарядным гексааквакатионам 3d-металлов, в водных растворах неустойчивы вследствие необратимого гидролиза и высокой окислительной активности. Однако об их окраске мы можем судить по другим соединениям, содержащим марганец(IV) в октаэдрическом поле, образованном атомами кислорода. Примерами служат периодат, образующийся при добавлении сульфата марганца(II) к подкисленному раствору тригидропериодата натрия:

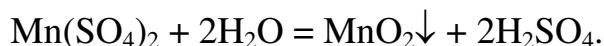


либо 9-молибдоманганат(IV) аммония (рис. 6) $(NH_4)_6MnMo_9O_{32} \cdot 6H_2O$, получаемый из гептамолибдата, перманганата калия и пероксида водорода. Эти вещества представляют собой оранжево-красные кристаллические порошки.

Неорганические соли марганца(IV) крайне неустойчивы. Так, сульфат марганца(IV) $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, выделяется в виде черных кристаллов из достаточно крепких сернокислых растворов при добавлении в них сульфата марганца(II) и перманганата калия:



Он растворим в 70%-ной серной кислоте с образованием темного раствора, но при разбавлении водой необратимо гидролизуеться:



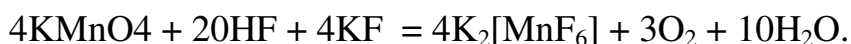
Так, при сплавлении пиролюзита с основными оксидами и щелочами образуются манганаты(IV) или манганиты, например, CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 (рис. 7). Практически во всех манганитах атом марганца находится в октаэдрическом окружении. При нагревании они диспропорционируют:

$$500^\circ\text{C}$$



Гидроксоманганат(IV)-ион трудно получить в растворе, но он известен в природном минерале журавските $\text{Ca}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ярко-желтого цвета.

Для синтеза комплексов марганца(+4) используют окислительно-восстановительные превращения. Так, фторидный комплекс (рис. 7) получают либо окислением дифторида марганца фтором в присутствии фторида калия или восстановлением перманганата плавиковой кислотой:



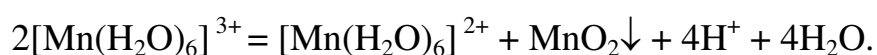
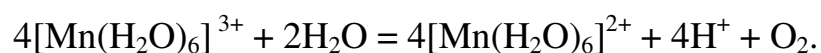
В продуктах взаимодействия перманганата калия с соляной кислотой присутствует гексахлорманганат(IV) калия $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$. Черные кристаллы этого вещества препаративно получают охлаждением раствора, полученного действием на эквимольную смесь перманганата и хлорида калия концентрированной соляной кислотой. В отличие от фторидного аналога, в воде он подвергается необратимому гидролизу, так как сродство марганца к хлору гораздо ниже. Параллельно с гидролизом происходит и окисление хлорид-ионов.

6. Соединения марганца +3.

Марганец в степени окисления +3 может быть стабилизирован в силикатных, фосфатных и боратных стеклах, в виде фторида, оксида и гидроксида, практически нерастворимых в воде, а также в форме разнообразных комплексных соединений.

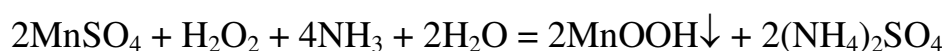
Ион Mn^{3+} с конфигурацией d^4 имеет искаженное октаэдрическое окружение вследствие эффекта Яна-Теллера. Обычно оно выражается в удлинении двух связей, расположенных в транс-положении друг к другу (рис. 8).

Гексаакваион $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ входит в состав некоторых солей, например кораллово-красных цезий-марганцевых квасцах $[Cs(H_2O)_6][Mn(H_2O)_6](SO_4)_2$. Их получают анодным окислением солей марганца(II). Даже разбавленные водные растворы, содержащие $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ неустойчивы вследствие протекающих параллельно процессов окисления им воды и диспропорционирования:



Гидроксид марганца(III) образуется в виде бурого осадка переменного состава при окислении гидроксида марганца(II) кислородом воздуха. Первоначально образующийся смешанный гидроксид марганца(+2, +3) постепенно превращается в форму оксогидроксида $MnOOH$, две модификации которого сходны с бемитом и диаспором.

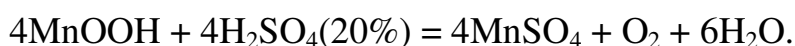
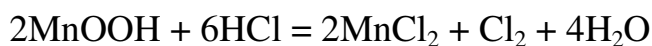
Препаративно оксогидроксид получают окислением соли марганца 3 %-ным раствором пероксида водорода в аммиачной среде:



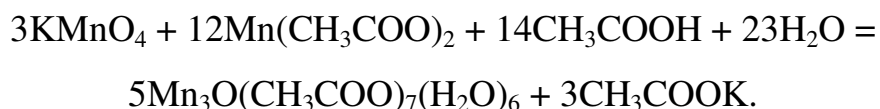
Оксогидроксид марганца(III) амфотерен. При кипячении со щелочами образует красные растворы, из которых кристаллизуются

гидроксоманганаты(III), например, $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]$. В твердой фазе получены манганиты разного состава, например, NaMnO_2 , $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$.

Соли марагнца(III) и кислородных кислот неустойчивы и не могут быть выделены из водных растворов. При действии на осадок оксогидроксида MnOOH водными растворами кислот происходит электронный перенос:

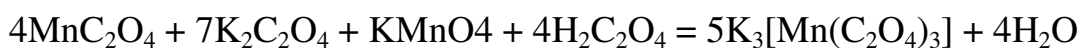


Лишь в среде концентрированной серной кислоты марганец(+3) стабилизируется в виде растворов сульфатных комплексов $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]^-$, из которых со временем выделяются гигроскопичные темно-зеленые игольчатые кристаллы сульфата $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$. Это вещество растворимо в серной кислоте, но необратимо гидролизует при разбавлении раствора водой. Примером устойчивой на воздухе соли марагнца(III) является оксоацетат $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^+\text{CH}_3\text{COO}^-$, построенный аналогично другим оксоацетатам трехвалентных металлов. Коричневые, с шелковистым блеском кристаллы этой соли получают окислением ацетата марганца(II) в ледяной уксусной кислоте перманганатом:



Вещество устойчиво при хранении в отсутствии влаги, но в воде необратимо гидролизует.

В химии марагнца(+3) важную роль играют комплексы, устойчивость которых возрастает по мере увеличения силы лиганда. Большинство этих комплексов октаэдрические и высокоспиновые. Более устойчивы хелаты, примером которых является трисоксалатоманганат(III). Красно-фиолетовые кристаллы этого комплекса образуются при окислении оксалата марганца(II) перманганатом калия в щавелевокислой среде или при взаимодействии оксогидроксида марганца(III) с щавелевой кислотой:

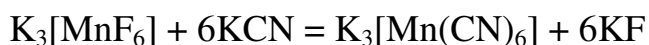


Оксалат калия в обеих реакциях служит источником ионов калия. Полученный комплекс на свету разлагается

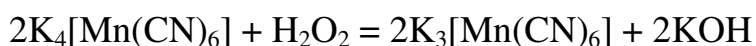


поэтому его синтез осуществляют в темноте.

Примером инертного низкоспинового комплекса марганца(III) является гексацианоманганат(III) калия. Темно-красные кристаллы этого вещества легко образуются при замещении лигандов в лабильных высокоспиновых комплексах марганца(III):



или при окислении цианидного комплекса марганца(II):



сопровождающимся резким изменением окраски раствора с синей на красную.

Все соединения марганца(III), особенно образованные лигандами слабого поля и хорошо растворимые в воде, являются сильными окислителями.

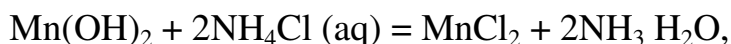
7. Соединения марганца +2.

Марганец(+2) имеет электронную конфигурацию d^5 , что соответствует наполовину заполненному d-подуровню. Наиболее устойчивыми оказываются октаэдрические комплексы, нулевая энергия стабилизации которых компенсируется отсутствием энергетических потерь от спаривания электронов.

Многие соли марганца(II) имеют бледно-розовую окраску, обусловленную ионом $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При действии на них щелочи или водного раствора аммиака выделяется белый осадок гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$, изоструктурный гидроксиду магния. Сходство между этими двумя веществами не только кристаллохимическое. Оба они являются основаниями средней силы, то есть имеют константы основности выше, чем у водного раствора аммиака (pK_b $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 3,3; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 2,6). В строении и свойствах

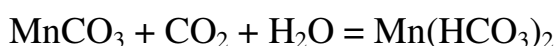
гидроксидов и солей этих двух элементов много общего, что обусловлено близостью ионных радиусов (Mn^{2+} 79 пм, Mg^{2+} 72 пм) и жесткостью электронной оболочки, возрастает у марганца(+2) по сравнению с соседними переходными металлами благодаря дополнительной стабилизации наполовину заполненного подуровня.

Подобно гидроксиду магния, гидроксид марганца(II) растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония:



а в сильнощелочных средах переходят в раствор в виде гидроксикомплексов $[Mn(OH)_4]^{2-}$, легко разрушающихся при разбавлении.

При действии на соли марганца гидрокарбонатом натрия получают средний карбонат, легко переходящий в раствор в форме кислой соли:

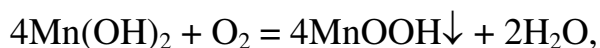


а в присутствии гидрофосфата аммония из растворов солей кристаллизуется двойной фосфат, изоструктурный магнийаммонийфосфату:

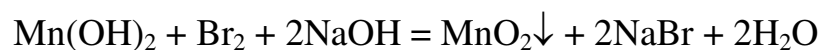


Сходство химии водных растворов солей этих металлов, конечно, нельзя возводить в абсолют. Сульфид марганца MnS , в отличие от сульфида магния, можно выделить из раствора осаждением, хотя в отличие от большинства сульфидов переходных металлов, он разлагается даже разбавленными кислотами.

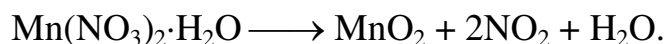
Главное отличие соединений этих двух элементов заключается в способности марганца(+2) окисляться. Если водные растворы солей марганца в слабокислой среде устойчивы к окислению кислородом, то осадок гидроксида марганца(II), на воздухе быстро темнеет, превращаясь в оксигидроксид марганца(+3):



Более сильные окислители, такие как бромная вода, гипохлорит, переводят его в пиролюзит:



При термолизе солей марганца(II) и кислот-окислителей (нитрата, сульфата, перхлората) происходит окисление марганца с образованием пиролюзита или (при более высокой температуре) гаусманита:



Сильные окислители, такие как висмутат, персульфат, диоксид свинца в кислотной среде способны окислить ион Mn^{2+} до перманганата, о чем свидетельствует появление малиновой окраски. В то же время важно понимать, что данный метод не может быть использован как препаративный в силу протекания вторичных процессов сопропорционирования, в конечном счете приводящих к образованию пиролюзита.

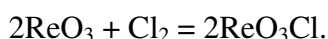
Устойчивость высокоспиновых комплексов марганца(II) ниже, чем у аналогичных соединений марганца(III) в силу нулевой ЭСКП. Так, оксалат марганца лишь с трудом растворяется в избытке реагента. По этой же причине термодинамическая устойчивость комплексов марганца(II) не всегда коррелирует с положением лиганда в спектрохимическом ряду. Определяющим в этом случае оказывается устойчивость продукта окисления – комплекса марганца(+3), а она непосредственно связана с параметром расщепления, который определяется лигандом. Поэтому, чем в более сильном поле расположен лиганд, тем менее устойчивым к окислению оказывается комплекс марганца(II). Так, комплексы с лигандами слабого поля, например, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ устойчивы к окислению кислородом воздуха, в то время как аммиакат $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и цианид $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ на влажном воздухе быстро окисляются.

Другим следствием высокоспиновой d^5 -конфигурации является отсутствие зависимости ЭСКП от геометрии комплекса, которой в данном случае определяется только стерическими факторами, то есть размером лиганда. Чем крупнее лиганд, тем более вероятно, что комплекс с его участием представляет собой тетраэдр, например, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$. d-d переходы в тетраэдрических комплексах с конфигурацией d^5 более вероятны, чем в

октаэдрических, так как тетраэдр не имеет центра симметрии, поэтому для них характерна более интенсивная окраска, обычно желтая или зеленая.

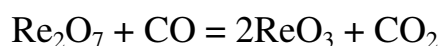
8. Галогениды металлов 7 группы. Соединения технеция и рения в низких степенях окисления

В химии галогенидов прослеживаются закономерности, уже рассмотренные нами на примере кислородных соединений. Высшая степень окисления становится устойчивой при движении вниз по группе. Это выражается в том, что только для рения известен гептафторид ReF_7 , в то время как для марагнца – лишь неустойчивый тетрафторид MnF_4 . Высший хлорид рения неизвестен, хотя существует оксохлорид ReO_3Cl . Он представляет собой бесцветную легко летучую жидкость, образующаяся при хлорировании рениевого ангидрида:



Во влажном воздухе он дымит, быстро гидролизуясь.

Стабилизация технеция и рения в степенях окисления, ниже +7, часто связана с перекрыванием d-орбиталей, что приводит к формированию связей металл-металл. Триоксид рения ReO_3 , называемый ренистым ангидридом, получают восстановлением высшего оксида угарным газом:

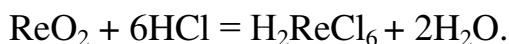


Он представляет собой красный порошок с металлическим блеском и металлической проводимостью, которая объясняется делокализацией d-электронов атомов рения. Структура этого вещества может быть представлена в виде трехмерного каркаса из октаэдров $[\text{ReO}_6]$, соединенных общими вершинами. (рис. 9).

Аналогичное соединение технеция неустойчиво из-за менее эффективного перекрывания 4d-орбиталей. Ренистый ангидрид нерастворим в воде, но диспропорционирует в растворах щелочей:



Образующийся при этом черно-коричневый осадок оксида рения ReO_2 со структурой рутила, как и аналогичный оксид технеция, устойчив к действию растворов щелочей. Это свидетельствует об увеличении основности диоксидов при движении вниз по группе. По сравнению с MnO_2 диоксиды технеция и рения – гораздо более слабые окислители, о чем свидетельствует их взаимодействие с соляной кислотой, приводящее не к восстановлению переходного металла, а к хлоридным комплексам $\text{M}(+4)$:



При сплавлении ReO_2 с перренатами в щелочной среде удастся получить ренаты(V), которые неустойчивы в водных растворах:



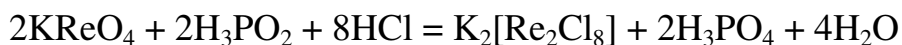
Черно-коричневый хлорид рения(V) получают взаимодействием простых веществ. В твердом состоянии он состоит из димеров $\text{Cl}_4\text{Re}(\mu\text{-Cl})_2\text{ReCl}_4$, в которых два октаэдра $[\text{ReCl}_6]$ соединены двумя мостиковыми атомами хлора. В воде он диспропорционирует с осаждением диоксида:



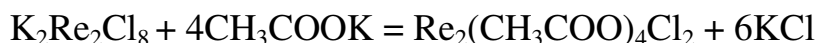
При восстановлении перренатов иодидом калия в солянокислой среде образуются дидерные оксогалогенидные комплексы рения(IV) (рис. 10):



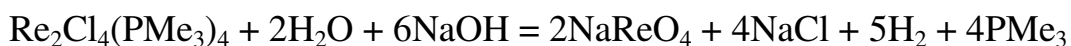
Использование в качестве восстановителя фосфорноватистой кислоты приводит к более глубокому восстановлению:



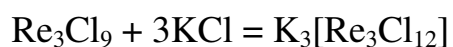
При этом окраска раствора становится ярко-синей, что обусловлено присутствием в нем дидерных галогенидных кластеров с четверной связью металл-металл (Re-Re 224 пм). Кластерная группировка $\text{Re} \equiv \text{Re}$ настолько устойчива, что сохраняется без изменений при замене галогенидных лигандов на карбоксилаты, фосфины и т.д.:



Восстановление этих соединений приводит к восстановлению кластерной группировки за счет уменьшения кратности связи металл-металл. Так, в кластере рения(II) $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_4$ между атомами рения реализуется тройная связь. В отличие от соединений марганца даже кластерные галогениды рения(II) разлагают воду, выделяя водород:

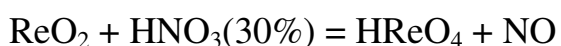


Трихлорид рения, образующийся при нагревании высших галогенидов в инертной атмосфере, представляет собой темно-красные кристаллы, растворимые в воде. С его водным раствором нитрат серебра не дает осадка, так как вещество представляет собой кластер. В кристалле треугольные фрагменты Re_3Cl_9 с двойной связью металл-металл связаны в полимер мостиковыми атомами хлора. При растворении в воде связи между группировками разрываются, освободившееся место занимают молекулы воды. При наличии в растворе дополнительных хлорид-ионов образуются триядерные галогенидные комплексы:



В их структуре сохраняется треугольная кластерная группировка с двойной связью металл-металл (248 пм). Интересно, что полученная соль имеет такую же простейшую формулу, как и диядерный хлоридный кластер $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Оба вещества представляют собой типичный пример координационной полимерии.

Связь металл-металл стабилизирует технеций и рений в низких степенях окисления, но не лишает их восстановительных свойств. Под действием окислителей (HNO_3 , H_2O_2 , бромная вода) в водном растворе все эти вещества переходят в рениевую кислоту:



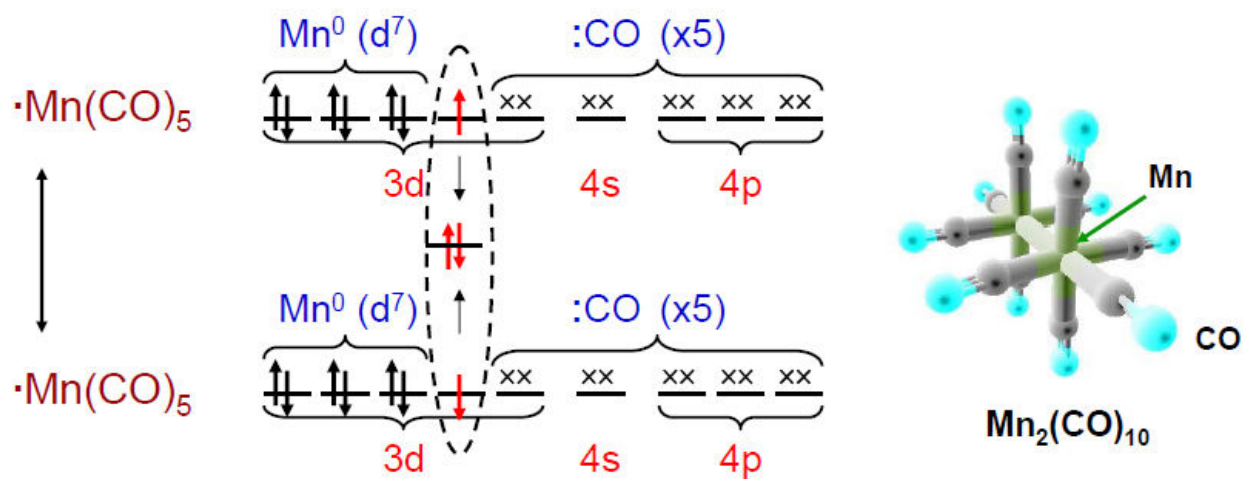


Рис. 1 Структура карбонила марганца

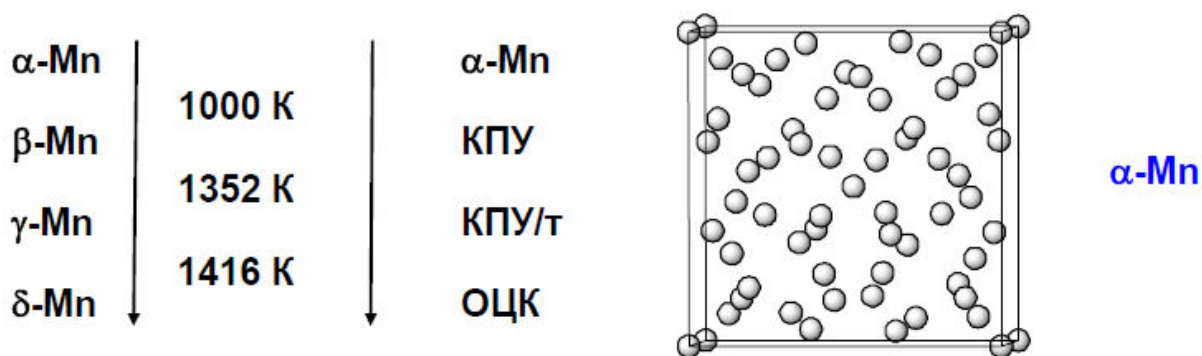


Рис. 2 Полиморфные модификации марганца

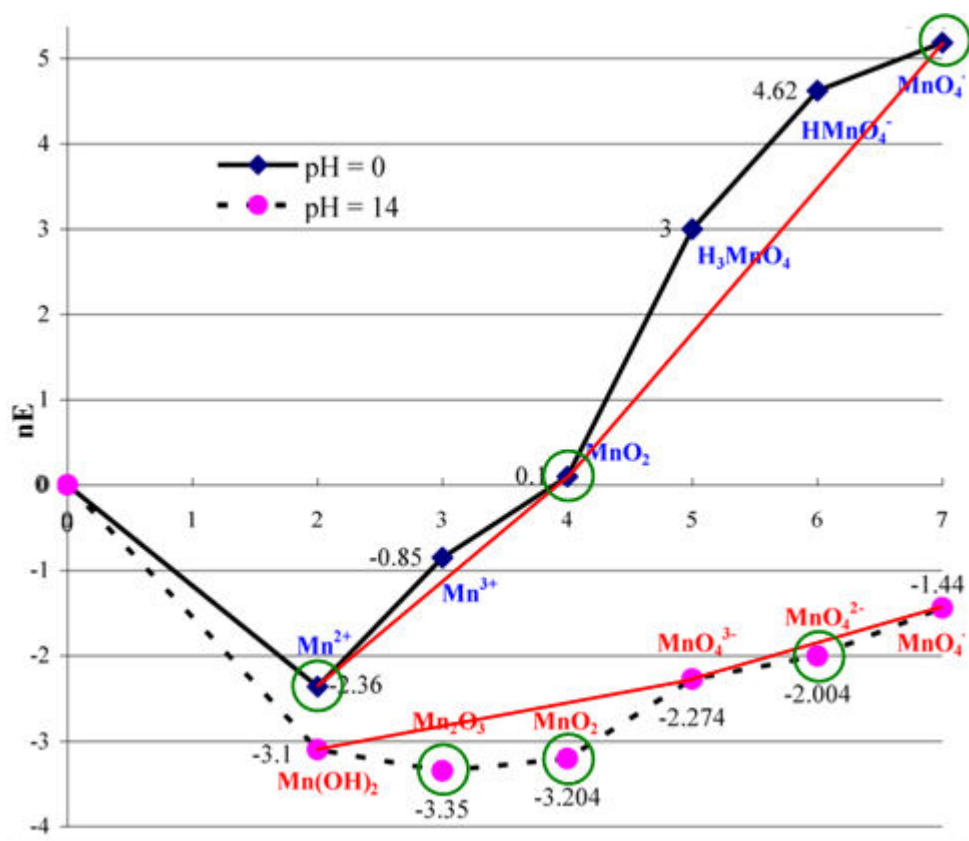


Рис. 3 Диаграмма Фроста для марганца

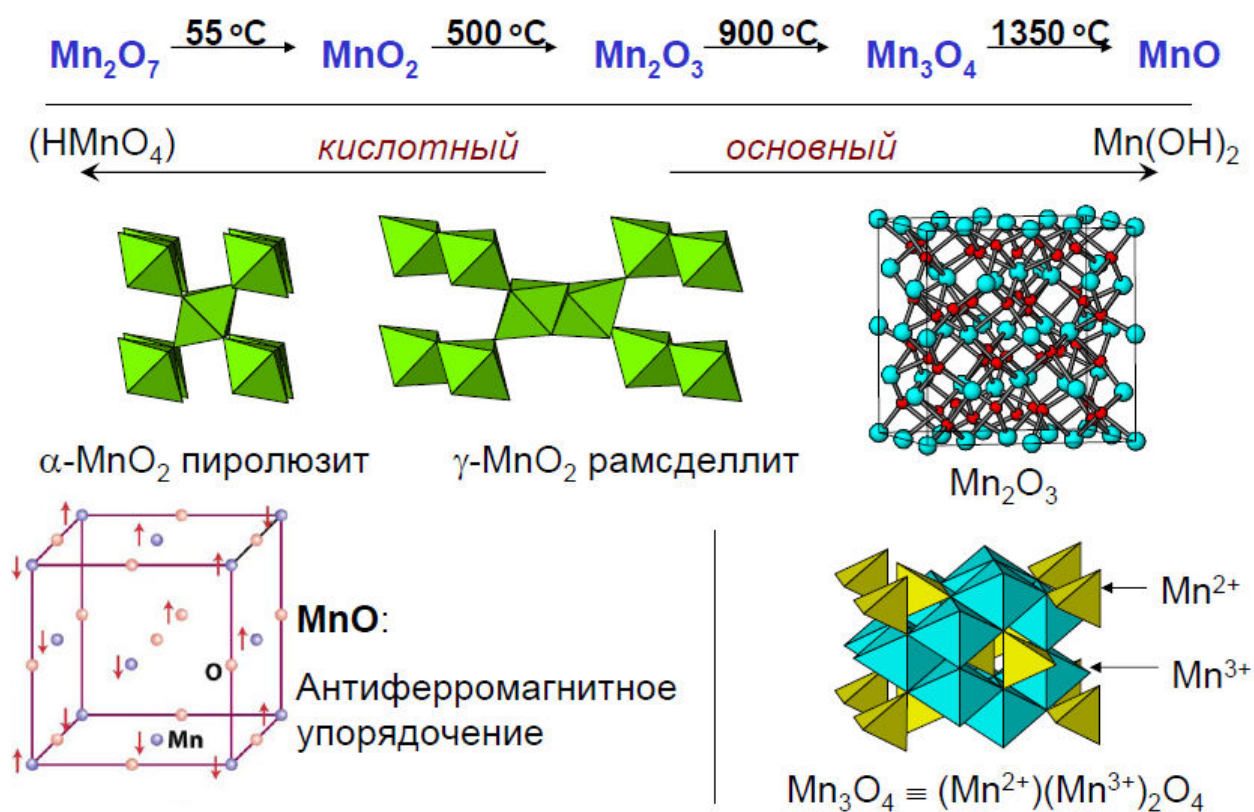


Рис. 4 Оксид марганца

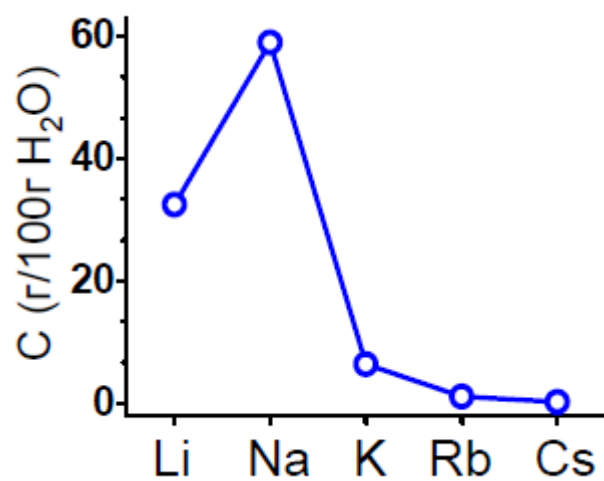


Рис. 5 Зависимость растворимости солей щелочных металлов и кислот элементов 7 группы в высших степенях окисления

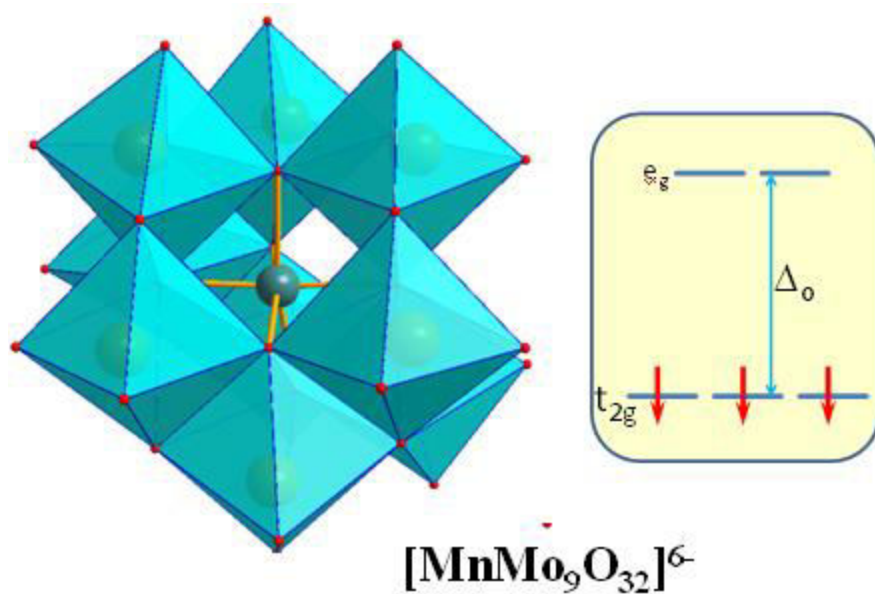


Рис. 6 Строение 9-молибдоманганат(IV) – аниона

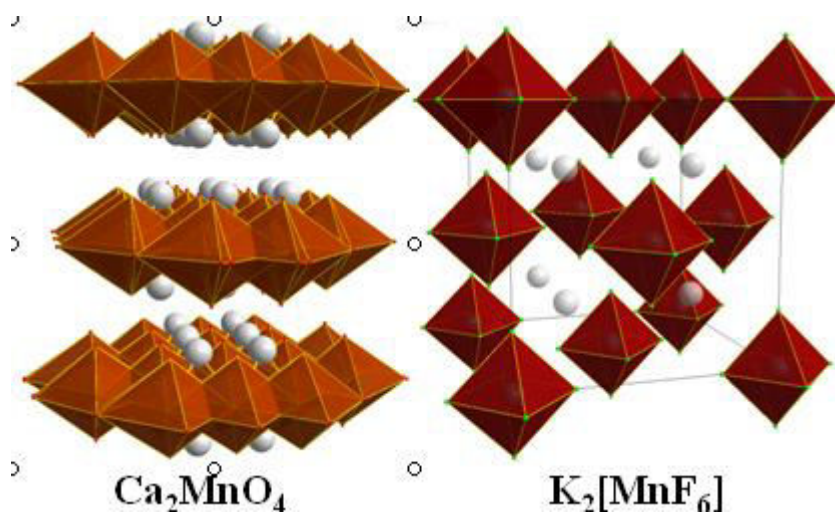


Рис. 7 Строение комплексов марганца +4

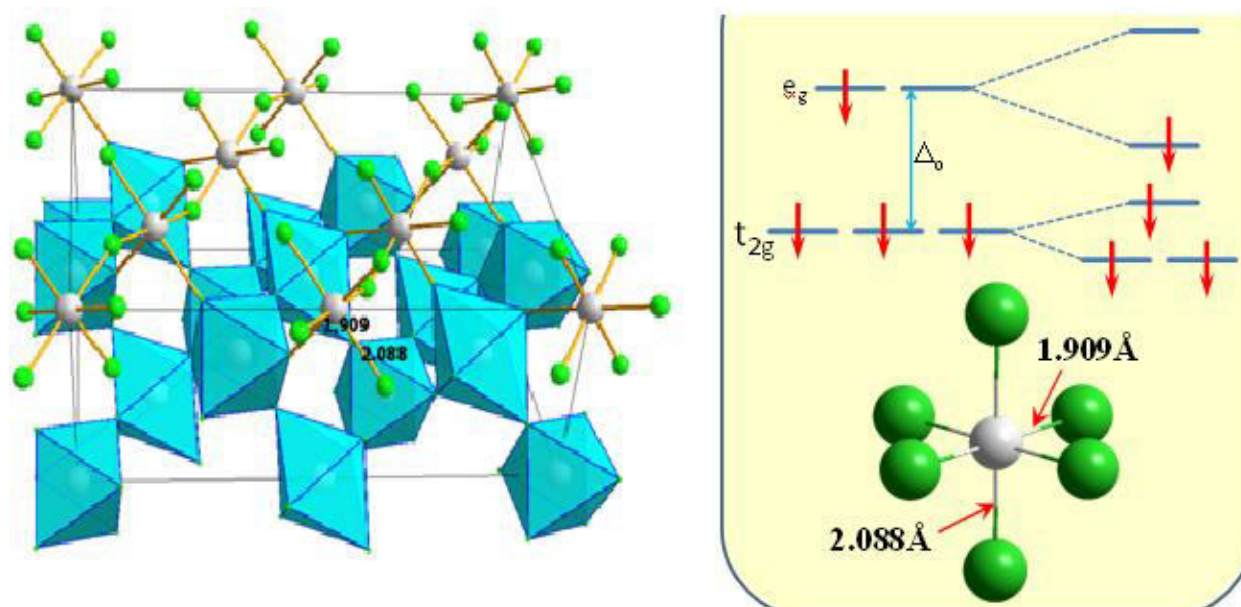


Рис. 8 Строение фторида марганца(III)



Рис. 9 Кристаллическая структура ReO_3

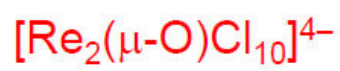
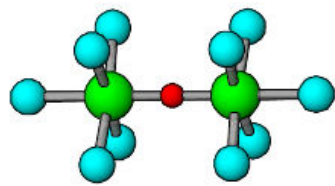


Рис. 10 Строение $[\text{Re}_2(\mu\text{-O})\text{Cl}_{10}]^{4-}$

Глава . Химия элементов 8 – 10 групп

1. Общая характеристика элементов 8 – 10 групп

Элементы восьмой, девятой и десятой групп в историческом короткопериодном варианте таблицы объединены в одну, восьмую, группу. Шесть тяжелых элементов этой группы объединяют в семейство платиновых металлов на основе их сходной геохимии и низкой реакционной способности. 3d-металлы 8 – 10 групп иногда называют триадой железа, что отчасти обусловлено близостью атомных радиусов кобальта и никеля, а также вытекающими отсюда проблемами разделения. В то же время исторически принятое рассмотрение этих элементов в едином ключе не позволяет выявить закономерности, связывающие 3d-металлы 8 – 10 групп с их тяжелыми аналогами из числа платиноидов. Так, многие свойства соединений кобальта(III) находят прямые аналогии в химии родия(III) и иридия(III), а комплексы никеля(II) с лигандами сильного поля имеют то же строение, что и комплексы палладия(II), платины(II). При рассмотрении химии элементов 8 – 10 групп их общая характеристика, а также свойства простых веществ приведены в едином разделе, а химические свойства кислородсодержащих и комплексных соединений описаны по группам.

У элементов восьмой группы общая электронная конфигурация в основном состоянии $(n-1)d^6ns^2$. Она нарушена у рутения вследствие «проскока электрона». Аналогичные явления происходят в атоме родия, входящего в состав девятой группы, с общей конфигурацией электронов $(n-1)d^7ns^2$. Среди элементов десятой группы конфигурация $(n-1)d^8ns^2$ наблюдается лишь в атоме никеля: у платины в основном состоянии происходит «проскок» одного электрона, а у палладия – двух, что приводит к полному завершению d-оболочки.

Закономерности изменения свойств элементов 8 – 10 групп при движении по периоду и по группе подчиняются общим закономерностям, обсужденным в

предыдущих главах. Первые энергии ионизации в восьмой и девятой группах убывают при переходе от 3d-металла к 4d, что связано с увеличением атомного радиуса и удалением валентных электронов от ядра. Дальнейший рост E_1 при переходе к d-металлам шестого периода объясняется эффектами экранирования, связанными с заполнением 4f-подуровня. Общая закономерность не распространяется на элементы десятой группы по причине существенной стабилизации d-орбиталей атома палладия, вызванных двойным «проскоком» электронов.

Металлы триады железа, подобно другим элементам 3d-ряда, имея небольшой атомный радиус, обладают гораздо более высокой химической активностью по сравнению с платиновыми металлами. Сравнительно небольшой размер d-орбиталей по сравнению с элементами начала ряда, являющийся следствием орбитального сжатия обуславливает незначительную степень d-d перекрывания. Поэтому для этих элементов не характерны кластерные соединения.

Платиновые металлы в целом можно рассматривать как наименее активные в химическом отношении металлы, благодаря сравнительно низкому (по сравнению с d-элементами начала переходных рядов) атомному радиусу и высокой степени перекрывания d-орбиталей. Из них лишь осмий способен напрямую взаимодействовать с кислородом и лишь палладий вступает в реакцию с концентрированной азотной кислотой. Для платиновых металлов в целом характерны комплексные соединения, включая комплексы с π -акцепторными лигандами (монооксидом углерода, алкенами, алкадиенами), гидриды, которые часто устойчивы даже в водном растворе, кластеры. Подобно другим тяжелым переходным металлам, платиноиды проявляют высокие степени окисления, вплоть до +8 (OsO_4). Устойчивость высших степеней окисления возрастает вниз по группам.

При движении по периоду по мере увеличения числа валентных электронов и их спаривания происходит стабилизация d-подуровня, понижение устойчивости высших степеней окисления. Так, железо может быть окислено в водном растворе до феррата FeO_4^{2-} , содержащего атом металла в степени окисления +6, кобальт и никель в этих условиях приобретают степень окисления +3. Высшие степени окисления наиболее устойчивы у элементов восьмой группы – железа (+6), рутения (+8) и осмия (+8). Низшие степени окисления эти металлы проявляют в соединениях с π -акцепторными лигандами, например, в карбонилах: $\text{K}_2[\text{Fe}^{-2}(\text{CO})_4]$, $\text{K}[\text{Rh}^{-1}(\text{CO})_4]$. Величина наиболее устойчивой степени окисления при движении по периоду монотонно убывает:

для железа наиболее характерна степень окисления +3, кобальт в водных растворах существует преимущественно в степени окисления +2, а в комплексах в +3, никель – исключительно в степени окисления +2. Ионы Ni^{2+} устойчивы к окислению кислородом воздуха при любом pH, соли кобальта(II) устойчивы в кислой и нейтральной средах, а в присутствии OH^- -ионов окисляются, железо(II) превращается в железо(III) под действием кислорода ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ В}$ при $\text{pH} = 0$ и 0.401 В при $\text{pH} = 14$) при любом pH. Восстановительная активность металлов триады также убывает при движении по 3d-ряду.

Изменение степеней окисления, устойчивых в водных растворах, можно представить в виде схемы на рис. 1.

Последовательное уменьшение атомных и ионных радиусов при движении по периоду приводит к постепенному уменьшению максимальных координационных чисел от 10 у железа до 7 у никеля. Тяжелые аналоги железа: рутений и осмий - также редко обладают координационным числом выше шести. Для платины(II) и палладия(II), имеющих электронную конфигурацию d^8 , наиболее характерны плоско-квадратные комплексы с координационным числом 4.

Уменьшение ионных радиусов при движении по периоду приводит к увеличению энергии кристаллических решеток гидроксидов, сульфидов, карбонатов. Так, сульфид железа(II) легко разлагается даже разбавленными кислотами, а карбонат железа(II) подобно карбонатам магния и щелочно-земельных металлов под действием углекислого газа переходит в раствор в форме кислой соли. В целом, на этом основании можно говорить об ослаблении основности гидроксидов(II) в ряду железо-кобальт-никель. Однако, на практике оказывается, что кислотные свойства в водных растворах (то есть способность растворяться в щелочах) наиболее выражены у гидроксида кобальта(II), легко образующего в щелочной среде анионные гидроксидные комплексы. Это объясняется повышенной устойчивостью тетраэдрических комплексов именно на d^7 -

конфигурации. Возрастание сродства к сере при движении по 3 периоду может быть объяснено с позиций увеличения пирсоновской мягкости катиона по мере заполнения d-подуровня.

Так, марганец и железо встречаются в природе преимущественно в виде кислородных соединений, а следующие за ними железо, кобальт, никель, медь и цинк – в полисульфидных рудах.

По содержанию в земной коре железо стоит на четвертом месте (4,1 %), уступая лишь кислороду, кремнию и алюминию, атомов кобальта и никеля в земной коре примерно на 3 порядка меньше, а платиновые металлы являются редкими. В земной коре железо представлено главным образом гематитом Fe_2O_3 (красный железняк), магнетитом Fe_3O_4 (магнитный железняк), лимонитом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (бурый железняк), сидеритом FeCO_3 (железный шпат, шпатовый железняк), ильменитом FeTiO_3 и серосодержащим минералом пиритом FeS_2 (железный колчедан). Значительное количество железа входит в состав различных силикатов и алюмосиликатов, составляющих горные породы. При их выветривании соединения железа, главным образом оксид и оксогидроксид железа(III), попадают в кварцевый песок, глины и почву, придавая им желто-коричневый, землистый цвет. В свободном виде на земле встречается железо метеоритного происхождения, часто в виде сплава с никелем. Известно и самородное железо в виде чешуек или мелких листочков, вкрапленных в базальты. Считается, что железо с примесью никеля и серы является основной частью земного ядра.

Кобальт встречается в природе, главным образом, в виде соединений с мышьяком, смальтита CoAs_2 (кобальтового шпейса) и кобальтита CoAsS (кобальтового блеска), однако эти минералы слишком редки и не образуют самостоятельных месторождений. Также он входит в состав комплексных медно-кобальтово-никелевых и медно-кобальтовых сульфидных руд, в небольших количествах содержится в глинах и сланцах, которые образовались в условиях недостатка кислорода.

Никель, подобно кобальту, тяготеет не к кислороду, а к мышьяку и сере (минерал миллерит NiS), причем из-за близости ионных радиусов он часто замещает кобальт, железо, и медь. По этой причине большие количества никеля в литосфере связаны в полисульфидные медно-никелевые руды, содержащие пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ и хлоантит NiAs_2 . Другим важным никелевым сырьем являются основные силикаты (серпентиновые породы). В небольших количествах соединения никеля содержатся в ископаемых углях, сланцах, нефти.

Платиновые металлы редко встречаются в природе. В земной коре содержится около $10^{-5}\%$ платины и рутения, $2 \cdot 10^{-6}\%$ осмия и родия, $8 \cdot 10^{-6}\%$ палладия и $10^{-6}\%$ иридия. Все они находятся в природе преимущественно в самородном виде: в форме простых веществ, сплавов между собой и с другими благородными металлами. В очень небольших количествах они входят в состав некоторых полисульфидных руд, крайне редки находки их собственных сульфидных минералов, например, лаурита RuS_2 , куперита PtS . Среднее суммарное содержание платиновых металлов в уральских сульфидных рудах составляет 2 – 5 граммов на тонну.

2. Простые вещества

2. 1 Физические свойства.

Железо – серебристо-белый, ковкий и пластичный тугоплавкий металл, существующий в форме нескольких полиморфных модификаций. Ниже 917°C устойчива структура с объемно-центрированной кристаллической решеткой ($\alpha\text{-Fe}$), она обладает ферромагнетизмом. При 769°C доменная структура разрушается, ферромагнитные свойства исчезают, и железо становится парамагнетиком ($\beta\text{-Fe}$). Этот фазовый переход сопровождается лишь небольшим увеличением объема кристаллической решетки и резким увеличением теплоемкости, существенных изменений кристаллической структуры при этом не происходит. Дальнейшее нагревание до 917°C приводит к возникновению более плотной модификации ($\gamma\text{-Fe}$) с кубической

гранецентрированной решеткой. В отличие от α -Fe, оно способно значительно лучше растворять углерод – до 2 % по массе. Образующийся при этом однородный твердый раствор внедрения называют аустенитом, в отличие от феррита – твердого раствора углерода в α -железе, максимальная концентрация которого достигает 0,14 %. При 1400 °C железо вновь приобретает кубическую объемноцентрированную решетку, переходя в новую полиморфную модификацию (δ -Fe), которая сохраняется вплоть до температуры плавления. δ -Железо слабо растворяет углерод, подобно α -железу, образуя твердый раствор (δ -феррит). Растворимость углерода, таким образом, оказывается наибольшей в аустените (γ -Fe).

Система железо-углерод лежит в основе производства чугунов и сталей. Помимо твердых растворов она содержит карбид железа – цементит Fe_3C . Чугун представляет собой сплав железа с углеродом (от 2 до 6 % C), содержащий углерод в виде твердого раствора, а также кристаллы графита и цементита. Сталь, в отличие от чугуна, содержит углерод (от 0.5 до 2 % C), только в виде твердого раствора. Сталь тверже железа, труднее гнется, более упруга, легче ломается, хотя и не так хрупка, как чугун. Чем больше в ней содержание углерода, тем она тверже.

Сталь образуется при охлаждении аустенита. В расплавах, содержащих более 1,75 % C после охлаждения до 1150 °C, кроме твердого аустенита, остается жидкая эвтектика. При застывании она превращается в мелкие кристаллы, заполняющие пространство между кристаллами аустенита. Получающиеся твердые системы представляют собой чугун. В зависимости от условий эвтектика может кристаллизоваться двумя способами. При быстром охлаждении затвердевшая эвтектика состоит из кристаллов аустенита и неустойчивых кристаллов Fe_3C , называемых цементитом. При медленном же охлаждении образуется смесь кристаллов аустенита и устойчивого графита. Чугун, содержащий цементит, называют белым, а содержащий графит – серым.

Затвердевшая эвтектика из аустенита и цементита называется ледебуритом, причем из расплава, содержащего 4,3 % С, выделяется только ледебурит.

При охлаждении аустенита ниже 1150 °С происходит его перекристаллизация. Из твердых растворов, содержащих менее 0,9 масс. % С, в первую очередь выделяется феррит α -Fe, а из растворов, содержащих более 0,9 масс. % С, первично выделяется цементит. В точке эвтектики происходит одновременное выделение кристаллов феррита и цементита в виде тонкой смеси, называемой перлитом. Расплав, содержащий 0,9 % С, при охлаждении может образовать чистый перлит, не содержащий выделившиеся ранее крупные кристаллы феррита или цементита.

Регулируя состав исходного расплава, скорость охлаждения и время нагревания при выбранных по диаграмме температурах, можно получить сплавы с разными микроструктурой, составом, ориентацией и напряжениями в кристаллах. При закалке созданная структура сохраняется, хотя оказывается термодинамически неустойчивой. Это лежит в основе получения различных сортов сталей.

Кобальт представляет собой серовато-белый металл, ковкий и тягучий. По твердости он превосходит сталь и труднее поддается пластической обработке. Ниже 427 °С устойчива гексагональная α -модификация, которая при нагревании переходит в кубическую с гранецентрированной ячейкой (β -Co).

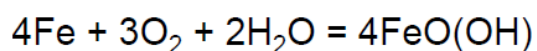
По внешнему виду и физическим свойствам никель напоминает кобальт. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной ячейке, хотя некоторые примеси способны стабилизировать метастабильную гексагональную структуру. В отличие от железа и кобальта, он хуже намагничивается и теряет ферромагнитные свойства при гораздо более низкой температуре (358 °С).

В противоположность железу, кобальту и никелю, платиновые металлы очень тугоплавки. Металлы восьмой и девятой групп представляют собой твердые хрупкие серовато-белые вещества с высокой плотностью, наибольшей твердостью обладает осмий. По сравнению с ними платина и палладий мягкие:

они легко куются и вытягиваются в проволоку. По цвету платина отдаленно напоминает серебро, недаром название элемента в переводе с испанского означает «серебришко». Через раскаленную платину и палладий водород быстро диффундирует. Оба металла способны поглощать значительные количества водорода и некоторых других газов, особенно при комнатной температуре. Так, один объем губчатого палладия удерживает до 900 объемов водорода, при этом параметры кристаллической решетки возрастают более чем на 5%. Взаимодействуя с d-орбиталями металла, молекулы водорода распадаются на атомы, что обуславливает высокую каталитическую активность металлов 10 группы в реакциях гидрирования/дегидрирования. Наибольшей каталитической активностью обладает мелкодисперсный металл, например, губчатая платина, получаемая прокаливанием гексахлороплатината(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

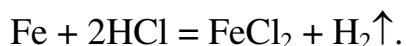
2.2. Химические свойства

Железо, кобальт и никель по химическим свойствам резко отличаются от платиновых металлов. В ряду напряжений они расположены правее водорода, причем, их химическая активность убывает при движении по периоду. Термодинамические и кинетические факторы в данном случае действуют согласованно, что обуславливает высокую реакционную способность железа не только по сравнению с платиновыми металлами, но и в сопоставлении с кобальтом и никелем. При комнатной температуре в компактном виде оно не взаимодействует ни с кислородом, ни с водой, однако во влажном воздухе медленно ржавеет, покрываясь коричневой коркой оксигидроксида («ржавчины»)

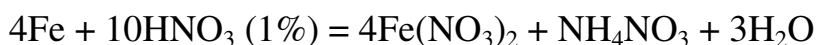


Реакция с перегретым водяным паром приводит к образованию железной окалины Fe_3O_4 . Этим способом раньше получали водород, используя в качестве

сырья железный лом. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах – неокислителях:



Очень разбавленную (1 – 3%) азотную кислоту на холоде железо медленно восстанавливает до нитрата аммония. Восстановительная атмосфера, обеспечиваемая выделением водорода или образованием ионов аммония, стабилизирует железо в степени окисления +2:

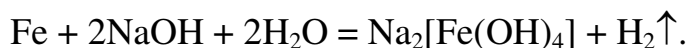


В то же время, в растворах азотной и серной кислот средних концентраций железо окисляется до солей железа(III):



Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей – серной и азотной, а также хромовая смесь, пассивируют металл.

Железо устойчиво к действию даже расплавленных щелочей, однако при кипячении порошка металла с концентрированным раствором щелочи в инертной атмосфере образуются синие растворы, из которых кристаллизуются тетрагидроксоферраты(II):



При нагревании железо активно взаимодействует со многими неметаллами. В кислороде оно сгорает с образованием железной окалины Fe_3O_4 , с хлором дает хлорид FeCl_3 , с серой – сульфид FeS , а при повышенном давлении – пирит FeS_2 . Взаимодействие железа с бромом для получения трибромид FeBr_3 проводят при 200 °С, повышение температуры вызывает частичную термическую диссоцию продукта до бромид FeBr_2 железа(II). Иодид железа(III) прямым синтезом получить не удастся, реакция приводит к FeI_2 , а при избытке иода – к смешанному иодиду железа(II, III) Fe_3I_8 .

В отличие от железа, кобальт и никель не подвержены коррозии даже при хранении на влажном воздухе. При нагревании на воздухе стружка металлов сначала медленно окисляется, а примерно при 1000 °С сгорает, образуя оксиды

– NiO и Co₃O₄. При высокой температуре оба металла легко соединяются с серой, превращаясь в сульфиды CoS, NiS, реагируют с кремнием, фосфором, углеродом.

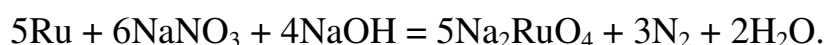
В кислотах кобальт и никель растворимы значительно труднее железа: реакция обоих металлов с соляной и разбавленной серной кислотами протекает очень медленно и приводит к образованию солей двухзарядных катионов. Проще всего их перевести в растворимое состояние разведенной азотной кислотой:



или горячей концентрированной серной кислотой. Концентрированная азотная кислота пассивирует оба металла. Щелочи с ними не реагируют.

По сравнению с металлами триады железа платиновые металлы характеризуются низкой химической активностью. Все они за исключением рутения и осмия устойчивы к действию кислорода. Порошок осмия при нагревании сгорает, образуя летучий тетраоксид OsO₄, рутений при длительном нагревании в токе кислорода покрывается слоем диоксида RuO₂. Фтор переводит их в гексафториды. В то же время именно эти платиноиды оказываются наиболее устойчивыми к действию кислот, включая царскую водку.

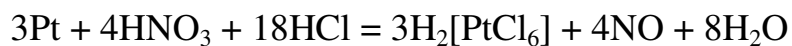
Родий и иридий лишь с трудом переходят в раствор под действием кислот-окислителей, хотя мелкодисперсный родий может быть переведен в раствор длительным кипячением с концентрированной серной кислотой. Для окисления платиновых металлов 8 и 9 групп удобно использовать щелочное окислительное сплавление с нитратами или хлоратами:



Для окисления палладия можно использовать азотную кислоту:



Платину переводят в раствор действием царской водки или окислением хлором в солянокислой среде:



Также платина неустойчива к действию окислителей в щелочной среде. Например, платиновый тигель разрушается при плавлении в нем калийной селитры, нагревании пероксида калия. Не следует плавить в платиновой посуде также сурьму и свинец, так как платина образует с ними легкоплавкие сплавы.

Химическая активность платиновых металлов зависит не только от их дисперсности, но и от степени чистоты. Так, в отличие от чистого рутения его сплав с платиной количественно может быть переведен в раствор в виде гексахлорометаллатов(IV).

2.3. Получение

Промышленное получение железа основано на восстановлении железной руды коксом. Процесс проводят в доменных печах, при этом расплавленное железо отчасти реагирует с углеродом, образуя карбид железа Fe_3C (цементит), и частично растворяет его. При затвердевании расплава образуется чугун. Для перевода чугуна в сталь необходимо удалить из сплава значительную часть углерода. Этого добиваются, пропуская над расплавленным чугуном воздух, обогащенный кислородом.

Существует и прямой метод получения железа, основанный на восстановлении окатышей магнитного железняка природным газом или водородом:



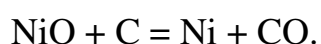
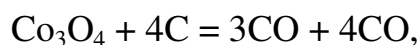
Очень чистое железо в виде порошка получают разложением карбонила $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Главным сырьем для производства кобальта и никеля служат полисульфидные руды. Очищенные сульфиды («штейн») превращают в оксиды путем обжига в токе воздуха, а затем переводят их в раствор обработкой серной кислотой или прибегая к анодному окислению.

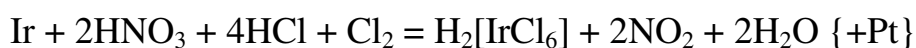
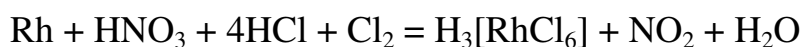
Кобальт и никель обладают близкими химическими свойствами. Для их разделения раствор подщелачивают и обрабатывают хлоратом натрия, который окисляет лишь ионы кобальта:



В слабокислой среде кобальт остается в осадке в форме гидроксида, а никель переходит в раствор в виде соли, которую переводят в гидроксид. Оксиды, полученные прокаливанием гидроксидов, восстанавливают углем:



Сырьем для производства платиновых металлов служат обогащенные шламы, оставшиеся от медных и никелевых производств, полученные растворением лома технических изделий, содержащих драгоценные металлы, в том числе отработанных катализаторов. Шламы содержат платиновые металлы, а также золото, серебро, медь, железо. Для удаления кремнезема и неблагородных металлов в большинстве технологических схем прибегают к плавлению шлама со свинцовым глетом и древесным углем. При этом неблагородные металлы, содержащиеся в шламе, окисляются свинцовым глетом до оксидов, а образующийся свинец концентрирует в себе серебро, золото и металлы платиновой группы. Полученный свинцовый королек подвергают окислительному плавлению на капли – пористом сосуде из костяной золы, магнезита и портландцемента. При этом большая часть свинца окисляется и поглощается материалом капли. После купелирования сплав обрабатывают серной кислотой для удаления серебра. После этого он содержит благородные металлы. При кипячении с азотной кислотой в раствор переходит палладий. Дальнейшей операцией аффинажа (то есть получения чистых металлов) является обработка сплава царской водкой, насыщенной хлором:



В этих условиях в раствор переходит большая часть платины, родия и иридия, а также золото. В то время как рутений и осмий преимущественно остаются в осадке. Для отделения золота от платины на раствор действуют железным купоросом, что приводит к выделению золота в свободном виде. Платину выделяют из водного раствора в виде гексахлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а родий осаждают из спиртового раствора в форме гексахлорородата(III) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$.

Рутений, и осмий и иридий, устойчивые к кислотному вскрытию, подвергают окислительному сплавлению со щелочью. Раствор, полученный при выщелачивании плава, содержит рутенаты и осматы. Отделение рутения от осмия основано на возгонке высших оксидов с улавливанием их раствором соляной кислоты. При этом оксид рутения восстанавливается и переходит в раствор, а осмиевый ангидрид переходит в газовую фазу и частично уходит в атмосферу. Точная схема аффинажа подбирается под конкретное сырье в зависимости от процентного содержания в нем различных металлов.

2.4. Применение

Чистое железо практически не находит промышленного применения. Большое значение в технике, производстве и быту имеют сплавы железа с углеродом – чугуны и стали. Соединения железа находят применение в качестве пигментов, магнитных материалов, катализаторов. Значительная часть кобальта и никеля находит применение в виде магнитных сплавов, специальных сортов сталей. Жаростойкий хромо-никелевый сплав нихром (70 – 83 % Ni), идет на изготовление спиралей электронагревателей.

Мелкодисперсные кобальт и никель важны в катализе. Никель идет на производство щелочных аккумуляторов. Соединения кобальта используют в качестве пигментов.

Ежегодно в мире производят более 200 тонн платиновых металлов, из которых наиболее востребована платина, а наименее – осмий (его производство

составляет всего несколько килограммов). Среди потребителей платины, родия и палладия на первом месте стоит автомобильная промышленность, которая широко внедряет сделанные на их основе катализаторы дожигания выхлопных газов. Соединения родия находят применение, главным образом, в гомогенном катализе. Препараты платины применяются в химиотерапии онкологических опухолевых заболеваний.

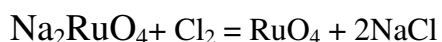
3. Соединения элементов 8 группы

Таблица 2. Свойства элементов 8-й группы и ими образованных простых веществ

	Fe	Ru	Os
Атомный номер	26	44	76
Электронная конфигурация	$3d^6 4s^2$	$4d^7 5s^1$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$
Атомный радиус, пм	126	134	135
Первая энергия ионизации, эВ	7.87	7.37	8.70
Вторая энергия ионизации, эВ	16.18	16.76	17.00
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1.64	1.42	1.52
Степени окисления	2, 3, (4), (5), 6	(2), 3, 4, 6, 8	(3), 4, 6, 8
Температура плавления. °С			
Температура кипения, °С			
Плотность, г/см³			
$E^0 (M^{2+} / M^0)$, В			

3.1. Соединения в высоких степенях окисления.

Высшая степень окисления, равная номеру группы, в случае железа до сих пор. Рутений и осмий образуют тетраоксиды MO_4 , устойчивость которых возрастает вниз по группе. Высший оксид осмия образуется при сжигании порошка металла в кислороде, в то время как для получения его рутениевого аналога прибегают к окислению рутенатов(VI) хлором:



Тетраоксиды рутения и осмия представляют собой легкоплавкие летучие кристаллические вещества с неприятным запахом, построенные из молекул MO_4 , имеющих форму правильного тетраэдра. Они умеренно растворимы в воде и очень хорошо – в четыреххлористом углероде, сохраняя молекулярное строение. Оксид осмия в незначительной степени взаимодействует с водой, образуя слабый раствор перосмиевой кислоты $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

В щелочах он образует соли – темно-красные перосмататы, например, $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Благодаря большому радиусу атома устойчивой оказывается анион октаэдрической формы с двумя OH -группами, расположенными в транс-положении друг к другу. В присутствии фторид-ионов образуются оксофторосмататы $\text{K}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$, а в аммиачной среде – нитридоосмататы (осмиаматы), анион которых имеет форму искаженного тетраэдра, стабилизированного π -связыванием:



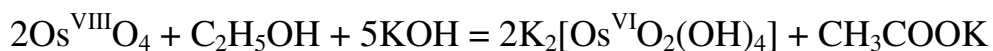
Соединения осмия, и, особенно, рутения, в высшей степени окисления, являются сильными окислителями. Так, тетраоксид рутения в солянокислой среде превращается в темно-красные оксохлорутенаты(IV):



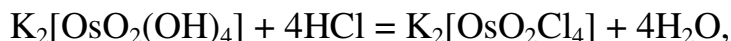
В щелочной среде RuO_4 окисляет воду, что препятствует проявлению им кислотных свойств:



Для получения пурпурно-красных осматов(VI) требуется введение восстановителя, например, этанола:



Действием на осматы(VI) соляной кислоты получают хлоридные комплексы:

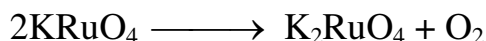


что указывает на слабые окислительные свойства этих соединений. В водных растворах осматы(VI) медленно гидролизуются, а при подкислении диспропорционируют на тетраоксид и гидратированный диоксид осмия.

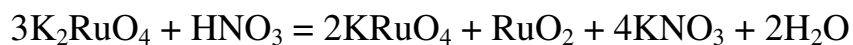
При пропускании хлора через красные растворы рутенатов(VI) окраска становится зеленой вследствие одноэлектронного окисления аниона. Образующиеся перрутены(VII) по некоторым свойствам напоминают перманганаты. Так, перрутены(VII) калия представляет собой черные кристаллы, малорастворимые в воде. Подобно перманганату калия, в сильнощелочной среде или при нагревании он восстанавливается до рутената, выделяя кислород:



200 °C

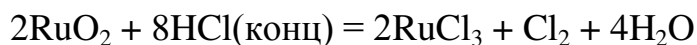


При подкислении рутенаты(VI) диспропорционируют:



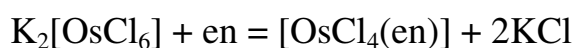
Степень окисления +4 наиболее устойчива для осмия. Соединения рутения(IV) неустойчивы и легко восстанавливаются до трехвалентного состояния, иногда самопроизвольно. При восстановлении тетраоксида рутения пероксидом водорода в водном растворе выпадает черный осадок гидратированного оксида $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который легко отщепляет воду, превращаясь в диоксид со структурой рутила.

При растворении его в серной кислоте образуются красные растворы, содержащие различные катионные формы, например, $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Ru}_4\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$. Ни одной соли рутения(IV) в твердом виде выделить не удалось из-за окислительно-восстановительного взаимодействия с анионом. Так, соляная кислота реагирует с диоксидом рутения с выделением хлора:

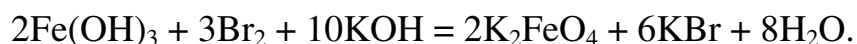


Стабилизация рутения(IV) может быть достигнута в форме рутенатов(IV), например, Na_2RuO_3 и комплексных соединений, преимущественно галогенидных.

Химия осмия(IV) представлена, в основном, соединениями с азотом и галогенами. Простых неорганических солей осмий не образует. Черные кристаллы тетрахлорида OsCl_4 , образующиеся из простых веществ, при растворении в соляной кислоте переходят в красно-коричневые гексахлороосматы. Из этих растворов в присутствии катионов кристаллизуются соли. Высокое сродство к азоту проявляется в легкости замещения двух хлорид-ионов на этилендиамин:



Соединения железа в степенях окисления +4, +5 и +6 представлены преимущественно ферратами, содержащими тетраэдрические ионы FeO_4^{n-} , где $n = 2 - 4$. С увеличением степени окисления железа происходит упрочнение связи Fe-O за счет усиления π -связывания и увеличение устойчивости. Среди этих анионов в водной среде ($\text{pH} > 8$) существует лишь феррат(VI), образующий красно-фиолетовые растворы. Ферраты(VI) получают окислением гидроксида железа(III) гипохлоритом, бромом или хлором в щелочной среде:



Твердые соли при сильном нагревании восстанавливаются:



При введении в раствор феррата(VI) ионов бария выпадает красный осадок $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при слабом нагревании обезвоживается. Ферраты – сильные окислители, особенно – в кислой среде. Даже на холоде они окисляют аммиак до азота, превращаясь в соединения железа(III):



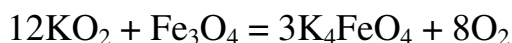
Концентрированная соляная кислота реагирует с ними с выделением хлора:



Водные растворы ферратов со временем разлагаются, выделяя кислород. Процесс сильно ускоряется даже при слабом подкислении:



Черные порошки ферратов(IV) получают окислением оксидов железа пероксидами в инертной атмосфере:



В водном растворе они диспропорционируют:



3.2. Соединения в степени окисления +3

Степень окисления +3 наиболее характерна для железа. Она соответствует электронной конфигурации $3d^5$, то есть наполовину заполненному d-подуровню. В неорганических солях и в большинстве комплексных соединений реализуется высокоспиновое состояние $t_{2g}^3 e_g^2$ с пятью неспаренными электронами. Повышенная устойчивость такой конфигурации обуславливает низкую вероятность перехода электронов с одной орбитали на другую, и, как следствие, слабую окраску. Ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придает солям (например, железоаммонийным квасцам $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) бледно-аметистовый цвет.

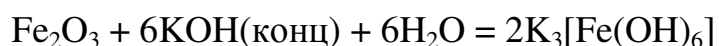
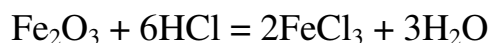
Смешанный оксид железа(+2, +3) магнетит Fe_3O_4 представляет собой черный ферромагнитный порошок со структурой обращенной шпинели. В нем все ионы Fe^{2+} и половина ионов Fe^{3+} расположены в октаэдрических пустотах

анионной подрешетки, а оставшаяся половина ионов Fe^{3+} - в тетраэдрических: $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Он взаимодействует с растворами кислот, образуя соли железа(II) и (III):



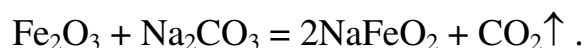
Оксид железа(III) образует пять полиморфных модификаций, из которых наиболее устойчив гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со структурой корунда. Подобно корунду, он обладает низкой реакционной способностью, но в отличие от него, парамагнитен. Гематит образуется при дегидратации оксогидроксида железа(III), разложении железного купороса при $700 - 800^\circ\text{C}$. При окислении магнетита кислородом образуется ферромагнитная модификация оксида железа(III), которая сохраняет характерную для магнетита структуру шпинели, но имеет дефицит атомов железа. Эта фаза изоструктурна $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и подобно ему обладает высокой реакционной способностью. В природе она встречается в виде минерала маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). При нагревании до $600 - 700^\circ\text{C}$ маггемит превращается в гематит.

Маггемит легко растворяется в растворах кислот и медленно – в концентрированных щелочах, что свидетельствует о его амфотерности с преобладанием основных свойств:



Гематит переводят в раствор сплавлением с щелочами или карбонатами:

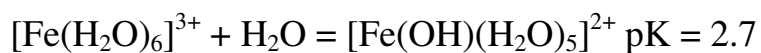
t°



Образующиеся ферриты при выщелачивании водой полностью гидролизуются. Образующийся коричневый осадок гидроксида переменного состава со временем превращается в оксогидроксид FeOOH , который также, подобно алюминию, образует α - и γ -формы.

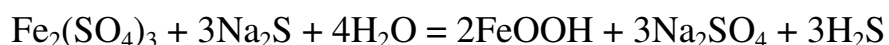
Соединения железа(+3) в водных растворах устойчивы к окислению и восстановлению. Соли железа(+3) в растворах сильно гидролизуются. Процесс

гидролиза связан с депротонированием координированных молекул воды или замещением их на мостиковые OH-группы, то есть с поликонденсацией. Все это приводит к понижению симметрии окружения и появлению окраски, вызванной полосой переноса заряда:

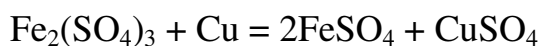
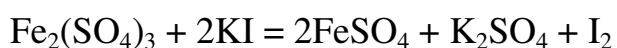
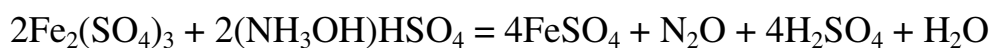


Процесс часто заканчивается образованием золя гидроксида железа. Именно поэтому водные растворы многих солей железа(III) имеют характерный желто-коричневый цвет. В присутствии ацетат ионов может быть получен оксоацетат $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})$, описанный на примере алюминия.

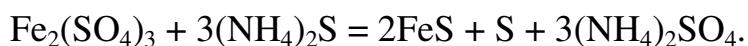
Соли слабых кислот (сульфид, карбонат, сульфит, селенит) не могут быть выделены из водного раствора вследствие полного необратимого гидролиза:



Окислительные свойства соединения железа(+3) проявляются в кислотной среде в присутствии сильных восстановителей – иодида, сульфита, сульфида, гидразина, а также мало активных металлов (меди, свинца):



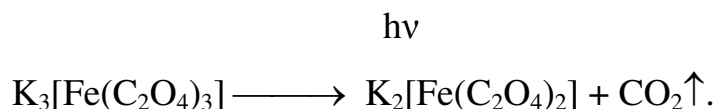
При взаимодействии ионов Fe^{3+} с водными растворами сульфидов помимо гидролиза важно учитывать возможность электронного переноса. Скорость взаимно усиливающего гидролиза понижается при уменьшении pH раствора сульфида, поэтому при замене сульфида натрия на сульфид аммония выпадает черный осадок, преимущественно состоящий из сульфида железа:



Железо(+3) тяготеет к хелатирующим кислород-донорным лигандам, таким как ацетилацетонат или оксалат. Зеленые кристаллы трисоксалатоферрата(III) калия кристаллизуются из растворов солей железа в присутствии избытка оксалат-ионов:

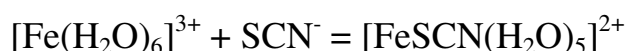


На свету вещество желтеет вследствие внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения:



Комплексообразование понижает окислительную активность железа(+3), так как комплексы железа(+2) с d^6 -конфигурацией оказываются термодинамически более устойчивыми. Например, водный раствор трисоксалатоферрата, в отличие от простых солей железа(+3), не выделяет иод из иодида калия.

Аммиакаты железа(III) в водных растворах неустойчивы и могут быть получены взаимодействием безводных галогенидов с аммиаком. Интенсивная красная окраска, возникающая при действии роданида на растворы солей железа(+3), связана с замещением одной молекулы воды в координационной сфере железа на монодентатный роданид-анион:



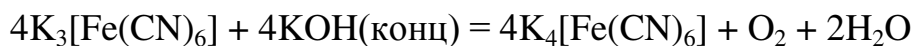
В присутствии фторид-ионов раствор мгновенно обесцвечивается, что свидетельствует о большей устойчивости фторидных комплексов.

Большинство комплексов железа(III) высокоспиновые. Примером низкоспинового комплекса служит красная кровяная соль – гексацианоферрат(+3) калия. Это вещество препаративно получают по обменной реакции:

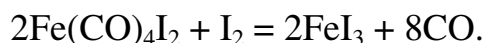


Красная кровяная соль проявляет окислительные свойства, хотя ее стандартный потенциал почти в два раза ниже, чем у акваиона железа(III) (рис.2).

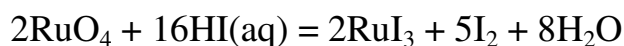
Преимущество этой соли заключается в том, что обе формы – окисленная и восстановленная – инертны и не претерпевают изменений в зависимости от кислотности среды. В то же время, потенциал многих восстановителей рН зависим. Поэтому, сильно повышая щелочность среды, удастся существенно понизить потенциал восстановителя и окислить воду:



Галогениды железа(+3) представляют собой твердые вещества, растворимые в воде. Их водные растворы интенсивно окрашены вследствие вхождения галогенид-ионов в координационную сферу железа и гидролиза, который при длительном кипячении становится необратимым. Для получения безводных галогенидов проводят синтез из простых веществ, а также галогенирование смеси гематита с углем. Устойчивость галогенидов к внутримолекулярному электронному переносу понижается с увеличением восстановительной активности галогена. Механизм этого переноса включает в себя взаимодействие с растворителем, поэтому иодид железа FeI_3 в водном растворе неустойчив. Он может быть получен при взаимодействии карбонила железа с иодом в гексане на свету:



Степень окисления +3 для рутения наиболее устойчивая. Безводный хлорид рутения RuCl_3 получают из простых веществ, а препаративный синтез триодида осуществляют путем восстановления высшего оксида иодоводородной кислотой:

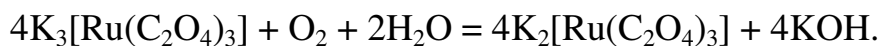


Аналогичная реакция с соляной кислотой приводит к образованию красного гигроскопичного порошка «трихлорида рутения» $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой сложную смесь галогенидных комплексов. Ее часто используют в препаративных синтезах.

Рутений(III) образует низкоспиновые октаэдрические комплексы, например, темно-зеленый трисоксалаторутенат(III) или красный пентахлороакварутенат(III):

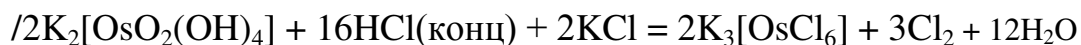


В водном растворе на свету оксалатный комплекс окисляется кислородом воздуха в коричневый комплекс рутения(IV):



Сильные окислители, например, гипохлорит, переводят его в RuO_4 .

Соединения осмия(III) в целом менее устойчивы и изучены гораздо хуже соединений рутения. При восстановлении осматов(VI) концентрированной соляной кислотой образуется красный гексахлороосмат(III) $\text{K}_3[\text{OsCl}_6]$:



Это вещество проявляет восстановительные свойства.

3.3. Соединения в степени окисления +2

Данная степень окисления наиболее типична для железа и неустойчива у его тяжелых аналогов.

Оксид железа(II) встречается в природе в виде минерала вюстита. Это темный порошок нестехиометрического состава Fe_{1-x}O ($0,05 < x < 0,16$) со структурой галита. Он растворяется в кислотах, но устойчив в щелочных растворах. Слабую амфотерность с явным преобладанием основных свойств иллюстрируют его реакции с оксидами активных металлов. Так, при сплавлении с оксидом натрия, образуется феррит(II) Na_4FeO_3 , в структуре которого присутствуют плоско-треугольные ионы FeO_3^{4-} . При нагревании на воздухе это вещество легко окисляется, превращаясь в магнетит или в гематит. Мелкодисперсный вюстит, образующийся при пиролизе оксалата железа(II)

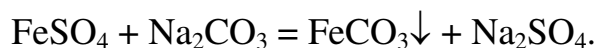


самораскаляется на воздухе.

При растворении железа в разбавленной серной или хлорной кислотах образуются бледно-зеленые растворы, содержащие гексааква-ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с конфигурацией $t_{2g}^4 e_g^2$. Благодаря различному числу электронов на t_{2g} -орбиталях, ион гексаакважелеза(II) притерпевает слабое ян-теллеровское искажение.

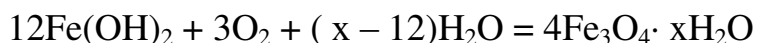
Другие соли железа(II) получают восстановлением солей железа(III) железом или по реакциям обмена. Ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ лишь в слабой степени

подвержен гидролизу ($K_{г,1} = 3,2 \cdot 10^{-10}$), о чем свидетельствует выпадение осадка среднего карбоната при действии соды:

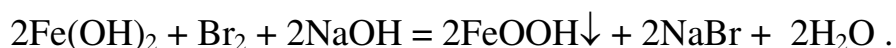


Гидроксид железа(II), выпадающий в виде белого осадка при добавлении щелочей к растворам солей железа(II), получают в инертной атмосфере с использованием дегазированной воды, не содержащей растворенного кислорода. Его pH осаждения близок к нейтральному, что является следствием высокой основности ($pK_b = 3,9$), приближающейся к гидроксиду магния. Слабая амфотерность этого соединения проявляется лишь в очень крепких щелочных растворах, где при $pH > 13,5$, он начинает медленно растворяться, образуя гидроксокомплексы $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Все соединения железа(II) являются сильными восстановителями и на воздухе легко окисляются. Белый осадок гидроксида практически мгновенно темнеет, превращаясь в грязно-зеленый осадок, содержащий атомы железа(II) и железа(III):



При длительном стоянии на воздухе цвет осадка становится бурым из-за полного окисления железа. Использование гипохлорита, пероксида водорода или бромной воды сразу позволяет получить оксигидроксид железа(III):



В инертной атмосфере при комнатной температуре гидроксид железа(II) постепенно разлагается на магнетит Fe_3O_4 и водород, при быстром нагревании до 200°C обезвоживается, превращаясь в вюстит FeO .

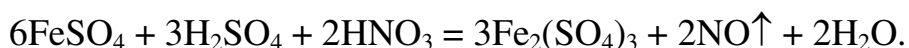
Железо(II) образует соли практически со всеми кислотами, за исключением нитрита, который восстанавливается ионом Fe^{2+} до NO уже при комнатной температуре. В водном растворе ионы железа(II) окисляются кислородом воздуха, о чем свидетельствует появление желто-коричневой окраски:



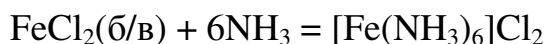
Крупнокристаллические соли более устойчивы к окислению. Среди них наиболее известна соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – двойной сульфат железа(II) аммония со структурой шенита. Высокая устойчивость соли Мора к окислению и выветриванию объясняется развитой системой водородных связей между ионами аммония и молекулами воды, входящими в координационную сферу железа.

Широко употребляемым реактивом служит сульфат железа(II), при комнатной температуре кристаллизующийся из раствора в виде гептагидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, называемого железным купоросом. Это вещество образует красивые бледно-голубые кристаллы, которые, в отличие от соли Мора, при хранении выветриваются, превращаясь в белый порошок, а на воздухе постепенно желтеют вследствие окисления. Выветривание железного купороса объясняется тем, что, в отличие от соли Мора, в его структуре $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствует одна молекула внешнесферной воды, которая легко покидает кристаллическую решетку.

Соли железа(II) – это сильные восстановители. Они обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия, хлорную и бромную воду, восстанавливают дихромат до солей хрома(III). Для их окисления удобно использовать азотную кислоту:

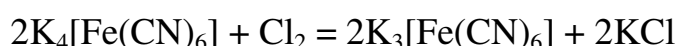


Для железа(II) характерны лабильные высокоспиновые октаэдрические комплексы, к которым относится рассмотренный выше гексааква-ион. При действии на соли железа(II) избытком аммиака осаждается лишь гидроксид железа. Аммиакаты железа(II) могут быть получены лишь в неводных средах, а в водном растворе они необратимо гидролизуются:



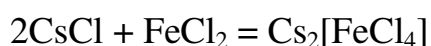
Низкоспиновые комплексы железо образует лишь с лигандами сильного поля – цианидом, дипиридилем и фенантролином. Благодаря конфигурации t_{2g}^6

с полностью заселенными t_{2g} -орбиталями они сочетают высокую термодинамическую и кинетическую устойчивость. Гексацианоферрат(II) калия известен как желтая кровяная соль. По токсичности она превосходит аналогичный комплекс железа(III) в силу несколько большей лабильности, вызванной меньшей величиной параметра расщепления Δ_o . Это вещество, в отличие от простых солей железа(II) устойчиво в присутствии кислорода, но может быть окислено хлором:



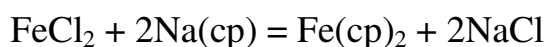
Взаимодействие ионов железа(II) с анионами красной кровяной соли или ионов железа(III) с анионами желтой кровяной соли приводит к образованию сини состава $KFeFe(CN)_6 \cdot nH_2O$. Это вещество представляет собой координационный каркасный полимер, в котором атомы железа(II) и железа(III) связаны друг с другом цианидными мостиками. Интенсивная окраска этого вещества объясняется переходами электронов от Fe^{2+} к Fe^{3+} по цианидным мостикам.

Известно несколько тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(II), преимущественно галогенидных, которые образуются в неводных средах:



Галогениды железа(II) имеют большую степень ионности, чем аналогичные соединения железа(III). Фторид железа(II) представляет собой белый тугоплавкий порошок со структурой рутила, нерастворимый в воде. Другие галогениды имеют слоистую структуру, они растворимы в воде и гигроскопичны.

Примером металлоорганического соединения железа(II) служит ферроцен $Fe(Cp)_2$, желто-оранжевые кристаллы которого образуются при взаимодействии хлорида железа(II) с цикlopентадиеном HCr в присутствии основания:

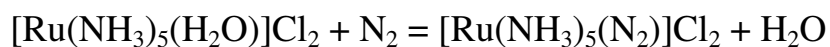


При нагревании в инертной атмосфере вещество возгоняется благодаря его молекулярному строению. Молекула ферроцена напоминает «бутерброд», в

центре которого расположен атом железа, а сверху и снизу от него циклопентадиенильные кольца, параллельные друг другу, но находящиеся в антипризматической конформации (Рис. 3). Каждый лиганд образует с атомом железа по пять связей при помощи пяти атомов углерода, такой тип координации обозначают η_5 . Циклопентадиенильные группы надежно защищают атом железа от окисления: вещество оказывается устойчивым не только при хранении на воздухе, но и обработке горячим концентрированным раствором соляной кислоты.

Химия рутения(II) и осмия(II) представлена низкоспиновыми комплексами. Преобладают октаэдрические комплексы с координационным числом шесть (t_{2g}^6). Розовые растворы, содержащие $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, получают восстановлением тетраоксида металлическим свинцом. Ионы гексаакварутения(II) являются сильными восстановителями, на воздухе они быстро окисляются до $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, цвет раствора при этом становится желтым. По этой причине соли рутения(II) с большинством неорганических кислот, анионы которых способны проявлять окислительные свойства, не получены. Катион гексаакварутения(II) в водном растворе способен восстанавливать даже перхлорат, один из самых индифферентных ионов.

Аммиачный комплекс рутения(II) способен обратимо связывать молекулярный азот:



Химия осмия(II) ограничена в основном соединениями с π -акцепторными лигандами – цианидом, дипиридилем, фосфинами. Некоторые соединения по строению напоминают аналогичные комплексы рутения, но значительно менее устойчивы. Все это свидетельствует об уменьшении устойчивости степени окисления +2 при движении вниз по группе.

4. Соединения элементов 9 группы

Таблица 3. Свойства элементов 9-й группы и ими образованных простых веществ

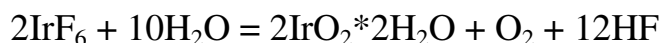
	Co	Rh	Ir
Атомный номер	27	45	77
Электронная конфигурация	$3d^7 4s^2$	$4d^8 5s^1$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$
Атомный радиус, пм	125	134	136
Первая энергия ионизации, эВ	7.86	7.46	9.10
Вторая энергия ионизации, эВ	17.06	18.01	17.00
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1.70	1.45	1.55
Степени окисления	2, 3, (4)	(1), 2, 3, 4, (6)	(1), 2, 3, 4, 5, (6)
Температура плавления, °С	1490	2237	2719
Температура кипения, °С	3100	3730	4405
Плотность, г/см³	8.90	12.41	22.56
$E^0 (M^{n+} / M^0)$, В	-0.28 (n=2)	+0.76 (n=3)	+1.00 (n=3)

4.1. Соединения кобальта, родия и иридия в высоких степенях окисления

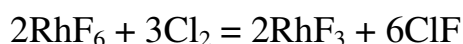
Как известно, устойчивость переходных металлов в высоких степенях окисления возрастает вниз по группе. Для кобальта максимально достигнутой степенью окисления является +4, а его тяжелые аналоги образуют гексафториды. Если соединения кобальта(IV) и родия(IV) неустойчивы и проявляют свойства сильных окислителей, то степень

окисления +4 для иридия в некоторых случаях оказывается наиболее стабильной.

Гексафториды родия и иридия получают из простых веществ при повышенной температуре и давлении. Они представляют собой летучие вещества молекулярного строения, энергично окисляющие воду:



и горящие в хлоре:

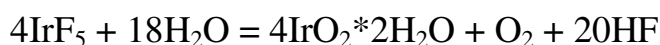


При слабом нагревании гексаториды отщепляют фтор, превращаясь в пентафториды(рис.4), состоящие из тетраядерных молекул с мостиковыми атомами фтора.

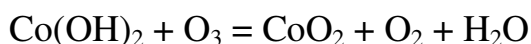
Пентафториды в неводных средах ведут себя как кислоты Льюиса:



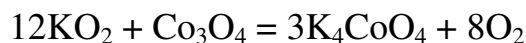
а при попадании в воду необратимо гидролизуются:



Химия соединений кобальта(IV) немногочисленна. При окислении солей кобальта в щелочных растворах гипохлоритом или озоном образуется черный порошок гидратированного диоксида неизвестного строения:



Он проявляет сильные окислительные свойства, при слабом нагревании легко отдает кислород. Более устойчивы красно-коричневые кобальтаты(IV), являющиеся продуктами щелочного окисления соединений кобальта надпероксидами или кислородом:

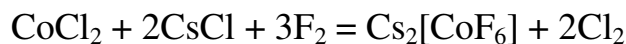


Эти вещества состоят из отдельных тетраэдров CoO_4 или из октаэдров CoO_6 , связанных общими ребрами в бесконечные цепи. Кобальтаты(IV) разлагаются водой и кислотами, выделяя кислород:



Кобальт(IV) может быть стабилизирован в гетерополисоединении

$\text{K}_6\text{CoMo}_9\text{O}_{32}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизующимся при окислении соли кобальта(II) персульфатом в присутствии гептамолибдата, а также во фторидном комплексе, образующемся в виде желтого порошка при окислении хлорида кобальта(II) фтором:

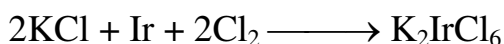


Этот комплекс, несмотря на наличие в его составе лигандов слабого поля, является низкоспиновым (t_{2g}^5 конфигурация), что объясняется высоким параметром расщепления Δ_o .

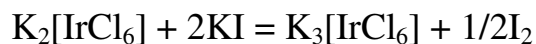
Среди немногих соединений родия(IV) известны хлоридные комплексы, например, зеленый $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$, образующийся при окислении гексахлорородата(III) сульфатом церия(IV) и хлором. Водой он разлагается с выделением хлора. При сплавлении порошка родия со щелочами могут быть получены родаты, например, Na_2RhO_3 . Все соединения родия(IV) – сильные окислители.

Для иридия степень окисления +4 более устойчива, чем у других элементов группы. Наиболее устойчивы галогенидные комплексы, например, гексахлороиридат(IV), образующийся при хлорировании смеси порошка иридия с хлоридом калия:

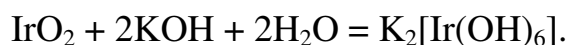
625 °C



Соль представляет собой темно-красные кристаллы, растворимые в воде. В отличие от аналогичного комплекса родия(IV) это слабый окислитель, хотя и вытесняющий иод из раствора иодида калия:



Действием щелочи на хлороиридаты(IV) получают черный осадок гидратированного оксида $\text{IrO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, легко растворимый как в соляной кислоте, так и в избытке щелочи:

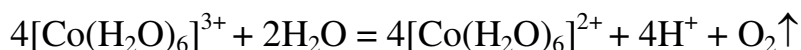


Диоксид IrO_2 является единственным известным оксидом этого элемента. Сплавлением его со щелочами получены иридаты(IV), например, Na_2IrO_3 , CaIrO_3 , а также Cs_4IrO_4 , в котором содержатся плоско-квадратные анионы IrO_4^{4-} .

4.2. Соединения в степени окисления +3.

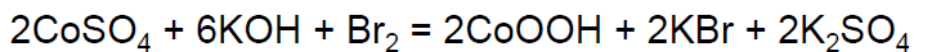
Степень окисления +3 соответствует электронной конфигурации d^6 , которая оказывается наиболее устойчивой как термодинамически, так и кинетически в низкоспиновых октаэдрических комплексах (t_{2g}^6) все комплексы низкоспиновые, данная степень окисления оказывается наиболее устойчивой, в то время как для кобальта ее стабилизируют лишь лиганды сильного и среднего поля. В то же время, в случае лигандов слабого поля, с которыми кобальт(III) вынужден образовывать высокоспиновые комплексы, данная степень окисления оказывается нестабильной. Именно поэтому простые соли кобальта(III) неустойчивы и являются сильными окислителями.

Растворы, содержащие ионы гексааквакобальта(III), имеют синюю окраску. Они очень неустойчивы и разлагаются с выделением кислорода:

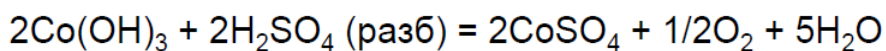


Синие пластинчатые кристаллы $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ образуются при анодном окислении сернокислого раствора сульфата кобальта(II) и последующем охлаждении до 0°C . При добавлении сульфата щелочного металла кристаллизуются темно-синие квасцы $\text{CsCo}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Известны и другие соли кобальта(III). Все они разлагаются водой и являются сильными окислителями.

При окислении растворов солей кобальта(II) пероксидом водорода, гипохлоритом, бромной водой в щелочной среде образуется коричневый осадок оксогидроксида CoOOH :

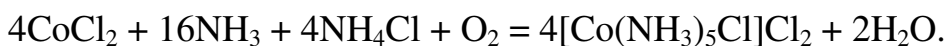


Он растворяется в концентрированной серной кислоте с образованием зеленых растворов, содержащих гидросульфатные комплексы кобальта. В кислой среде оксигидроксид кобальта ведет себя как сильный окислитель, вытесняя кислород из воды:



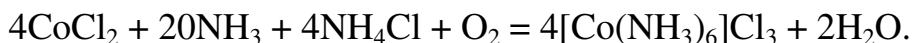
При сплавлении с щелочами он дает кобальтаты(III), например, NaCoO_2 , Na_5CoO_4 , то есть проявляет амфотерность.

Для кобальта(III) характерны октаэдрические низкоспиновые комплексы. Наличие полностью заселенных t_{2g} -орбиталей делает их химически инертными и усложняет синтез по реакциям обмена. Общий метод получения комплексных соединений кобальта(III) заключается в окислении солей кобальта(II) в присутствии лиганда. Так, при пропускании воздуха через аммиачный раствор хлорида кобальта(II) появляется красное окрашивание, вызванное образованием аммиаката кобальта(III):



Окисление протекает в несколько стадий через образование коричневого интермедиата с мостиковой пероксо-группой, который может быть выделен в свободном виде.

В присутствии активированного угля при окислении аммиачного комплекса кобальта(II) образуется гексаммин, выпадающий в виде винно-красных кристаллов:



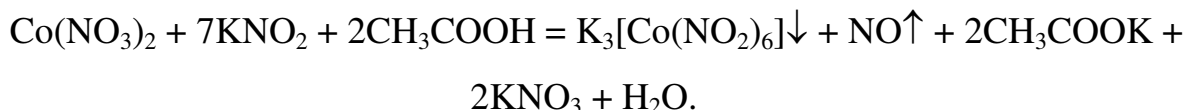
Тетраммины кобальта(III) получают, вводя в синтез наряду с аммиаком карбонат-ионы – бидентатные лиганды, которые легко удаляются протонированием:



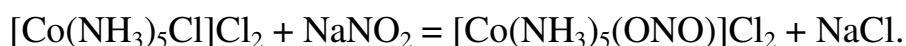
При охлаждении из раствора выделяются гранатово-красные призматические кристаллы. Обработка их раствором серной кислоты приводит к цис-

диакватетраммину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, из которого последовательной обработкой концентрированной серной и соляной кислотами получают зеленые кристаллы транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

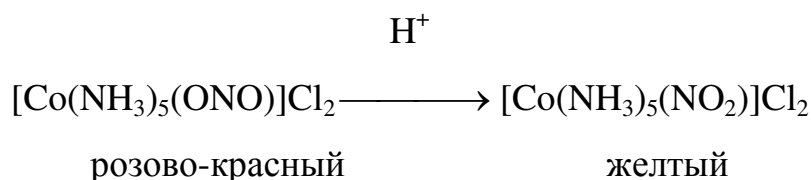
При кипячении раствора соли кобальта, подкисленного уксусной кислотой, с избытком нитрита калия выпадает желтый осадок гексанитрокобальтата калия:



Розово-красный осадок нитритного комплекса образуется при замещении атома хлора в ионе пентамминкобальта(III) на нитритную группу:

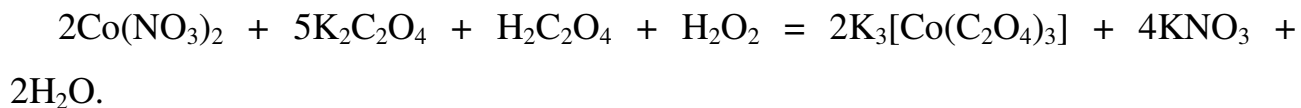


В слабокислой среде он превращается в желтый нитро-комплекс:

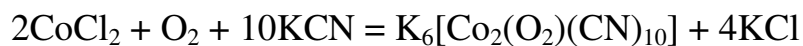


В твердом соединении изомеризация происходит спонтанно, но за более длительное время – в течение нескольких недель (константа скорости 10^{-4} с^{-1} при 58°C). Обратный переход возможен лишь при фотохимической активации. Под действием кислот нитритный комплекс разрушается.

Среди комплексов с хелатирующими кислород-донорными лигандами наиболее известен зеленый трисоксалатокобальтат(III) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Его синтезируют, действуя на нитрат кобальта оксалатом калия и пероксидом водорода:



Процесс окисления солей кобальта(II) кислородом в присутствии лигандов проходит через стадию образования дидерных супероксокомплексов, некоторые из которых удается выделить в твердом виде:



Одним из немногочисленных примеров высокоспинового комплекса кобальта(III) является гексафторокобальтат(III), образующийся при окислении фторида кобальта фтором:



Этот комплекс, будучи лабильным, мгновенно разлагается водой.

Степень окисления +3 является наиболее устойчивой для платиновых металлов 9 группы. При взаимодействии с кислотами оксида родия(III) образуются желтые растворы, содержащие диамагнитные (t_{2g}^6) ионы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Из них кристаллизуются соли, например, сульфат $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или квасцы $\text{CsRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Комплексы родия(III) и иридия(III) во многом напоминают комплексы кобальта(III): они октаэдрические и низкоспиновые, даже с лигандами слабого поля. Все они диамагнитны и практически не проявляют окислительных свойств. Сходство с кобальтом распространяется и на важнейшие типы комплексных соединений, например, пента- и гексаммины, цианидные и оксалатные комплексы. Известны также и мостиковые супероксо-димеры.

В химии родия(III) важную роль играют комплексные хлориды, которые, в отличие от катионных комплексов, имеют большую лабильность. Гексахлорородат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ получают нагреванием смеси безводного трихлорида родия и хлорида натрия в токе хлора при 300 °С. При растворении в воде и упаривании раствора вещество выделяется в виде гидрата интенсивно красного цвета.

При действии щелочи на водные растворы гексахлорородатов или солей родия(III) выделяется желтый осадок гидратированного оксида $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он растворяется в кислотах, а с щелочами реагирует лишь при сплавлении, образуя родиты, например, NaRhO_2 (рис. 5).

Соединения иридия(III) по строению и участию в реакциях замещения напоминают аналогичные комплексы родия(III), однако, в отличие от них, проявляют восстановительные свойства (рис. 6).

Желтый диамагнитный гексаакваион иридия(III) может быть получен при растворении гидратированного оксида в хлорной кислоте, в твердом виде он известен в квасцах $\text{CsIr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При действии щелочей на растворы солей иридия(III) образуется зеленый осадок гидратированного оксида $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, растворимый не только в кислотах, но и в щелочах с образованием гексагидроксоиридат(III) $[\text{Ir}(\text{OH})_6]^{3-}$. Соли иридия(III), в отличие от аналогичных соединений кобальта и родия, на воздухе легко окисляются до иридия(IV).

4.3. Соединения элементов в степени окисления +2.

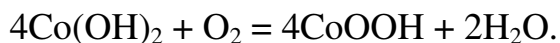
Степень окисления +2 наиболее устойчива для кобальта. Электронная конфигурация d^7 , которую он приобретает в этом состоянии, и сравнительно низкая энергия расщепления обеспечивают существование парамагнитных октаэдрических комплексов с конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^2$.

Низкая энергия стабилизации октаэдрическим окружением приводит к энергетической близости между октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами, объясняет легкость взаимных переходов между ними. Важную роль в формировании геометрии образующейся комплексной частицы играет стерический фактор: объемные отрицательно заряженные лиганды, такие как Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ способствуют образованию тетраэдрических комплексов, а компактные молекулы H_2O , NH_3 – октаэдрических. В случае некоторых отрицательно заряженных лигандов (OH^- , NCS^- , F^-) в зависимости от условий синтеза могут быть получены комплексы различной геометрии. Часто об изменении координационного числа металла легко судить по переходу одной окраски в другую.

Катион гексааквакобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ придает твердым солям и растворам розовую окраску. При добавлении щелочи из растворов выделяется основная соль, а затем и бледно-розовый осадок гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$, который ($\text{pKb} = 4,4$) амфотерен, но с преобладанием основных

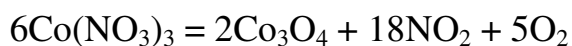
свойств. В избытке щелочи он образует темно-синие растворы, содержащие тетрагидроксикобальтаты(II) $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.

На воздухе розовый осадок гидроксида кобальта(II) постепенно становится коричневым вследствие окисления:



Потенциал окисления кобальта(II) в кобальт(III) сильно зависит от кислотности среды. В отличие от солей железа(II) соединения кобальта(II) устойчивы к окислению кислородом в нейтральной и кислой средах.

Продуктом прокаливания на воздухе гидроксида кобальта(II) и его солей (нитрата, сульфата, карбоната) является черный порошок смешанного оксида Co_3O_4 со структурой нормальной шпинели:



Благодаря присутствию ионов Co^{3+} это вещество выступает в роли окислителя:



Оксид CoO , образующийся при термолизе карбоната кобальта в инертной атмосфере, подобно вюстититу, проявляет преимущественно основные свойства.

Комплексные соединения кобальта(II) менее устойчивы, чем комплексы кобальта(III). Они лабильны и поэтому легко вступают в реакции замещения. Одновременное присутствие в растворе двух лигандов, один из которых имеет тенденцию к образованию тетраэдрических комплексов, а другой – октаэдрических, приводит к равновесию, которым легко управлять, изменяя концентрацию реагентов или температуру. Так, при добавлении соляной кислоты к розовому раствору хлорида кобальта окраска становится синей из-за образования хлоридного комплекса:



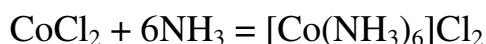
розовый

синий

При разбавлении водой раствор вновь приобретает розовый цвет, а последующее нагревание, а также добавление спирта или ацетона опять приводит к появлению синей окраски. Таким образом, образованию хлоридного комплекса способствует избыток хлорид-ионов, повышение температуры, замещение воды на органический растворитель либо ее удаление из сферы реакции.

Многие комплексные соединения кобальта(II) легко могут быть окислены до соединений кобальта(III). Это сопровождается удалением электрона с разрыхляющей e_g -орбитали и увеличением ЭСКП. Таким образом, процесс является термодинамически благоприятным. Чем сильнее кристаллическое поле лиганда, тем выше восстановительная способность комплекса кобальта(II).

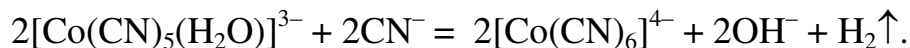
Амминокомплексы образуются при добавлении избытка аммиака к раствору соли кобальта(II). Выпадающий сначала синий осадок основного хлорида при дальнейшем прибавлении аммиака растворяется, образуя грязно-желтый раствор. Для получения кристаллической соли гексаамминкобальта проводят взаимодействие безводного галогенида с газообразным аммиаком:



Аммиакат обладает сравнительно низкой устойчивостью, и при растворении в воде часть молекул аммиака замещается на воду. Подобно большинству других комплексов кобальта(II) он неустойчив к окислению, на воздухе превращаясь в аммиачные комплексы кобальта(III).

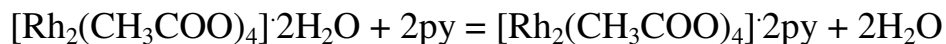
При действии цианидом калия на растворы солей кобальта(II) образуются зеленые растворы, из которых кристаллизуются пурпурные соли, содержащие диамагнитный ион $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$ с терминальными цианидными группами и связью металл-металл. В растворе он расщепляется на два пентацианата, а шестое место в координационной сфере занимает молекула воды. Пентацианоаквакобальтат(II) $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ принадлежит к числу

немногочисленных низкоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(II) с конфигурацией $t_{2g}^6 e_g^1$. Потеря единственного электрона, расположенного на разрыхляющей e_g -орбитали, настолько благоприятна энергетически, что комплекс является очень сильным восстановителем: он медленно разлагает воду с выделением водорода:

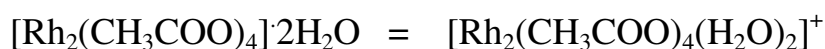


Соединения в степени окисления +2, наиболее устойчивой у кобальта, для родия и особенно иридия, напротив, не характерны. Стабилизация d^7 конфигурации в комплексах родия достигается путем образования дидерных кластеров со связью металл-металл. Среди этих соединений наиболее изучены дидерные карбоксилаты, построенные аналогично ацетатам хрома(II) и молибдена(II).

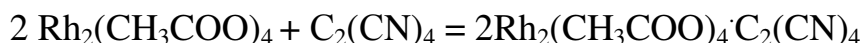
При кипячении трихлорида родия с уксусной кислотой в этаноле раствор приобретает зеленый цвет, а при охлаждении из него кристаллизуется синезеленые кристаллы ацетата $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$. Диамагнетизм комплекса доказывает наличие сильного взаимодействия между атомами родия. Вещество легко присоединяет нейтральные лиганды L, которые занимают вакантные позиции у атомов металла: $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{L}_2$. Таким путем могут быть получены гидрат, комплексы со спиртами и фосфинами. Перекристаллизация дигидрата из пиридина приводит к полному замещению молекул воды:



Мягкое одноэлектронное окисление исходного карбоксилата солью церия(IV) в хлорнокислой среде не нарушает строение кластерной частицы, а лишь изменяет кратность связи металл-металл:



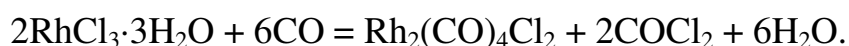
Использование нитрила этилентетракарбоновой кислоты в качестве тетрадентатного мостикового лиганда позволило связать дидерные ацетатные кластеры родия в полимерную цепь:



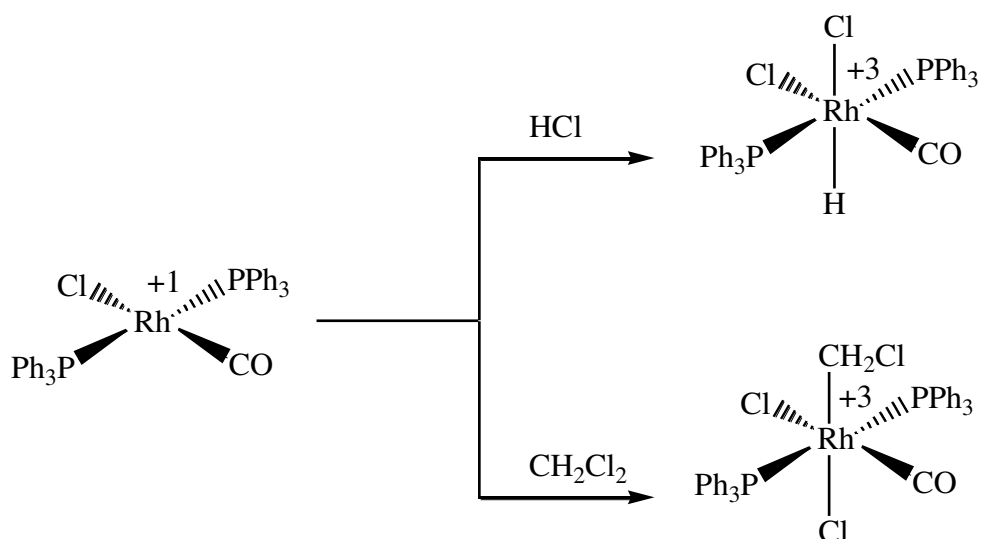
Хотя химия иридия(+2) изучена гораздо меньше, дидерные карбоксилаты, описанные на примере родия, в ней совсем не представлены.

4.4. Соединения в степени окисления +1.

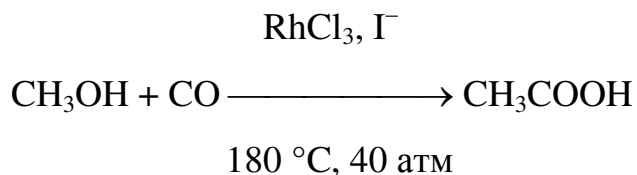
Химия элементов в данной степени окисления представлена преимущественно комплексами с π -акцепторными лигандами, устойчивость которых возрастает вниз по группе по мере увеличения размеров d-орбиталей. Общий метод синтеза основан на восстановлении соединений, например, угарным газом, который одновременно выступает и в качестве лиганда:



Соединения родия(I) и иридия(I) с фосфинами, алкенами, циклоалкадиенами в сухом виде устойчивы к окислению кислородом воздуха, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей. Они имеют плоско-квадратную геометрию, соответствующую электронной конфигурации d^8 . Характерным типом реакций является окислительное присоединение, осуществимое при их гидрировании, гидрохлорировании, а иногда просто при растворении в хлорсодержащих растворителях, например, хлороформе или дихлорметане:



Благодаря легкости протекания обратной реакции - восстановительного элиминирования - многие из этих соединений активно катализируют гидрирование и гидроформилирование олефинов. Для этих целей часто используют трис(трифенилфосфин)родий(I) хлорид $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, катализатор Уилкинсона. Каталитический цикл включает окислительное присоединение водорода, реакции замещения одного из фосфинов алкеном, миграцию координированного алкена и его внедрение по связи Rh-H , восстановительное элиминирование (Рис.7). Смешанные иодио-карбонильные комплексы родия, образующиеся при взаимодействии трихлорида родия с CO и иодоводородом в метаноле, являются интермедиатами в процессе производства уксусной кислоты, разработанном американской компанией Monsanto Industry в 1970-е годы:



В настоящее время по этой технологии, пришедшей на смену Вакер-процессу, производится более миллиона тонн уксусной кислоты в год.

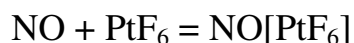
5. Соединения металлов 10 группы.

Таблица 3. Свойства элементов 10-й группы и ими образованных простых веществ

	Ni	Pd	Pt
Атомный номер	28	46	78
Электронная конфигурация	$3d^8 4s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Атомный радиус, пм	125	137	139
Первая энергия ионизации, эВ	7.46	8.34	9.0
Вторая энергия ионизации, эВ	18.17	18.34	18.60
Электроотрицательность (Олред-Рохов)	1.75	1.35	1.44
Степени окисления	2, (3), (4)	2, 4	2, 4, (6)
Температура плавления, °С	1453	1828	2100
Температура кипения, °С	2900	3410	4200
Плотность, г/см³	8.90	12.02	21.45
$E^0 (M^{2+} / M^0)$, В	-0.26	+0.92	+0.98

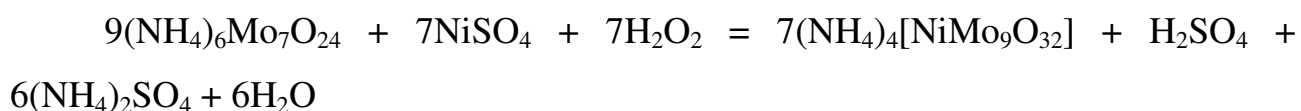
Стабилизация d-подуровня, вызванная последовательным уменьшением размера d-орбиталей, приводит к ослаблению их участия в образовании связей и в электронном переносе. Этим объясняется стабилизация степени окисления +2, которая становится важнейшей в химии не только никеля, но и его тяжелых аналогов. Для никеля более высокие степени окисления достигаются с трудом, химия палладия и особенно платины(+4) гораздо более обширна, а в случае платины известны единичные соединения (фториды Pt_4F_{20} , PtF_6) и в более

высоких степенях окисления. Высший фторид платины – энергичный окислитель, способный ионизовать не только молекулы NO, O₂, ClF₃, но и инертный газ ксенон:

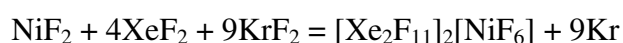


5.1. Соединения в степени окисления +4

В целом можно сказать, что соединения никеля в данной степени окисления неустойчивы, несмотря на благоприятную d⁶ конфигурацию с возможностью образования инертных низкоспиновых комплексов. Химия никеля(+4) представлена единичными соединениями, среди которых оксид NiO₂, построенный из правильных октаэдров NiO₆, связанных общими ребрами в двойные цепи. Он образуется при электрохимическом окислении монооксида никеля. Окисление растворов солей никеля(II) избытком гипохлорита или персульфатом приводит к черному осадку примерного состава NiO₂·xH₂O. Соли никеля(+4) неизвестны, однако окраску гипотетического катиона [Ni(H₂O)₆]⁴⁺ можно представить по гетерополисоединению (NH₄)₆(NiMo₉O₃₂)·6.5H₂O, имеющему темно-красный цвет. Оно образуется при окислении ионов никеля(II) персульфатом аммония в присутствии гептамолибдата:



Описаны также и никелаты(+4), например, BaNiO₃ со структурой перовскита. Никель не образует тетрафторида, однако окисление дифторида фтором или фторидами инертных газов в присутствии солей щелочных металлов приводит к образованию фторидных комплексов:

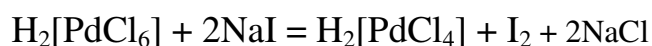


Эти кристаллические вещества красного цвета содержат гексафтороникелат(+4) ион правильной октаэдрической геометрии, что соответствует низкоспиновому (t_{2g}⁶) комплексу. Гексафтороникелат(+4) калия при нагревании (350°C) переходит в комплекс никеля(+3), выделяя фтор:



В воде они необратимо гидролизуются.

Для палладия степень окисления +4 нехарактерна, хотя она и более устойчива, чем у никеля. Помимо гексафторопалладатов(+4), которые близки соединениям никеля и платины (все они необратимо гидролизуются водой), известны октаэдрические хлоридные и цианидные комплексы. Так, при растворении палладия в царской водке образуется красный раствор, содержащий ионы $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. Гексахлоропалладаты(+4) – сильные окислители:



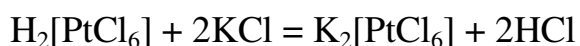
Химия платины(+4) представлена галогенидами, оксидом и комплексными соединениями. Красно-коричневый тетрахлорид платины PtCl_4 образуется из простых веществ. При растворении в воде он гидратируется, при этом тетраэдрические молекулы, содержащиеся в исходном веществе, превращаются в октаэдрические комплексы:



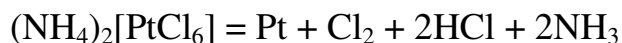
В солянокислой среде происходит замещение нейтральных молекул воды хлоридными лигандами, приводящее к гексахлороплатинат-ионам:



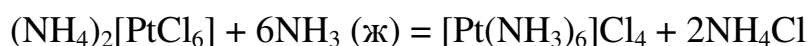
Это вещество, называемое платинохлористоводородной кислотой, получают растворением платины в царской водке или хлорированием платины в солянокислом растворе. На практике, процесс проводят, комбинируя окислители: насыщают царскую водку хлором. При выпаривании раствора может быть получена и сама кислота в виде оранжево-желтых призматических кристаллов $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{PtCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость гексахлороплатинатов(IV) щелочных металлов понижается с ростом размера катиона: хорошо растворимы в воде лишь литиевая и натриевая соли. Платинохлористоводородная кислота является сильной, поэтому ее соли практически не гидролизуются. Калийная соль образует желтый осадок при введении в раствор кислоты ионов калия:



Она имеет структуру антифлюорита, в которой октаэдры $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ образуют трехслойную плотнейшую упаковку, а катионы K^+ занимают тетраэдрические пустоты. Гексахлороплатинат аммония при нагревании разлагается, образуя мелкодисперсную платину:



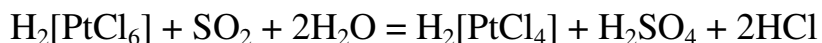
Комплексы платины(+4) инертные, поэтому скорость замещения лигандов в них низкая. Для получения аммиаката гексахлороплатинат обрабатывают жидким аммиаком:



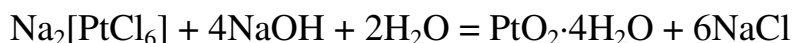
В отличие от хлоридных комплексов палладия(IV), гексахлороплатинаты(IV) – слабые окислители. Так, при добавлении к платинохлористоводородной кислоте иодида калия восстановления платины не происходит, а в осадок выпадает тетраиодид:



Для восстановления гексахлороплатината используют гидразин, хлорид олова(II), сернистый газ:



При действии на растворы гексахлороплатинатов(IV) избытком щелочи образуется желтый осадок гидратированного оксида:

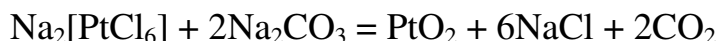


Он состоит из октаэров $[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, связанных между собой водородными связями с участием ионов водорода, то есть представляет собой гидроксикомплекс $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Вещество проявляет амфотерные свойства, растворяясь как в избытке щелочи, так и в кислоте:



При нагревании гидратированный оксид частично обезвоживается, при этом в результате старения усиливается его окраска, а реакционная способность по отношению к кислотам и щелочам снижается. Коричневый порошок диоксида

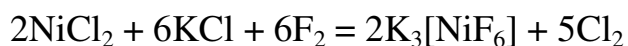
получают сплавлением гексахлороплатинатов с нитратом или карбонатом натрия:



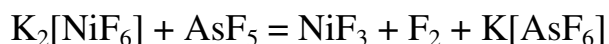
Все соединения платины термически неустойчивы и при сильном нагревании разлагаются до металла.

5.2. Соединения в степени окисления +3

Эта степень окисления, соответствующая конфигурации d^7 , известна только для никеля. Соединения никеля(III) немногочисленны. Их стабилизация достигается окружением из атомов кислорода или фтора. Фторирование хлорида никеля(II) приводит к образованию комплексного фтороникелата(III):



Высокая энергия расщепления стабилизирует низкоспиновую октаэдрическую конфигурацию $t_{2g}^6 e_g^1$ с тетрагональным искажением. Трифторид никеля получают при низкой температуре действием кислоты Льюиса на фторидный комплекс никеля(+4):



При слабом нагревании он разлагается, выделяя фтор и образуя фторид никеля(+2).

Высокая устойчивость никеля(+2) делает возможным синтез кислородных соединений никеля(+3) лишь под действием сильных окислителей: брома в щелочной среде, гипохлорита, электролитического тока. При действии брома на щелочные растворы солей никеля(II) при комнатной температуре образуется черный осадок оксогидроксида NiOOH :

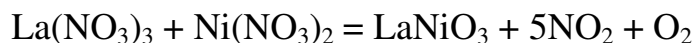


Это вещество устойчиво только в щелочной среде, но разлагается кислотами:



Взаимные превращения гидроксидов никеля(III) и никеля(II) используют в создании щелочных и металл-гидридных аккумуляторов.

Окисление оксида никеля(II) пероксидами или кислородом в щелочной среде приводит к никелатам(III) (NaNiO_2 , Na_5NiO_4). Особой устойчивостью обладает никелат лантана, для образования которого не требуется добавление окислителя:



Все никелаты(+3) при попадании в воду или растворы кислот восстанавливаются с выделением кислорода.

5.3. Соединения в степени окисления +2

Степень окисления +2 наиболее устойчива для всех трех элементов, если не принимать во внимание, что платиновые металлы наиболее стабильны в форме простых веществ. Ионы этих металлов имеют электронную конфигурацию d^8 , для которой при высоком значении энергии расщепления Δ оказываются устойчивыми плоско-квадратные комплексы. Так как эта энергия значительно возрастает в ряду Ni-Pd-Pt, палладий и платина образуют исключительно плоско-квадратные комплексы, даже с лигандами слабого поля. Для никеля существует большое разнообразие геометрий, выбор которых зависит от совместного влияния стерических и электронных факторов.

Многие соединения никеля(II) по строению, физическим и некоторым химическим свойствам напоминают аналогичные соединения кобальта(II), что объясняется близостью ионных радиусов. Однако, в отличие от кобальта, соединения никеля гораздо более устойчивы к окислению, и на воздухе существуют даже в сильно щелочных средах.

Галогениды никеля(+2) структурно сходны с аналогичными соединениями железа и кобальта. Их получают из простых веществ. Оксид NiO – серо-зеленый порошок со структурой галита. Его получают разложением гидроксида и солей (карбоната, нитрата, сульфата):



Ион гексаакваникеля(II) придает растворам солей и кристаллогидратам яркую зеленую окраску. Интересно, что гексагидрат хлорида никеля, в отличие от

хлорида кобальта, представляет собой молекулярный транс-комплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, однако, в растворе атомы хлора замещаются молекулами воды. Хотя скорость обмена воды в координационной сфере $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ на два порядка ниже, чем для аналогичных ионов железа и кобальта, в целом комплексы никеля(II) являются лабильными.

При действии щелочей на водные растворы солей никеля выпадает яблочно-зеленый студенистый осадок гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Несмотря на ослабление основных свойств в ряду железо-кобальт-никель, выражаемое в последовательном уменьшении константы основности, он, в отличие от гидроксида кобальта(II), не растворяется даже в концентрированных щелочах (рис. 8) Никелаты(+2), например, BaNiO_2 , Ba_3NiO_4 , получены твердофазно.

При действии на растворы солей никеля карбонатов щелочных металлов в осадок выпадает основная соль:



Это отличает никель (а также кобальт) от железа, образующего в этих условиях средний карбонат.

Для химии никеля(II) практически не характерны восстановительные свойства, о чем говорит, например, возможность получения кристаллической соли с таким сильным окислителем, как пербромат. Гидроксид никеля(II), в отличие от гидроксида кобальта, не окисляется пероксидом водорода, а реагирует лишь с более сильными окислителями, например, гипохлоритом.

При действии на соли никеля избытком концентрированного раствора аммиака образуется фиолетовый раствор, содержащий гексаамминокомплексы:



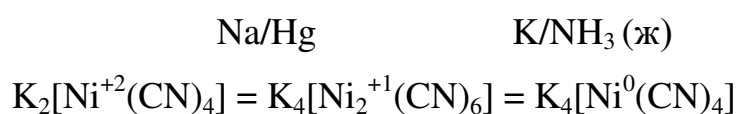
Никель, таким образом, гораздо легче образует аммиакаты, чем марганец, железо и кобальт: значения констант устойчивости аминокомплексов существенно возрастают при движении по 3d-ряду. Это коррелирует с увеличением пирсоновской мягкости катиона по мере заполнения d-оболочки электронами. Для элементов конца 3d-ряда характерно высокое сродство к

«мягким» центрам, таким как сера и азот. Гексааммиакаты легко кристаллизуются при наличии в растворе объемного аниона, например, иодида. Ион гексамминникеля(+2) представляет собой правильный октаэдр (рис. 9)

С объемными лигандами слабого поля никель(+2) образует высокоспиновые тетраэдрические комплексы. Среди них наиболее изучены галогенидные комплексы, которые легко кристаллизуются из растворов в присутствии объемных катионов:



Плоско-квадратные комплексы (рис. 10) никеля существуют преимущественно с лигандами сильного поля, вызывающими значительное расщепление. Примерами могут служить желтый тетрацианоникелат(II) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$. Восстановление этого комплекса амальгамой натрия, а затем калием в жидком аммиаке приводит к последовательному восстановлению никеля до низких степеней окисления:



Комплекс никеля(+1) представляет собой дидерный кластер со связью металл-металл.

При движении вниз по группе устойчивость степени окисления +2 постепенно понижается. Если для палладия она по-прежнему является наиболее устойчивой и соединения палладия(II) практически не проявляют восстановительных свойств, то комплексные соединения платины легко могут быть окислены до +4. В ряду Ni-Pd-Pt уменьшается склонность к образованию простых катионных форм, выражающаяся в том, что соли платины практически неизвестны.

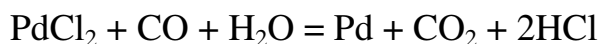
В оксидах PdO и PtO атомы металла находятся в окружении из четырех атомов кислорода, расположенных в вершинах плоского четырехугольника. Их получают твердофазным сплавлением при умеренных температурах, так как сильное нагревание приводит к разложению:

600 °C

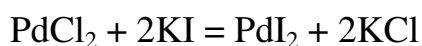


Среди дигалогенидов наиболее устойчивы и хорошо изучены дихлориды палладия и платины. Хлорирование палладия при 500°C приводит к кластерному галогениду $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$, представляющему собой красные кристаллы, растворимые в бензоле. В структуре этого вещества атомы металла находятся в плоско-квадратном окружении из четырех атомов хлора, выступающих в роли мостиковых лигандов (рис. 11). Аналогичное строение имеет дихлорид платины, образующийся при разложении тетрахлорида.

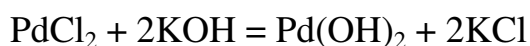
Под действием концентрированной соляной кислоты хлориды палладия и платины медленно переходят в раствор, образуя тетрагалогенидные комплексы $[\text{MCl}_4]^{2-}$. Угарный газ, водород, этилен, пары этанола легко восстанавливают их до простых веществ:



В присутствии бромид- и иодид-ионов из растворов хлорида палладия выпадают осадки дигалогенидов:



При действии щелочи на раствор хлорида палладия образуется коричневый осадок гидроксида, проявляющего амфотерные свойства:



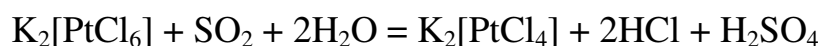
При растворении в кислотах он образует соли, водные растворы которых содержат ионы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ с плоско-квадратной геометрией. Пониженное координационное число, нетипичное для 4d-металлов объясняется высоким энергетическим выигрышем при образовании плоско-квадратных комплексов. В щелочных растворах присутствуют гидроксидные комплексы $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ с аналогичной геометрией.

Платина имеет крайне низкое сродство к кислороду, и поэтому не образует устойчивых аква-ионов. При действии щелочей на растворы тетрахлороплатинитов образуется неустойчивый белый осадок гидратированного оксида, который в отличие от аналогичного соединения палладия, легко окисляется на воздухе до черного PtO₂:



Химия палладия и платины(+2), представлена, в основном, комплексными соединениями с галогенидами (Cl, Br, I), а также с азот, углерод, сера, фосфор-донорными лигандами. Комплексные соединения палладия(II) и платины(II) с этими лигандами, подобно комплексам никеля(II) с лигандами сильного поля, низкоспиновые, диамагнитные и имеют плоско-квадратную геометрию, что объясняется существенным увеличением энергии расщепления при движении вниз по группе. Важным их свойством является кинетическая инертность, особенно ярко выраженная у платины. Это позволило тщательно изучить механизм замещения в плоско-квадратных комплексах платины(II) и выявить факторы, влияющие на направление протекания процесса. Комплексы платиновых металлов 10 группы рассмотрим на примере платины.

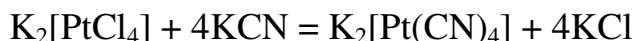
Важнейшим исходным соединением для их синтеза является тетрахлороплатинит (тетрахлороплатинат(II)), калия K₂[PtCl₄], красные кристаллы которого кристаллизуются из растворов, полученных восстановлением гексахлороплатината(VI) сернистым газом, гидразином или оксалатом калия:



При пропускании этилена через солянокислый раствор тетрахлороплатинита в инертной атмосфере образуются желтые игольчатые кристаллы соли Цейзе, в анион которой входит η₂-координированная молекула этилена:



При действии на тетрахлоороплатинит насыщенным раствором цианида калия образуются голубые кристаллы цианидного комплекса:

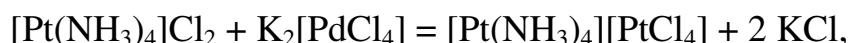


а в избытке водного раствора аммиака –бесцветные растворы тетрааммина



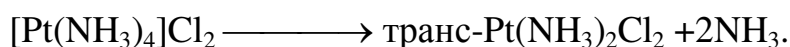
Хлорид тетраамминплатины(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ исторически называют хлоридом первого основания Рейзе. Действием на него влажным оксидом серебра(I) удается получить само основание Рейзе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Сливание растворов хлорида тетраамминплатины(II) и тетрахлоороплатината(II) приводит к выпадению темно-зеленых кристаллов соли Магнуса:

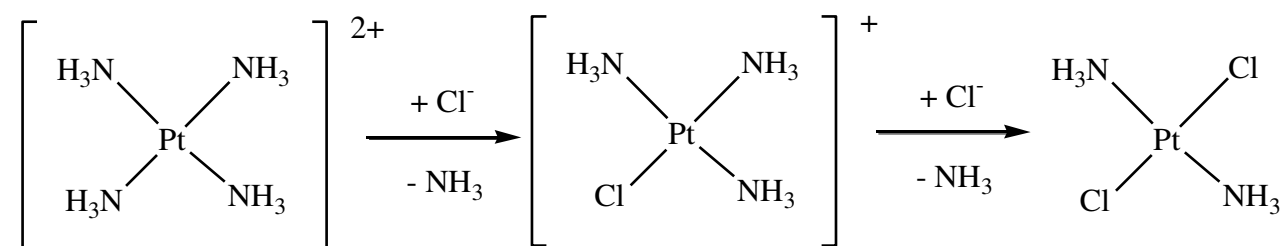


в структуре которого чередуются плоско-квадратные ионы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ и $[\text{PtCl}_4]$. Характерный цвет этого соединения, не представляющий собой наложение окрасок исходных веществ, свидетельствует о взаимодействии атомов платины, входящих в состав катиона и аниона путем частичного перекрывания d-орбиталей. При нагревании соль Магнуса и хлорид тетраамминплатины(II) разлагаются, образуя светло-желтые кристаллы транс-диамминдихлоороплатины транс- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, называемыми хлоридом второго основания Рейзе:

250 °C

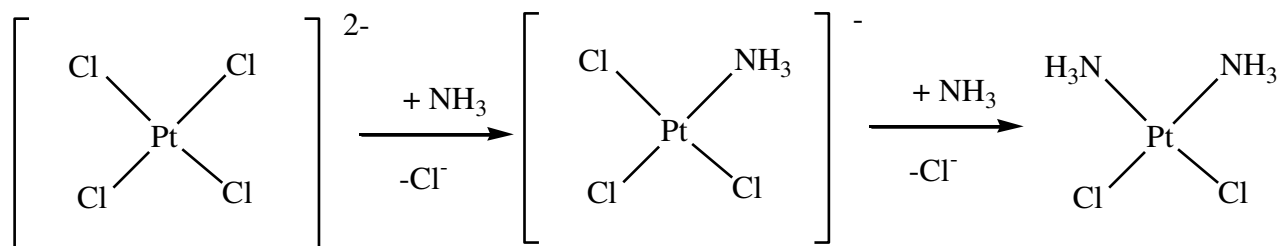


Другим методом синтеза этого вещества служит реакция между тетрааммином и концентрированной соляной кислотой:



Действием на транс-диамминдихлоороплатину(II) водной суспензией оксида серебра(I) получают второе основание Цейзе транс- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$.

Цис-диамминдихлороплатина, называемая солью Пейроне, образуется при замещении атомов хлора в тетрахлороплатинате(II) на молекулы аммиака:



Она входит в состав противоопухолевого препарата цисплатина.

Возникает вопрос, почему синтез диамминдихлороплатины, проведенный из тетрамина и из тетрахлороплатинита, приводит к разным изомерам. Как показал русский химик И. И. Черняев, последовательность замещения лигандов в комплексах платины определяется влиянием того лиганда, который находится в транс-положении к уходящей группе. Такое воздействие лиганда на процесс замещения получило влияние эффекта транс-влияния. По силе транс-влияния лиганды располагаются в ряд, определенный экспериментально на комплексах платины(II):

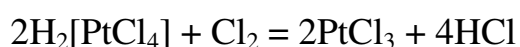


В этом ряду слева направо уменьшается способность лабилизирующего действия на транс-расположенный лиганд. Так, при замещении молекулы аммиака в катионе тетраамминплатины(II) на хлорид-ион образуется комплекс $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$, в котором присутствуют два типа лигандов. Из них большим транс-влиянием обладает атом хлора, поэтому на следующей стадии происходит замещение молекулы аммиака, расположенной в транс-положении к атому хлора, что и приводит к образованию транс-изомера. Если исходить из $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, то в образующемся вначале анионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ в силу большего транс-влияния хлора будет образовываться цис-дихлородиамминплатина(II).

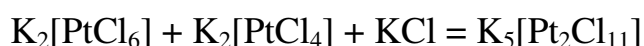
Ряд транс-влияния применим только к процессам замещения в плоско-квадратных комплексах платины(+2) и с некоторыми оговорками, палладия(+2). Влияние транс-лиганда на скорость процесса замещения объясняется особенностями механизма реакции, которая протекает через

переходное состояние с координационным числом 5. В этом переходном состоянии лиганд, находившийся в транс-положении к уходящей группе, оказывается расположенным в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды, где находится также и уходящая группа. Именно благодаря этому, на легкость протекания замещения влияет именно тот лиганд, который в исходном комплексе находится в транс-положении к уходящей группе. На последующей стадии превращения интермедиат вновь приобретает квадратно-пирамидальную форму, но в аксиальном положении теперь оказывается уходящая группа. Ее отщепление приводит к образованию нового плоско-квадратного комплекса.

Частичное окисление некоторых комплексов платины(+2) приводит к интересным гетеровалентным соединениям, некоторые из которых обладают уникальными свойствами. Например, вещество, образующееся при разложении платинистохлороводородной кислоты в токе хлора



может быть названо трихлоридом платины лишь формально. Оно содержит в своем составе фрагменты структур тетра- и дихлорида платины, то есть состоит из кластеров $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ и октаэдров PtCl_6 , соединенных в цепи общими ребрами. Взаимодействие водных растворов гексахлороплатината и тетрахлороплатинита приводит к смешанновалентному дидерному комплексу, в котором атомы платины в разных степенях окисления соединены мостиковым хлоридным лигандом (рис. 12):



А продуктом частичного окисления бромом тетрацианоплатината(+2) калия является координационный полимер, состоящий из плоско-квадратных блоков $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, связанных друг с другом в одномерную упаковку за счет перекрывания частично заполненных d-орбиталей платины:



В пустотах между этими бесконечными цепями расположены катионы калия и бромид-анионы. Благодаря эффективному d-d перекрыванию вещество приобретает золотисто-желтый цвет и электропроводность вдоль направления цепей. Формально его можно рассматривать как одномерный металлический проводник. Химия проводящих координационных полимеров в настоящее время получила бурное развитие.

6. Карбонилы и карбонильные комплексы металлов 8 – 10 групп

3d-Металлы 8 – 10 групп в соответствии с правилом 18-электронной оболочки (правилом Сиджвика) образуют простейшие карбонилы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (рис. 13).

Карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ представляет собой желтую жидкость, образующуюся при выдерживании порошка железа в атмосфере угарного газа при небольшом нагревании и повышенном давлении. При УФ облучении это вещество выделяет молекул CO, превращаясь в золотистые кристаллы дикарбонила $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, нерастворимые в воде. В молекуле этого вещества атомы железа не только образуют связь металл-металл, но и соединены тремя мостиковыми карбонильными лигандами.

В щелочной среде карбонил $\text{Fe}(\text{CO})_5$ превращается в трехъядерный анионный карбонильный кластер, в котором железо находится в отрицательной степени окисления:



Из этого вещества могут быть получены темно-зеленые кристаллы трехъядерного карбонила $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Кобальт не образует моноядерного карбонила: при взаимодействии порошка металла с монооксидом углерода при повышенном давлении образуются оранжево-красные кристаллы кластерного дикарбонила $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, содержащие две мостиковые CO-группы (рис. 14).

При слабом нагревании это вещество превращается в черный тетраядерный кластер $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Гидридный комплекс кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$, получаемый при взаимодействии кобальта или карбонила $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с водородом при высоком давлении CO и повышенной температуре, служит эффективным катализатором гидроформилирования.

Карбонил никеля образуется при пропускании угарного газа над нагретым до 50°C порошком металла. Он представляет собой бесцветную ядовитую летучую жидкость, которая при нагревании до 200°C разлагается на простые вещества. Это используют в технике для отделения никеля от кобальта и других металлов.

← значение устойчивой степени окисления возрастает

значение устойчивой степени окисления возрастает ↓	Fe	Co	Ni
	+3	+2, +3	+2
	Ru	Rh	Pd
	+4	+3	+2
	Os	Ir	Pt
	+4	+3, +4	+2, +4

Рис. 1 Изменение степеней окисления, устойчивых в водных растворах, у элементов 8-10 групп

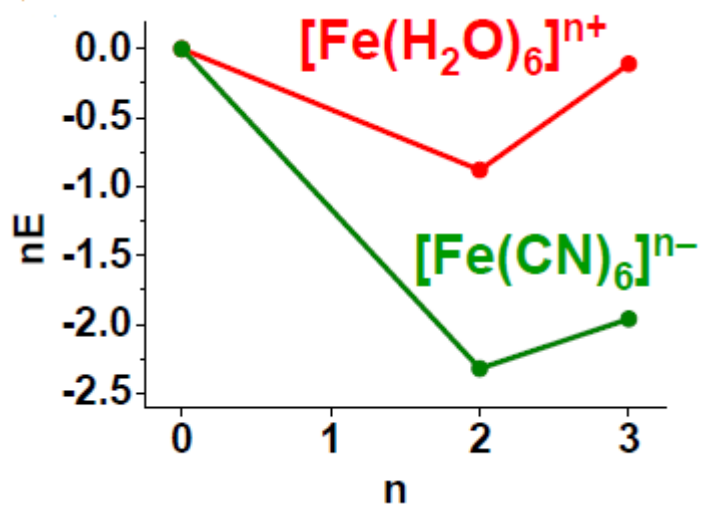


Рис. 2 Окислительная способность гексааква- и гексациано- комплекса железа(III)

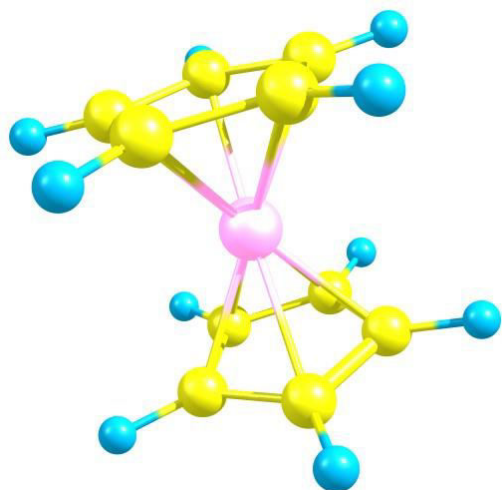


Рис. 3 Строение молекулы ферроцена

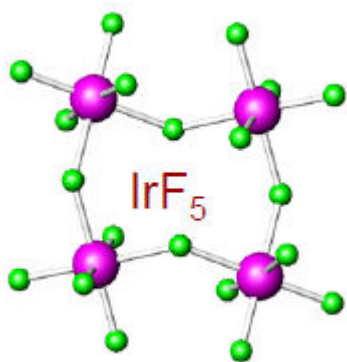


Рис. 4 Строение пентафторида иридия

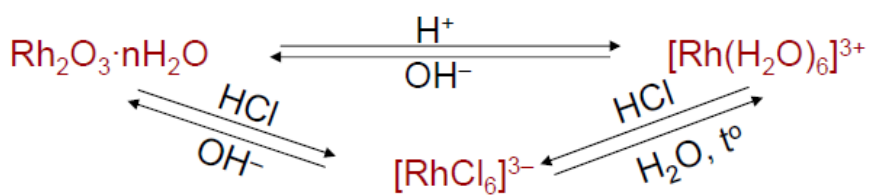


Рис. 5 Взаимные превращения соединений родия (III)

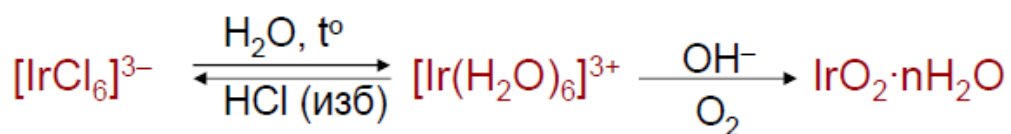


Рис. 6 Реакции соединений иридия (III)

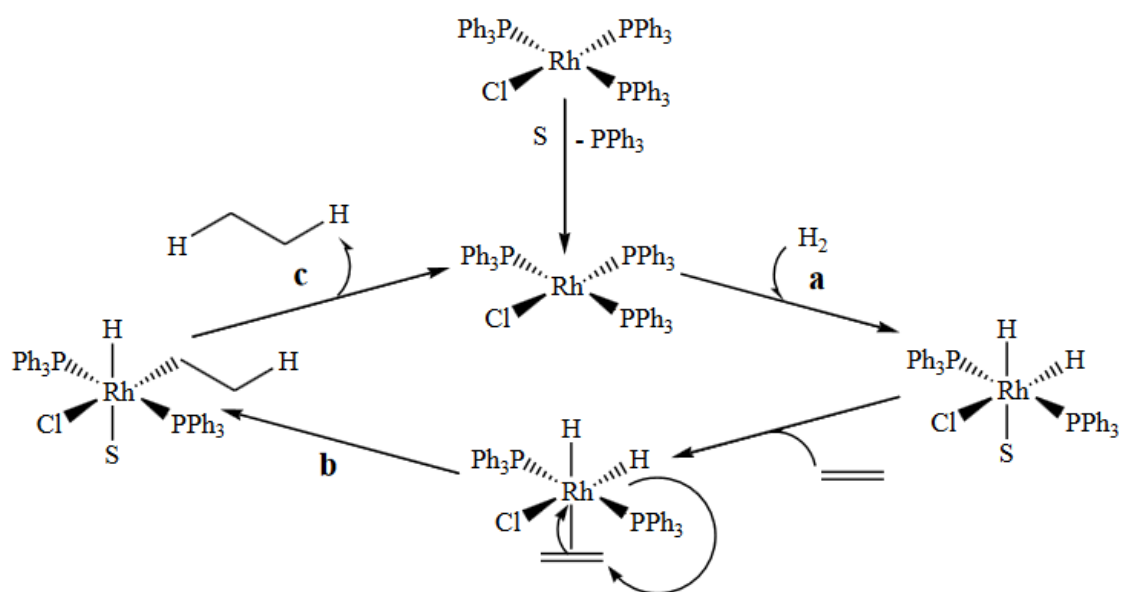


Рис. 7 Схема каталитического цикла гидрирования олефинов с помощью катализатора Уилкинсона

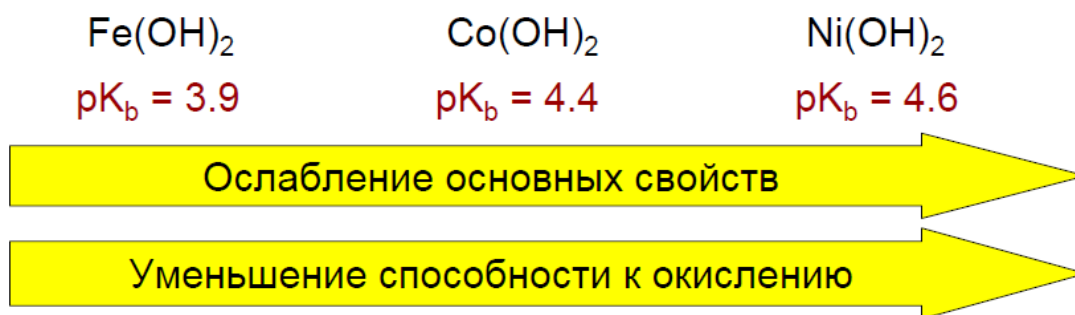


Рис. 8 Основные свойства гидроксидов элементов 8-10 группы 4 периода

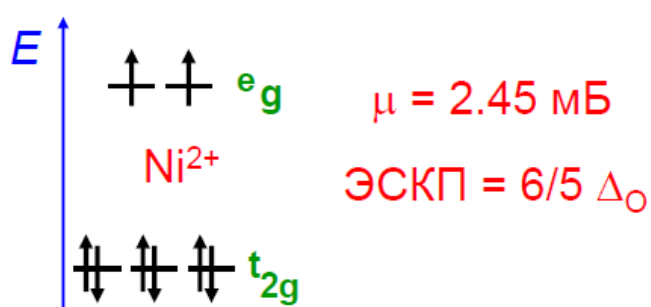


Рис. 9 Электронное строение Ni^{2+} в ионе гексаамминникеля(II)

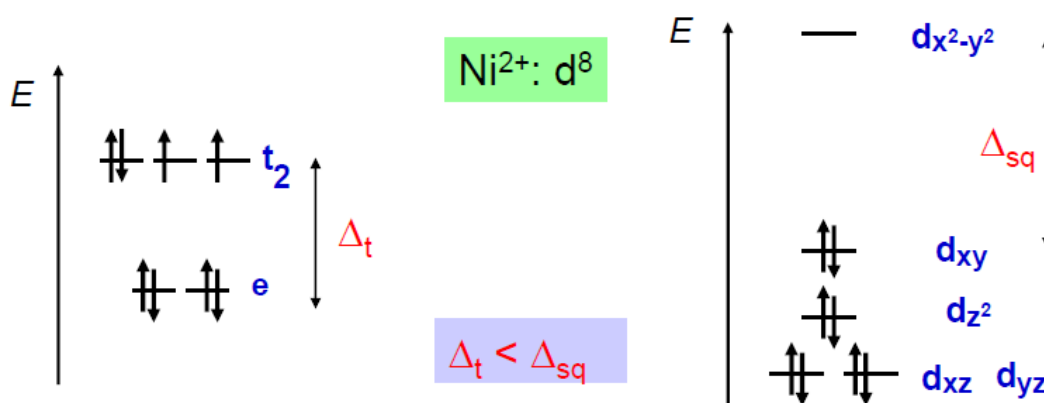


Рис. 10 Схема расщепления орбиталей в тетраэдрическом и плоско-квадратном комплексах никеля(+2)

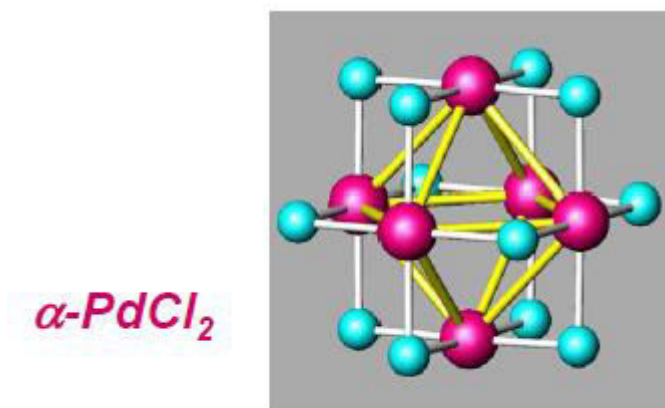


Рис. 11 Строение $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$

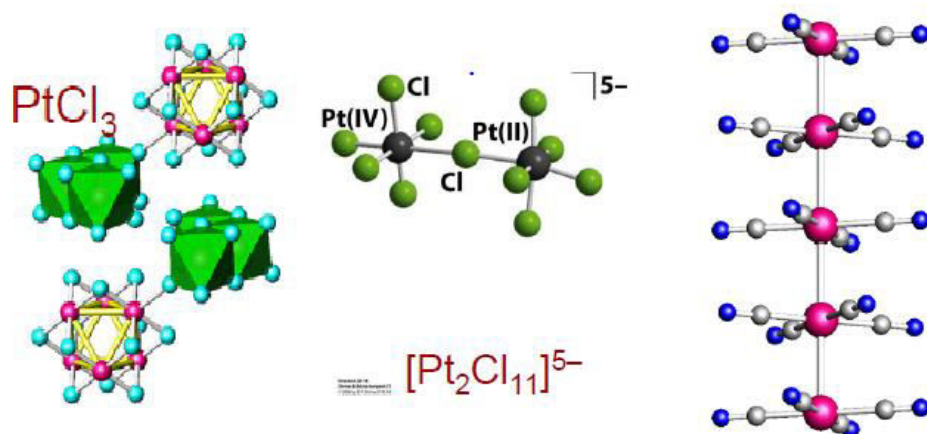


Рис. 12 Строение $[\text{Pt}_2\text{Cl}_{11}]^{5-}$

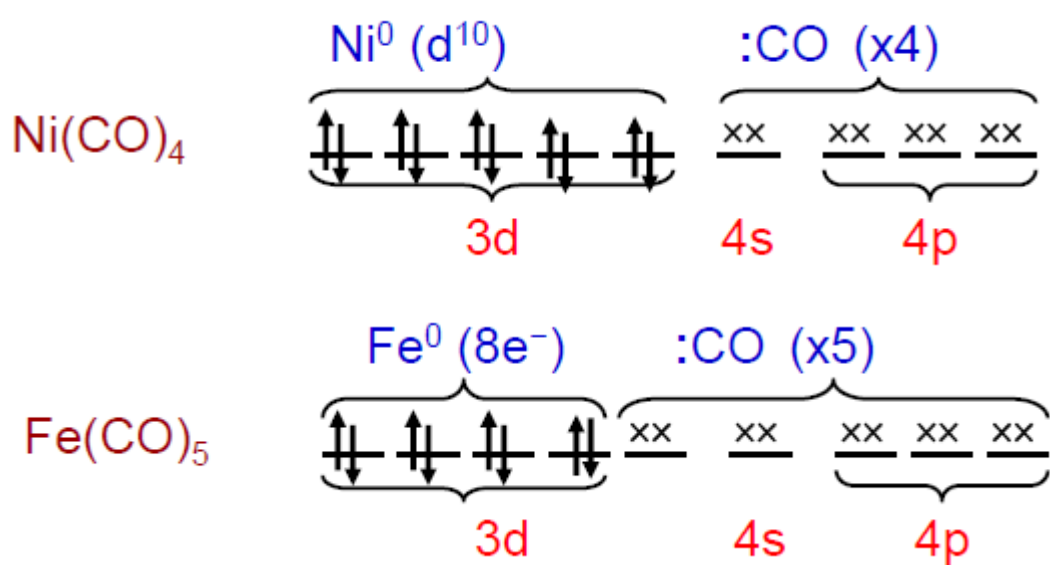


Рис. 13 Электронное строение карбониллов никеля и железа

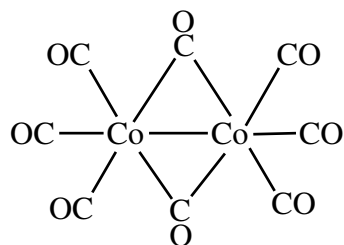


Рис. 14 Строение дикарбонила кобальта

Глава 6. Химия элементов 11 группы.

1. Общая характеристика

Электронная конфигурация основного состояния атомов элементов 11-ой группы $(n-1)d^{10}ns^1$ содержит в своем составе полностью заполненную d-оболочку и один внешний s-электрон. Однако, близость энергий $(n-1)d$ и ns -подуровней обуславливает легкость потери d-электронов при ионизации, что приводит к разнообразию степеней окисления. Единственный электрон, находящийся на внешней s-орбитали, сильно экранирован заполненным d-подуровнем, следствием этого являются высокие энергии ионизации и низкая реакционная способность простых веществ.

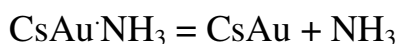
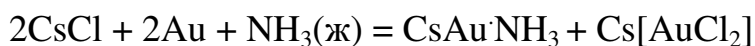
Атомный радиус растет при переходе от меди к серебру, а затем остается неизменным, вследствие лантанидного сжатия. Как следствие, первый потенциал ионизации сначала уменьшается, достигая минимума на серебре, а затем (у атома золота) вновь возрастает вследствие экранирования 6s-электрона d- и f-орбиталями. Вторая энергия ионизации оказывается максимальной у серебра, что объясняет его устойчивость в степени окисления +1.

Для элементов группы меди максимальная степень окисления превышает номер группы. В водных растворах для меди наиболее устойчива степень окисления +2, для серебра +1 и для золота +3, что согласуется с последовательностью изменения значений энергий ионизации в группе.

Как видно из диаграммы Фроста (рис. 1), ионы M^{3+} , а также ион Ag^{2+} в водных растворах нестабильны вследствие высокого электродного потенциала, то есть выступают как мощные окислители. Ионы Cu^+ и Au^+ неустойчивы к диспропорционированию. Таким образом, в отсутствие комплексообразователей в водных растворах способны к устойчивому существованию лишь ионы Ag^+ и Cu^{2+} .

Вниз по группе увеличивается сродство к электрону, достигая на атоме золота значений, сравнимых с величинами для галогенов. Высокое сродство

к электрону атома золота, вызванное выгодностью формирования $6s^2$ -электронной пары, обуславливает образование соединений, содержащих анионы Au^- . Так, при растворении золота в жидком аммиаке в присутствии хлорида цезия образуется сольват аурида цезия, который при повышении температуры до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ отдает аммиак, превращаясь в аурид (рис. 2):



Получены также оксоауриды, например, Cs_3AuO , образующийся при взаимодействии аурида и оксида цезия.

Медь(II) преимущественно образует соединения, в которых один из электронов находится на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, имеющей наибольшую энергию.

Стабилизация d -подуровня по мере его заполнения электронами обуславливает устойчивость степени окисления +1 с конфигурацией $(n-1)d^{10}$. В частности, для них характерны низкие координационные числа – два и три. Для меди наиболее характерна степень окисления +2 с конфигурацией $3d^9$, которой соответствуют тетрагонально искаженные октаэдрические комплексы или плоско-квадратная геометрия. При движении вниз по группе вследствие повышения энергии $d_{x^2-y^2}$ -орбитали и роста параметра расщепления образование ионов Ag^{2+} и Au^{2+} становится энергетически невыгодным. В химии золота наиболее устойчивой оказывается степень окисления +3, соответствующая $5d^8$ конфигурации, уже описанной нами на примере платины(+2). Для обоих элементов устойчивы плоско-квадратные низкоспиновые комплексы. Таким образом, элементы группы меди проявляют большое разнообразие координационных чисел в комплексах. Наиболее характерна линейная координация для соединений с d^{10} , искаженная октаэдрическая для d^9 , квадратная для d^8 -конфигурации.

Для $M(+1)$ наиболее устойчивы комплексы с «мягкими» донорными лигандами (CO , PX_3 , S^{2-} , I), в то время как $Cu(+2)$, $Au(+3)$ тяготеют к более жестким донорным центрам (Cl , N , O).

В природе медь встречается преимущественно в виде соединений с кислородом ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ малахит, Cu_2O куприт) и серой (Cu_2S «медный блеск», или халькозин, CuFeS_2 халькопирит), серебро в виде сульфида Ag_2S (минерал «серебряный блеск», или аргентит), а золото – в самородном виде, часто в форме сплава с другими металлами группы. Известны и природные минералы, представляющие собой химические соединения, например, селенит ($\text{Au, Ag} \text{ Te}_2$).

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

Таблица 1. Физические свойства элементов 11-й группы и ими образованных простых веществ

	Cu	Ag	Au
Атомный номер	29	47	79
Электронная конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
Атомный радиус, пм	128	144	144
Первая энергия ионизации, эВ	7,73	7,58	9,23
Вторая энергия ионизации, эВ	20,29	21,49	20,5
Третья энергия ионизации, эВ	36,8	34,8	43,5
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1,75	1,42	1,42

Степени окисления	1,2,(3)	1,(2),(3)	(-1),1,(2),3,(5)
Температура плавления. °C	1083	961	1047
Температура кипения, °C	2540	2175	2947
Плотность, г/см ³	8,94	10,50	19,32
$E^0 (M^{1+} / M^0)$, В	+0,52	+0,80	+1,69

Все металлы 11 группы имеют кубическую гранецентрированную решетку, поэтому легко образуют между собой твердые растворы замещения. Наличие полностью заселенных *d*-орбиталей приводит к заметному ослаблению энергии решетки, что выражается в понижении температур плавления, уменьшении плотности по сравнению с металлами 10 группы. Чистые медь, серебро и золото обладают высокой мягкостью, ковкостью, пластичностью, имеют высокую тепло- и электропроводность.

Характерная окраска металлов – розово-красная у меди, серебристо-белая у серебра и золотисто-желтая у золота – обусловлена разной энергией перехода электронов из заполненной *d*-зоны в зону проводимости, то есть переходами $(n-1)d^{10}ns^1 \rightarrow (n-1)d^9ns^2$. Для меди эта величина соответствует поглощению в зеленой и голубой областях видимого спектра, для золота - в сине-фиолетовой, а для серебра – в ближнем ультрафиолете. Легкость переходов между $(n-1)d$ - и *ns*-зонами резко уменьшается при переходе от меди к серебру, что объясняется значительным ростом атомного радиуса и уменьшением первой энергии ионизации. При переходе от серебра к золоту атомный радиус практически не меняется, а заряд ядра и энергия ионизации возрастают: это приводит к сближению энергий $(n-1)d$ - и *ns*-подуровней,

переходы между ними вновь становятся возможными. Это и приводит к возникновению окраски.

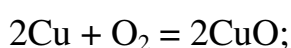
2.2. Химические свойства

Медь, серебро и золото располагаются в ряду напряжений правее водорода и не вытесняют его из воды и кислот-неокислителей в отсутствие комплексообразования. Как следует из значений стандартных электродных потенциалов, химическая активность металлов понижается вниз по группе. Для их перевода в растворимое состояние используют кислоты-окислители или сильные комплексообразователи, также часто в присутствии окислителя.

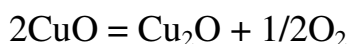
Основываясь на значениях потенциалов, медь можно назвать наименее реакционноспособным из металлов первого переходного ряда. Однако! на воздухе уже при комнатной температуре поверхность металла быстро теряет розово-красный цвет, покрываясь черной пленкой оксида. Медные изделия легко подвержены атмосферным воздействиям, покрываясь зеленой коркой основных сульфатов и карбонатов.

Реакция с кислородом в зависимости от температуры приводит к различным продуктам!

$$700\text{ }^{\circ}\text{C}$$

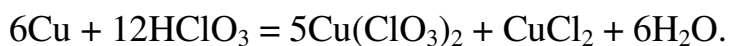


$$1000\text{ }^{\circ}\text{C}$$



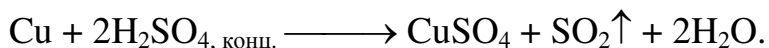
При взаимодействии меди с галогенами образуются дигалогениды, лишь иод превращает медь в иодид CuI . При нагревании медь вступает в реакцию с халькогенами, а также с фосфором, кремнием, бором.

Медь переходит в раствор под действием кислот-окислителей (азотной, серной, хлорноватой):



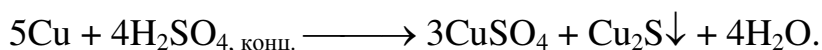
Реакция с концентрированной серной кислотой энергично протекает лишь при нагревании на песчаной бане:

> 270 °C



При более низкой температуре взаимодействие происходит медленно, и в продуктах реакции обнаруживается значительное количество черного осадка сульфида меди(I):

< 270 °C

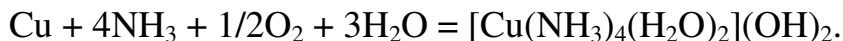


Восстановительную активность меди удастся повысить, связывая продукты ее окисления в комплексы: чем выше константа устойчивости комплекса, тем ниже становится величина окислительного потенциала меди. Учитывая высокое сродство меди к «мягким» донорным центрам, легко объяснить способность меди растворяться в иодоводородной кислоте и в растворе цианида калия:

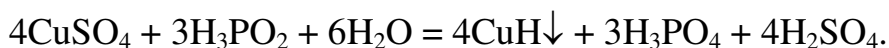


Известно, что в отсутствие кислорода воздуха медь крайне медленно взаимодействует даже с концентрированной соляной кислотой, хотя устойчивость хлоридного комплекса существенно ниже, чем иодидного.

В присутствии кислорода воздуха медь медленно взаимодействует даже с водным раствором аммиака, о чем свидетельствует появление ярко-синего окрашивания:

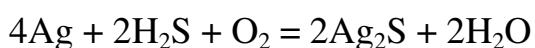


С водородом, азотом и углеродом медь (и другие металлы 11-й группы) непосредственно не взаимодействует даже при нагревании. Гидриды, нитриды и карбиды получают косвенными путями. Так, неустойчивый красно-коричневый осадок гидроксида переменной состава образуется при восстановлении водного раствора сульфата меди(II) фосфорноватистой кислотой:



Химическая активность металлов понижается вниз по группе. Серебро и золото, в отличие от меди, при стандартных условиях не окисляются кислородом, их поверхность не теряет блеск. В 2016 г появилось сообщение о получении оксида золота AuO из простых веществ при давлении кислорода 2,5 ГПа. Реакции с галогенами, серой, фосфором приводят к образованию бинарных соединений.

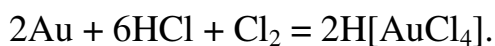
На воздухе в присутствии следов сероводорода серебро медленно темнеет, покрываясь пленкой сульфида:



Серебро взаимодействует с кислотами-окислителями аналогично меди, но с образованием солей серебра(+1). Лучшим способом для перевода серебра в раствор служит реакция с концентрированной азотной кислотой:



Золото устойчиво к действию азотной и серной кислот, но взаимодействует с соляной кислотой в смеси с окислителем(царская водка), гипохлоритом натрия, хлором, а также с селеновой кислотой:



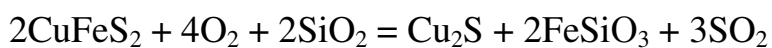
В отличие от меди, серебро и золото не реагируют с водным раствором аммиака и галогеноводородными кислотами. Реакция с цианидами протекает лишь в присутствии окислителя – пероксида водорода или кислорода:



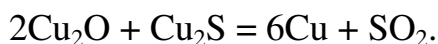
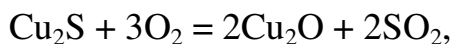
Это используют для отделения благородных металлов от пустой породы, а также примесей других металлов, в том числе и меди.

2.3. Получение

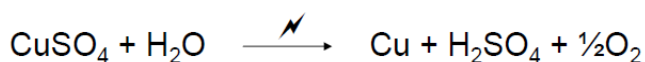
Медь из халькопирита CuFeS_2 , который подвергают окислительному обжигу в присутствии кремнезема, связывающего железо в силикат:



При дальнейшем окислении кислородом часть сульфида меди переходит в оксид, а затем восстанавливается до металла:



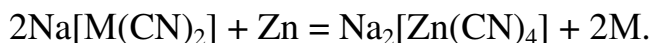
Очистку меди проводят путем электролитического рафинирования в растворе медного купороса, где черновая медь служит анодом:



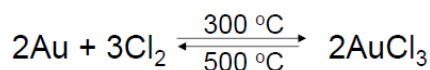
Серебро получают как побочный продукт переработки медных и свинцово-цинковых сульфидных руд, но основной источник – это шламы электролитического рафинирования меди. Промышленным источником золота служат золотосодержащие пески. Получение золота и серебра из шламов и обогащенных песков происходит через стадии вскрытия, выделения и очистки.

Вскрытие проводят раствором цианида натрия, в котором растворяются как металлы, так и сульфиды с образованием цианидных комплексов.

Из цианидных растворов благородные металлы выделяют цинковой пылью:



Дополнительную очистку золота осуществляют с использованием химического транспорта. С этой целью его переводят в летучий хлорид, тем самым отделяя от примесей, а затем разлагают в высокотемпературной зоне реактора:



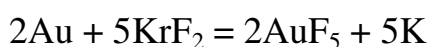
2.4. Применение

Медь находит применение в электротехнике, а медные сплавы (латуни, бронзы, мельхиоры) широко используются для штамповки и литья изделий самого различного назначения. Соединения меди служат катализаторами, фунгицидами. Медь входит в состав высокотемпературных

сверхпроводников. Серебро находит применение в катализе, фотографии, медицине. Большие количества золота используют в электронике для изготовления коррозионностойких контактов, в космической промышленности для создания тепловых отражателей.

3. Соединения в высоких степенях окисления

В настоящее время степень окисления +5 достигнута только во фторидных соединениях золота. Пентафторид золота образуется в виде красно-коричневых кристаллов при фторировании порошка металла одним из самых мощных окислителей – дифторидом криптона:



Будучи сильной кислотой Льюиса, соединение легко образует гексафтороаураты, стабилизируя не только катионы щелочных металлов, но и ион оксигенила:



Гексафтороаурат(+5) калия представляет собой низкоспиновый фторидный комплекс с t_{2g}^6 конфигурацией, которая обеспечивает ему кинетическую и термодинамическую стабильность. Это вещество является мощным окислителем, способным окислить воду и органические вещества.

Серебро не образует соединений в степенях окисления выше +3. Известны фторидные комплексы меди(+4), образующиеся при окислении соединений меди(+3) фторидами ксенона:



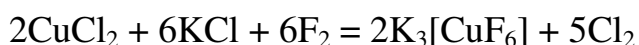
Это низкоспиновые комплексы с $t_{2g}^6 e_g^1$ конфигурацией. Наличие одного электрона на e_g -орбитали обуславливает их низкую устойчивость и высокую окислительную способность: в отличие от гексафтороаурата(+5) они способны окислить фтороводород до фтора уже при низких температурах.

5. Соединения в степени окисления +3

Устойчивость степени окисления +3 монотонно возрастает вниз по группе, что иллюстрирует порядок изменения третьих потенциалов ионизации. Данная степень окисления неустойчива для меди и серебра, но является основной для соединений золота. Ей соответствует конфигурация d^8 , которая соответствует октаэдрическим или плоско-квадратным комплексам.

Химия первых двух элементов группы в степени окисления +3 представлена соединениями с наиболее электроотрицательными элементами: кислородом и фтором, которые способны противостоять их высокой окислительной активности.

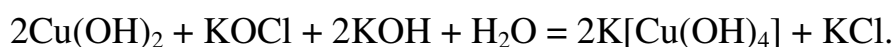
Бинарные соединения меди(+3) представлены неустойчивыми фторидом CuF_3 и оксидом Cu_2O_3 . При окислении галогенидов меди(+2) фтором образуются светло-зеленые кристаллы гексафторокупрата(+3):



Вещество представляет собой октаэдрический высокоспиновый комплекс.

Стабилизации степени окисления +3 удается достичь в дипериодатных и диортотеллуратных комплексах ($[\text{Cu}(\text{IO}_5\text{OH})_2]^{5-}$ (рис. 3) и $[\text{Cu}(\text{TeO}_4(\text{OH})_2)^{5-}]$), создающих идеальное плоско-квадратное окружение центрального атома. Их синтезируют окислением купратов (II) персульфатом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии периодатов или ортотеллуратов.

Щелочное окисление меди(+2) в водных растворах приводит к образованию красных гидроксикупратов(+3)



Они разрушаются не только при понижении pH до нейтрального, но и просто при хранении. Более устойчивы оксокупраты (NaCuO_2), получаемые твердофазно.

Из простых солей серебра(III) известен лишь трифторид AgF_3 , образующийся при окислении AgF фторидами кислорода или ксенона. Он представляет собой цепочечный полимер, составленный из квадратов $[\text{AgF}_4]$, соединенных общими вершинами в цепи (рис. 4).

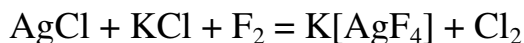
Это вещество – типичный окислитель, выделяющий кислород из воды:



При слабом нагревании вещество разлагается:



Более устойчивыми оказываются желтые фторидные комплексы, образующиеся при окислении хлорида серебра фтором:



В отличие от фторокупратов(+3) их анион диамагнитен и имеет плоско-квадратное строение.

При окислении солей серебра(I) в щелочной среде пероксодисульфатом образуется черный осадок состава Ag_2O :

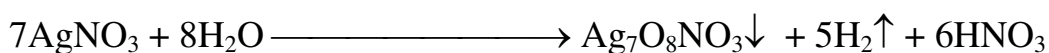


Диамагнетизм соединения свидетельствует об отсутствии в нем ионов серебра(II). Действительно, изучение кристаллической структуры показало, что в нем присутствуют атомы серебра в двух степенях окисления +1 и +3. Таким образом, формулу вещества правильнее записывать в виде $\text{Ag}^+\text{Ag}^{+3}\text{O}_2$. Ионы серебра +3 находятся в центре плоских квадратов, образованных атомами кислорода, а ионы серебра +1 имеют линейную геометрию с координационным числом два. Они могут быть разделены при обработке соединения раствором периодата калия, связывающего серебро(III) в устойчивый периодатный комплекс:



Соли серебра(+3) и кислородных кислот неизвестны, однако при анодном окислении солей серебра(+1) образуются черные с металлическим блеском кристаллические осадки смешанных оксосолей серебра(+2, +3) общей формулы $\text{Ag}_7\text{O}_8\text{X}$, где X – однозарядный анион (NO_3^- , HSO_4^- , HF_2^- , BF_4^-):

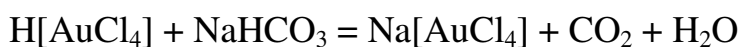
ЭЛ. ТОК



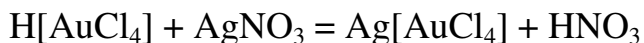
Все эти вещества содержат замкнутые клетки $[\text{Ag}_6\text{O}_8]$, в которых средняя степень окисления серебра равна 2,67, а также анионы (нитрат) и ионы Ag^+ . Интенсивная окраска обусловлена перекрыванием d-орбиталей атомов серебра, входящих в состав такой клетки. В горячей воде вещество разлагается, выделяя кислород:



Степень окисления +3 наиболее характерна для золота и представлена преимущественно низкоспиновыми плоско-квадратными анионными комплексами. Исходным веществом для многих синтезов служит золотохлористоводородная кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, выделяющаяся в виде светло-желтых расплывающихся на воздухе игольчатых кристаллов тетрагидрата при концентрировании растворов, полученных взаимодействием золота с царской водкой или хлором в солянокислой среде. Вещество растворимо не только в воде, но и в спирте, эфире. При подщелачивании образуются соли – желтые тетрахлороаураты:

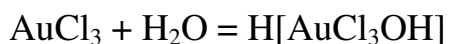


Их растворимость уменьшается с ростом ионного радиуса щелочного металла. При действии на раствор золотохлористоводородной кислоты нитратом серебра образуется осадок серебряной соли, в составе которой плоскоквадратные тетрахлороаурат-ионы связаны атомами серебра, находящимися в центре искаженных октаэдров из атомов хлора (рис. 5):



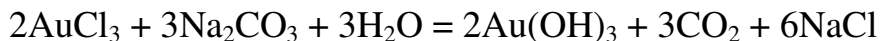
Красный трихлорид золота AuCl_3 , образующийся при сжигании золотой фольги в хлоре, представляет собой ковалентный галогенид, состоящий из дидерных молекул. Частица Au_2Cl_6 может быть описана как два плоских квадрата, соединенных общим ребром, образованным двумя мостиковыми атомами хлора (рис. 6).

При внесении трихлорида золота в соляную кислоту образуется золотохлористоводородная кислота, а при растворении его в воде происходит гидролиз, приводящий к гидрокситрихлороауратам:



Этот анион также может быть осажден в форме серебряной соли.

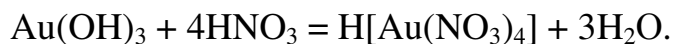
При растворении трихлорида золота в щелочных растворах выделяется желто-коричневого осадка гидроксида:



Из-за явного преобладания кислотных свойств это вещество называют «золотой кислотой». При действии щелочей она образует соли - желтые тетрагидроксоаураты(III):



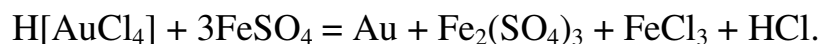
Реакция гидроксида золота(III) с сильными кислотами приводит к образованию плоско-квадратных анионных комплексов:



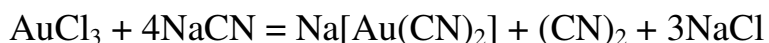
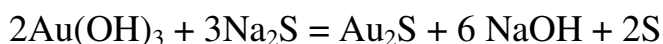
Таким образом, из водных растворов не могут быть получены средние соли золота и кислородсодержащих кислот. Это связано с неустойчивостью акваионов золота к процессам гидролиза. d-орбитали атома золота участвуют в активации О-Н связей, облегчая отрыв протона от координированной воды.

При нагревании золотая кислота разлагается, последовательно превращаясь в оксид Au_2O_3 (при 60°C), а при 160°C и в золото.

Соединения золота(III) являются сильными окислителями, хотя инертность многих комплексов обеспечивает их кинетическую устойчивость. При действии восстановителей на большинство растворов соединений золота(III) выделяется золото в форме коллоидного раствора или осадка:



Если восстановитель образует устойчивые соединения золота(+1), процесс восстановления удается остановить на этой промежуточной стадии:

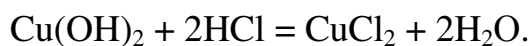


6. Соединения в степени окисления +2

В степени окисления +2 элементы группы меди имеют электронную конфигурацию d^9 , соответствующую ян-теллеровскому иону с искаженной октаэдрической геометрией. Соединения серебра и золота в степени окисления +2 немногочисленны и легко диспропорционируют, в то время как для меди данная степень окисления является важнейшей. Ион Cu^{2+} в октаэдрическом поле обычно претерпевает удлинение двух связей, расположенных по оси z, приобретая геометрию квадратной бипирамиды с четырьмя лигандами, расположенными на равном расстоянии в экваториальной плоскости, и двумя более удаленными, занимающими аксиальные позиции. Координационное число, таким образом, формально равно шести, но часто обозначается как (4 + 2) с целью подчеркнуть тетрагональное искажение и удаленность двух лигандов. При полном удалении этих лигандов возникает плоско-квадратная геометрия - предельный случай тетрагонального искажения.

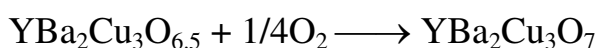
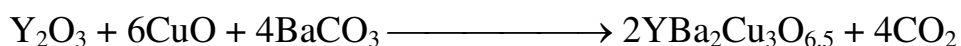
Ион гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ входит в состав многих кристаллогидратов, придавая им характерный для соединений меди(II) синий цвет. При действии на соли меди(II) щелочей сначала образуется основная соль, а затем выпадает объемистый синий осадок аморфного гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при слабом нагревании отщепляет воду, превращаясь в оксид CuO . Легкость дегидратации обусловлена близостью кристаллических структуры этих двух соединений, построенной из сочлененных общими ребрами квадратов $[\text{CuO}_4]$, на перестройку которой требуются минимальные затраты энергии (рис. 7).

Гидроксид меди(II) амфотерен: он легко растворяется в кислотах, и несколько труднее в щелочах, образуя ярко-синие тетрагидроксокупраты (II):



Известны также и оксокупраты (Ba_2CuO_3), получаемые твердофазным синтезом. Некоторые смешанные купраты(II,III) бария и редкоземельных элементов обладают сверхпроводимостью при температурах жидкого азота. Сверхпроводимостью называют явление протекания тока через проводник без сопротивления с полным выталкиванием проводника из внешнего магнитного поля. Это приводит к *левитации*, то есть «парению» пластины из сверхпроводника без механического контакта с внешним магнитом. Самый известный высокотемпературный полупроводник представляет собой купрат иттрия-лантана состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где $\delta = 0 - 1$, образующийся при спекании оксидов или солей иттрия, бария и меди:

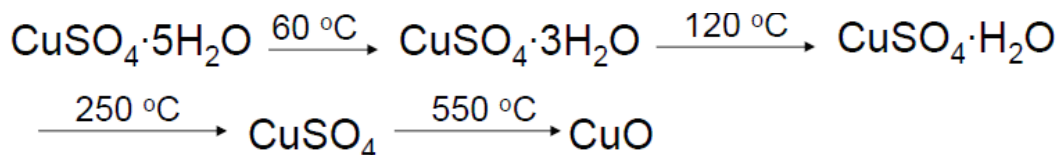
950 °C



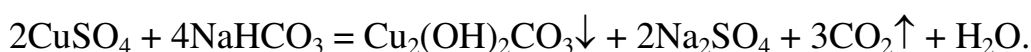
При $\delta=1$ вещество $\text{YBa}_2\text{Cu}^{+2}_2\text{Cu}^{+3}\text{O}_7$ имеет структуру перовскита (рис. 8), из которой удалена часть атомов кислорода. В основе структуры лежат парные слои квадратных пирамид Cu^{+2}O_5 , связанные квадратами Cu^{+3}O_4 через общие вершины. Потеря атомов кислорода, окружающих медь(+3), приводит к ее восстановлению. Значение $\delta = 0.5$ формально соответствует степени окисления меди в этом слое +2. При более высоких значениях параметра нестехиометрии вещество меняет структуру и теряет сверхпроводимость, превращаясь в полупроводник (фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}^{+2}_2\text{Cu}^{+1}\text{O}_6$). Таким образом, возникновение сверхпроводимости напрямую связано с наличием в соединении атомов меди в степени окисления +3, объединенных в слои посредством атомов кислорода. Металлическая проводимость вызвана перекрыванием вакантных $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей иона Cu^{3+} и заполненных $2p$ -орбиталей, которое оказывается максимальным вдоль линейных связей $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$.

Среди солей меди(II) наибольшее значение имеет медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся из водных растворов сульфата меди(II) в виде крупных сине-голубых кристаллов. В структуре этого соединения плоско-

квадратные группировки $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ соединены друг с другом η-мостиковыми сульфатными группами, расположенными сверху и снизу от плоскости каждого квадрата (рис. 9). Последовательные превращения медного купороса при нагревании иллюстрирует схема:



В водном растворе соли меди гидролизуются, что препятствует получению солей некоторых слабых кислот, например, карбоната. Поэтому при сливании растворов сульфата меди(II) и гидрокарбоната натрия образуется светло-зеленый осадок гидрокарбоната меди(II) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$:



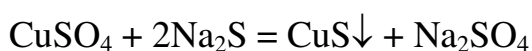
Для получения безводных солей, таких как нитрат или хлорид, нельзя воспользоваться нагреванием их кристаллогидратов. При этом происходит необратимый гидролиз. Гидрат хлорида меди(II) обезвоживают нагреванием с хлористым тиоилом, а безводный нитрат получают взаимодействием меди с жидким диоксидом азота, растворенным в ацетонитриле:



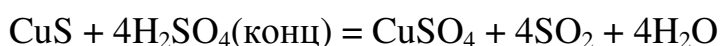
В присутствии анионов-восстановителей, таких как иодид, сульфит, тиосульфат и сульфид, медь(+2) претерпевает частичное восстановление:



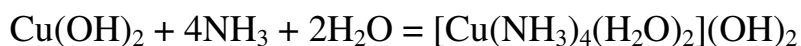
К числу окислительно-восстановительных формально может быть отнесена даже реакция



так как образующийся черный осадок представляет собой сульфид-дисульфид меди(+2) меди(+1): $(\text{Cu}^+)_2(\text{Cu}^{2+})(\text{S}_2^{2-})\text{S}^{2-}$. Сульфид CuS переходит в раствор лишь под действием кислот-окислителей:



Медь(+2) образует устойчивые комплексные соединения, большинство из которых имеет искаженную октаэдрическую геометрию, вызванную эффектом Яна-Теллера. Так, при действии аммиака на гидроксид меди(+2) образуется васильково-синий раствор тетрааммина. Координационные числа меди дополняют до шести две молекулы воды, расположенные в транс-положении друг к другу



Полученный аммиакат устойчив в щелочной среде, но разрушается при пропускании сероводорода или при подкислении, что объясняется высоким сродством меди к азоту и сере, а также основностью аммиака и низкой растворимостью сульфида.

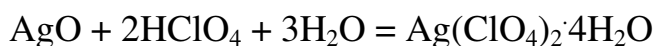
Вхождение в координационную сферу меди пятой и шестой молекул аммиака энергетически невыгодно.

Медь(+2) образует устойчивые комплексы с хелатирующими лигандами. Так, комплекс с этилендиамином $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$ может быть получен из аммиаката.

Крупные анионные лиганды, такие как хлорид и особенно бромид, способны образовывать с медью(II) тетраэдрические комплексы $[\text{CuX}_4]^{2-}$.

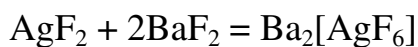
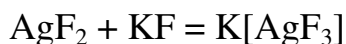
Устойчивость степени окисления +2 резко понижается при переходе от меди к серебру и далее к золоту. Это объясняется тем, что с увеличением энергии расщепления тетрагонально-искаженная октаэдрическая геометрия с конфигурацией d^9 становится неблагоприятной. Все эти вещества – сильные окислители.

Неустойчивые соли серебра(+2) образуются при растворении оксида $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ в кислотах в отсутствие восстановителя:

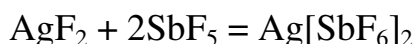


Коричневый цвет раствору придают плоско-квадратные парамагнитные ионы $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Более устойчив темно-коричневый дифторид серебра, получаемый окислением AgF газообразным фтором.

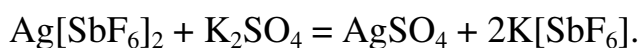
При действии оснований Льюиса дифторид серебра проявляет себя как кислота, образуя фтороаргентаты(+2):



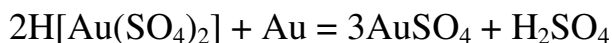
Под действием кислот Льюиса он образует соли, например, гексафтороантимонат, в структуре которого иона серебра находится в искаженном октаэдре из атомов фтора:



В результате обменной реакции с сульфатом калия в безводном фтороводороде получены кристаллы сульфата серебра(+2), в структуре которых атомы серебра находятся в плоско-квадратном кислородном окружении η_4 -сульфатных групп, связывающих их в каркас:



Химия золота(+2) представлена единичными примерами, среди которых интересен сульфат (рис. 10), образующийся при сопропорционировании $\text{Au}(+3)$ и $\text{Au}(+1)$ в концентрированной серной кислоте:



Он только формально напоминает серебряную соль: в его структуре присутствуют дидерные кластеры со связью Au-Au ($d = 249$ пм), соединенные двумя η_2 -мостиковыми сульфатными группами.

7. Соединения в степени окисления +1

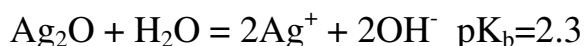
В степени окисления +1 элементы группы меди имеют электронную конфигурацию d^{10} , соответствующую полностью заполненному d-уровню. Это существенно отличает их от аналогичных соединений переходных металлов предшествующих групп. Геометрия координационного окружения ионов M^+ определяется не выгодностью расщепления орбиталей кристаллическим полем, а исключительно взаимным отталкиванием лигандов. Им свойственны низкие координационные числа (2, 3, 4) и

линейная, треугольная, тетраэдрическая геометрия частиц. Невозможность d-d переходов обуславливает отсутствие окраски, которая может быть вызвана лишь переносом заряда от аниона к катиону (Cu_2O , Cu_2S , Ag_2S).

Степень окисления +1 является промежуточной для всех трех элементов, что позволяет предположить возможность диспропорционирования. Оно наиболее типично для соединений золота(I) и меди(I) и совсем не характерно для серебра(I), для которого данная степень окисления наиболее устойчива в растворах.

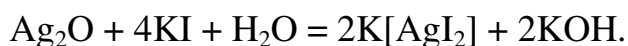
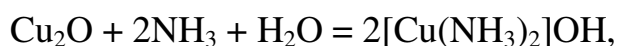
Оксиды M_2O кристаллизуются в структуре антифлюорита, где атом кислорода находится в тетраэдре из четырех атомов металла, каждый из которых образует две связи M-O. Термическая устойчивость оксидов резко понижается вниз по группе: Cu_2O плавится при 1236°C , а монооксиды серебра и золота разлагаются уже при слабом нагревании.

Для монооксидов характерны основные свойства: они взаимодействуют с соляной кислотой с образованием хлоридов, а с избытком хлорид-ионов – хлоридных комплексов:



Слабо амфотерный характер мооксидов проявляется при их сплавлении с оксидами щелочных металлов.

Также они переходят в раствор и под действием других лигандов, дающих прочные комплексы с катионами, имеющими d^{10} -конфигурацию:



Степень окисления +1 наиболее устойчива только для серебра, поэтому растворение оксида Ag_2O в кислородсодержащих кислотах не приводит к окислительно-восстановительным превращениям. Оксиды меди(+1) и золота(+1) в этих условиях диспропорционируют:



Равновесие диспропорционирования



в газовой фазе сильно смещено влево – в сторону образования катионов меди(I). На значение константы существенное влияние оказывают молекулы растворителя и анионы. Так, в водном растворе в отсутствие комплексообразователей равновесие смещается вправо из-за разницы в энергиях сольватации ионов Cu^{2+} и Cu^+ . В менее донорных растворителях, например, ацетоне, преобладают ионы меди(+1). Хелатирующие лиганды, такие как этилендиамин, а также фторид-ионы смещают равновесие вправо:



Благодаря высокой энергии сольватации иона Cu^{2+} соли кислородных кислот меди(+1) в водных растворах также неустойчивы:



Их синтез ведут в неводных средах.

Смещению равновесия в обратную сторону способствуют лиганды, образующие линейные или треугольные комплексы, такие как галогениды (кроме фторида), роданид, азид, цианид. Так, в присутствии соляной кислоты происходит сопропорционирование:



О протекании реакции свидетельствует исчезновение окраски раствора, вызванной ионами меди(+2). При разбавлении водой комплекс меди(+1) разрушается, образуя белый осадок хлорида CuCl . Восстановление меди(+2) до меди(+1) часто проводят, используя сернистый газ:



В случае, если лиганд обладает восстановительными свойствами (иодид, цианид, тиосульфат), введение дополнительного восстановителя не требуется. При добавлении иодида к раствору соли меди(+2) сразу выпадает в осадок CuI , при добавлении цианида или тиосульфата сначала образуются комплексы меди(+2), которые при кипячении восстанавливаются.

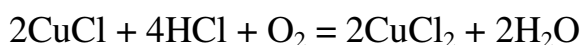
Сродство меди(+1) к азот- и углерод-донорным лигандам оказывается выше, чем к хлорид-ионам. Об этом свидетельствует растворение осадка хлорида меди(+1) в водных растворах аммиака и цианида калия:



При кристаллизации линейные дицианокупрат(+1)-ионы образуют бесконечные плоские зигзагообразные цепи с плоско-треугольными фрагментами $\text{Cu}(\text{CN})_3$, связанными мостиковыми цианидными группами. Расположение атомов меди и цианидных групп в одной плоскости указывает на частичное перекрывание заполненных d-орбиталей атомов меди и вакантных разрыхляющих π^* -орбиталей цианид-ионов.

При пропускании угарного газа через солянокислый раствор хлорида меди(I) образуется карбонильный комплекс $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$, который может быть выделен в твердом виде при проведении реакции в органическом растворителе. Твердый карбонилхлорид меди(I) устойчив только под давлением оксида углерода, а в открытом сосуде при хранении разлагается на CuCl и CO . Нагревание раствора этого соединения также приводит к выделению CO . Солянокислый раствор хлорида меди(I), таким образом, является удобным реагентом для обратимого поглощения угарного газа.

На воздухе большинство соединений меди(+1) быстро окисляются:



Исключения составляют лишь оксид Cu_2O и сульфид Cu_2S , стабилизированный низким значением произведения растворимости.

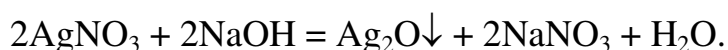
Для серебра степень окисления +1 наиболее устойчива. Большинство солей серебра мало растворимо в воде – исключения составляют нитрат, хлорат, перхлорат и фторид.

Все соли серебра чувствительны к свету, под действием которого они чернеют, восстанавливаясь до серебра.

Благодаря сильным окислительным свойствам иона Ag^+ ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{В}$), соединения серебра под действием восстановителей (цинк, муравьиная кислота, сульфат железа(II)) чернеют, а при нагревании

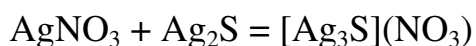
разлагаются, окисляя анион. Процесс разложения легко активируется фотохимически, то есть постепенно происходит на свету.

В растворах солей серебра преобладают тетраэдрические аквакомплексы $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, которые лишь в незначительной степени подвергаются гидролизу. Это свидетельствует о том, что не существующий гидроксид AgOH по силе превосходит гидроксиды двухвалентных металлов. Попытка выделения гидроксида приводит к его мгновенной дегидратации, вызванной низким сродством ионов серебра к кислорододонорным лигандам:



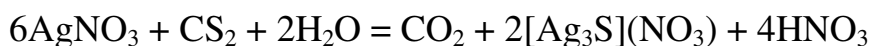
Бурый осадок оксида серебра начинает образовываться лишь в нейтральной среде, а количественно осаждается при pH 11. Водная суспензия оксида серебра, подобно едким щелочам, поглощает из воздуха углекислый газ, превращаясь в карбонат Ag_2CO_3 , и растворяет гидроксид алюминия.

Высокое сродство к серебра к сере и другим халькогенам объясняет не только образование устойчивых халькогенидов Ag_2X , но и способность их превращаться в координационные полимеры, поликатион которых представляет собой бесконечный 3D-каркас. Так, в насыщенном растворе нитрата серебра черный осадок Ag_2S постепенно желтеет:

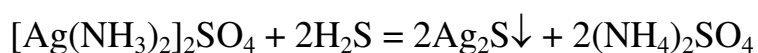


Образующийся нитрат сульфидотрисеребра построен из соединенных общими вершинами сильно искаженных октаэдров $[\text{Ag}_6\text{S}]$, в пустотах между которыми расположены анионы (рис. 11).

Препаративный синтез этого вещества проводят при взаимодействии водного раствора нитрата серебра с сероуглеродом в азотнокислой среде:

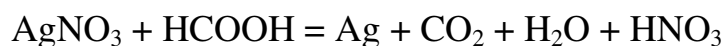


Для серебра(I) характерны преимущественно линейные комплексы, например, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Они лабильные, разрушаются кислотами и под действием сероводорода, связывающего серебро в сульфид:



Устойчивость галогенидов серебра, а также галогенидных комплексов возрастает с увеличением порядкового номера галогена, то есть при увеличении мягкости аниона. Белый осадок хлорида серебра легко переходит в раствор под действием аммиака, бромид серебра растворяется труднее, а иодид в аммиаке практически нерастворим. Благодаря высокому сродству серебра к сере все галогениды легко переходят в раствор в форме тиосульфатных комплексов. Из растворов кристаллизуются соли с анионами $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{4-}$ и $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$, в которых все тиосульфатные группы координированы концевым атомом серы

Соли серебра легко восстанавливаются до металла медью, гидразином, формалином, горячей муравьиной кислотой:



Химия золота(I) представлена бинарными галогенидами и псевдогалогенидами, а также комплексами, преимущественно анионными. Аква-ион золота(+1) неустойчив к диспропорционированию.

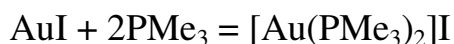
Устойчивость комплексных соединений обусловлена π -дативным взаимодействием между заполненными d-орбиталями металла и вакантными π^* -орбиталями лиганда. Так как при движении вниз по группе происходит увеличение размеров d-орбиталей, степень их перекрывания с π^* -орбиталями лиганда возрастает, что приводит к увеличению устойчивости цианидных комплексов. В то же время, в случае лигандов, не способных π -связыванию (вода, аммиак), устойчивость комплексов понижается по мере ослабления σ -связи металл-лиганд, то есть в ряду Cu-Ag-Au. Так, аммиачный раствор оксида золота быстро разрушается вследствие депротонирования координированного аммиака.

Галогениды золота(+1) в отличие от аналогичных соединений меди и серебра состоят из бесконечных цепей (рис. 12). Это свидетельствует об их ковалентности.

Хлорид AuCl представляет собой светло-желтый порошок, образующийся при термоллизе трихлорида. В воде он постепенно разлагается, превращаясь в коллоидное золото и комплексы золота(+3):

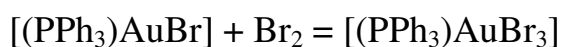


Будучи типичной мягкой кислотой, ион Au^+ образует прочные химические связи с углерод-, сера- и фосфор-донорными лигандами (рис. 13):



Во избежание диспропорционирования в водном растворе синтез многих комплексов золота(I) проводят в неводных средах. Так, аммиакат золота $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ получают в нитриле бензойной кислоты или взаимодействием с жидким аммиаком.

В отличие от соединений серебра(+1) комплексы золота легко окисляются до соединений золота(+3). Взаимодействие с галогенами в дихлорометане протекает как окислительное присоединение:



Обратный процесс происходит в среде этанола или других восстановителей.

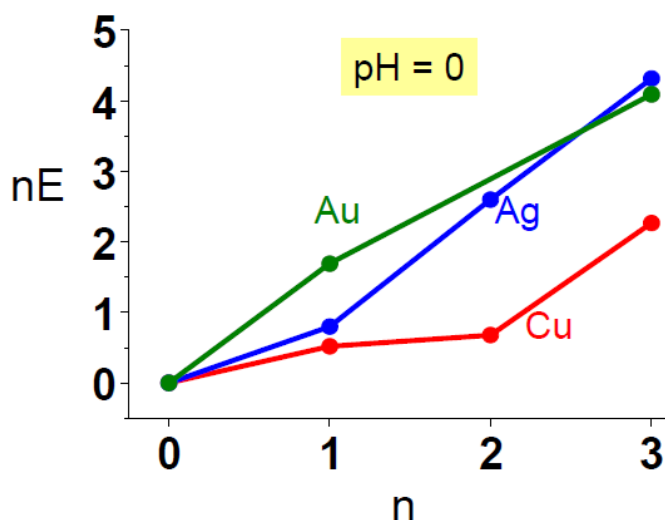


Рис. 1 Диаграмма Фроста для элементов 11 группы

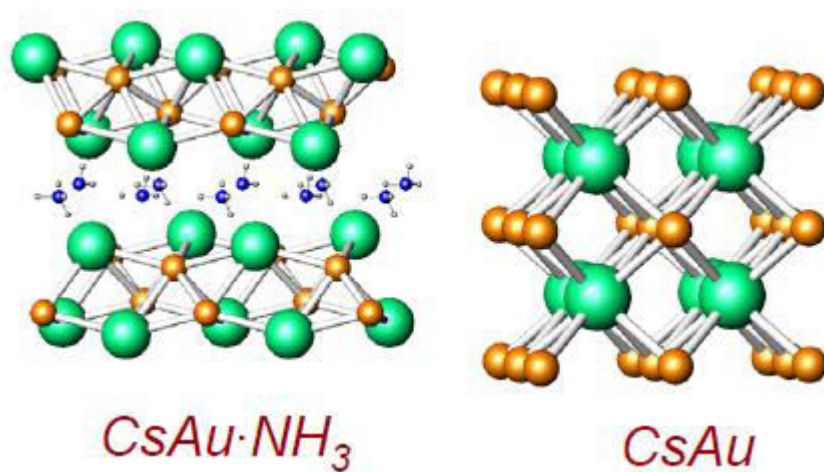


Рис. 2 Структура сольвата и чистого аурита цезия

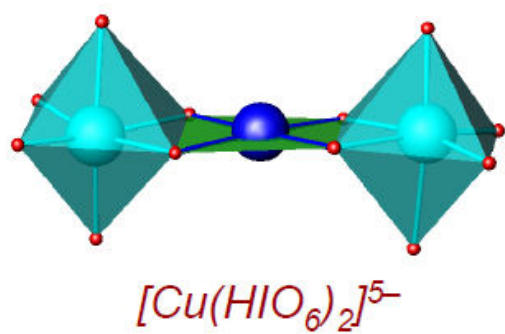


Рис. 3 Структура дипериодатного комплекса меди (+3)

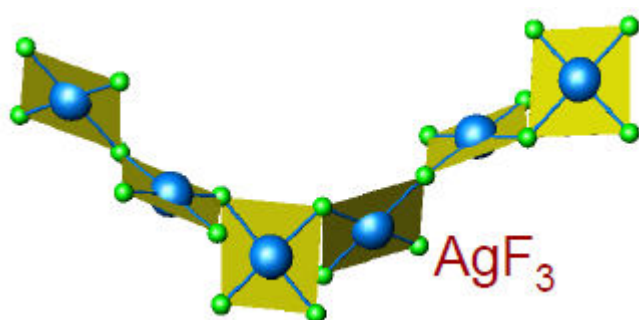


Рис. 4 структура трифторида серебра

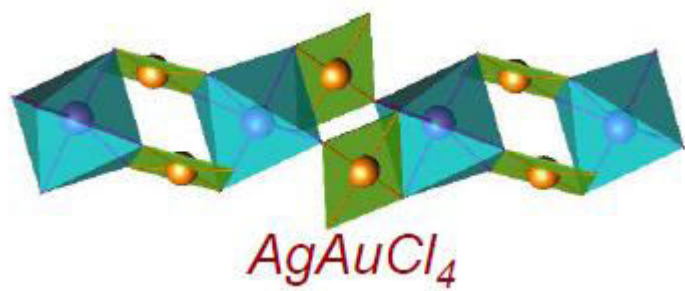


Рис. 5 Строение тетрахлораурата серебра

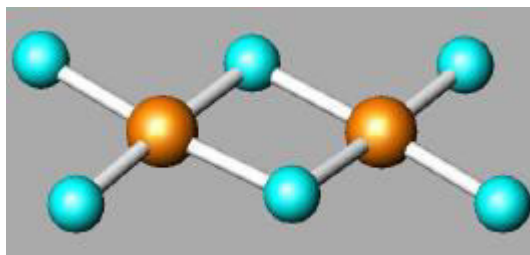


Рис. 6 Строение трихлорида золота

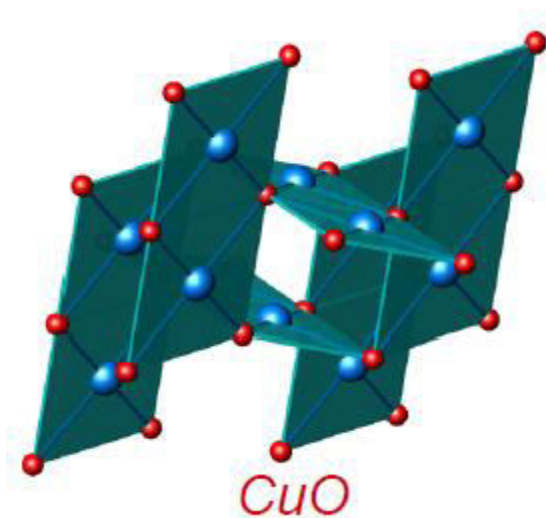


Рис. 7 Строение оксида меди (II)

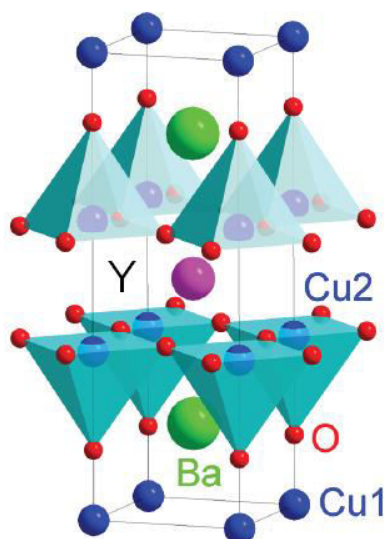


Рис. 8 Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

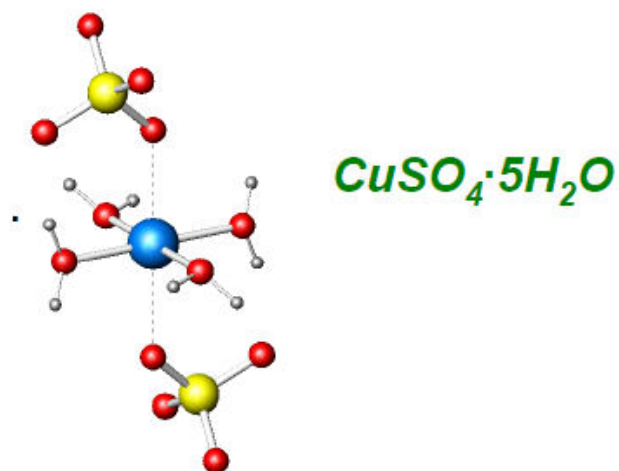
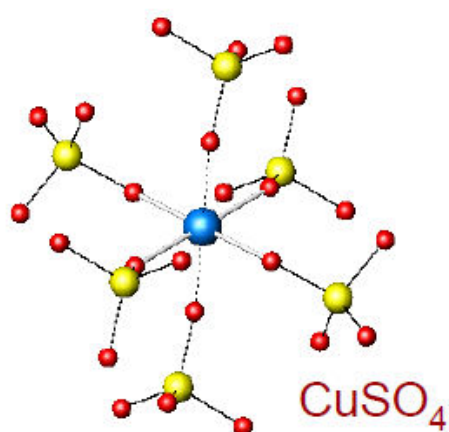


Рис. 9 Структура сульфата меди (II) и его кристаллогидрата

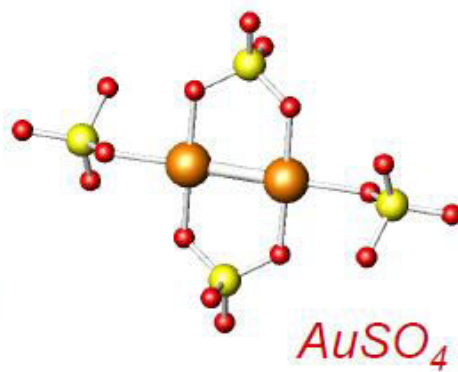
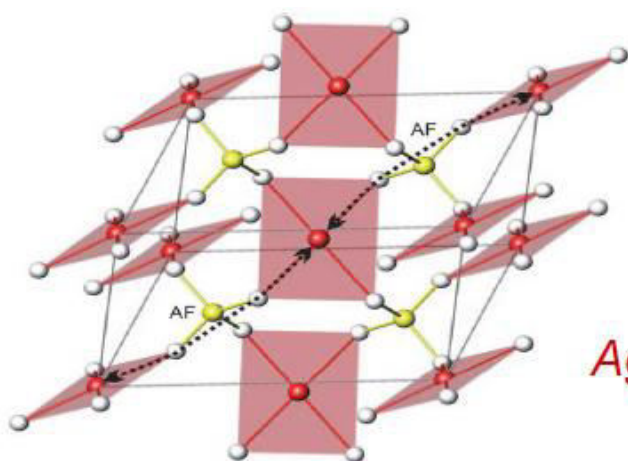


Рис. 10 Структура сульфата золота(II)

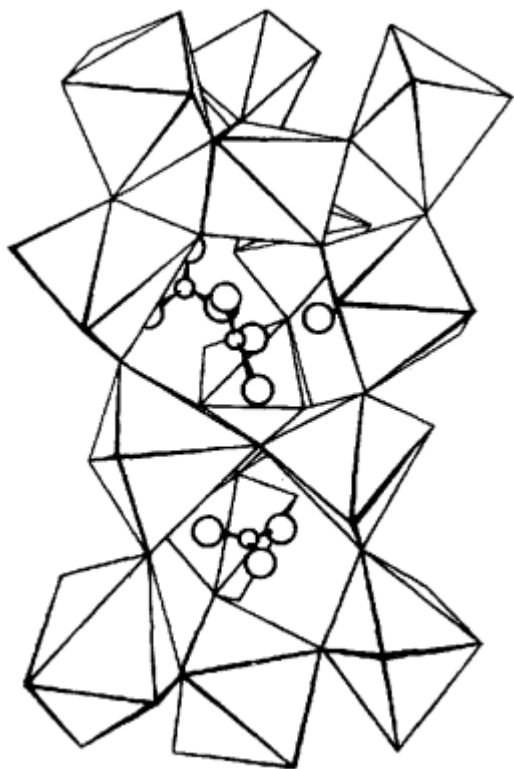


Рис. 11 Структура нитрата сульфидотрисеребра

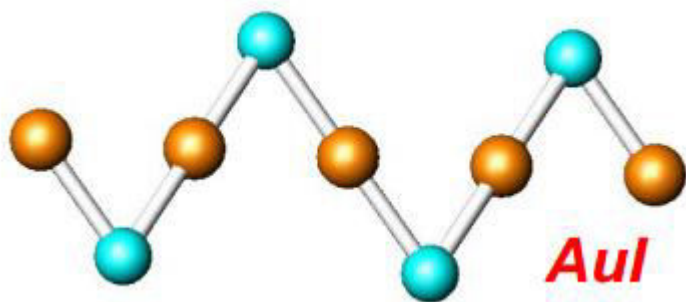


Рис. 12 Структура иодида золота (I)

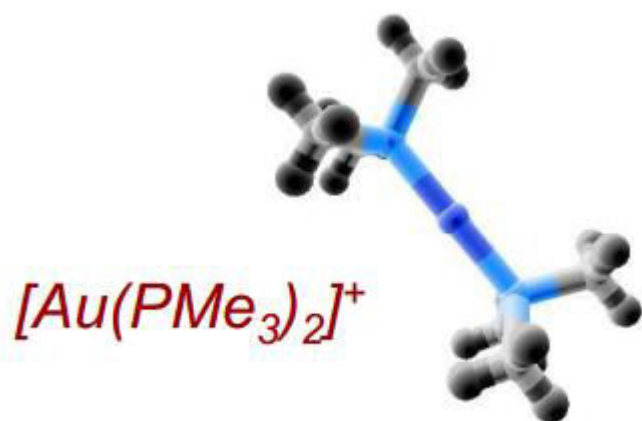


Рис. 13 Строение $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_2]^+$

Глава 7. Элементы 12-ой группы

1 Общая характеристика

Таблица 1. Свойства элементов 12-й группы и простых веществ, ими образованных

	Zn	Cd	Hg
Атомный номер			
Электронная конфигурация	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Атомный радиус, пм	133	154	157
Первая энергия ионизации, эВ	9.39	8.99	10.44
Вторая энергия ионизации, эВ	17.96	16.91	18.76
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1.66	1.46	1.44
Степени окисления	2	(1), 2	1, 2, (4)
Температура плавления, °С	419	321	-39
Температура кипения, °С	906	770	357
Плотность, г/см³	7.13	8.65	13.55
E⁰ (M²⁺ / M⁰), В	-0.76	-0.40	+0.84

Электронная конфигурация элементов 12-ой группы в основном состоянии (n-1)d¹⁰ns² соответствует полностью заполненному d-подуровню. Электроны d-оболочки фактически становятся внутренними, напрямую не участвуя в химических реакциях. Степени окисления выше +2 для данных элементов уже недостижимы. Наиболее устойчивой для них оказывается

степень окисления +2 с электронной конфигурацией $(n-1)d^{10}$. В то же время наличие заполненного d-подуровня приводит к усилению доли ковалентности связи, возрастающей при движении вниз по группе. Особенно это характерно для ртути: не только ее галогениды, но и комплексы – типичные ковалентные соединения, слабые электролиты.

Первые энергии ионизации элементов 12-й группы заметно выше, чем у предшествующих им d-металлов. Это свидетельствует о высоком экранирующем действии до предела сжатой заполненной d-оболочки, степень которого возрастает при движении вниз по группе, достигая своего апогея на ртути. Наибольшему экранированию подвержена $6s^2$ орбиталь ртути, находящуюся на ней электронную пару поэтому называют инертной. Она служит причиной аномально низкой температуры плавления металла, но и его невысокой химической активности. Для ртути, в отличие от остальных металлов группы, типично образование линейных кластеров (Hg_2^{2+} , Hg_3^{2+} и Hg_4^{2+}), в которых ковалентные связи Hg-Hg, формируются при участии sp-гибридных орбиталей атомов ртути. Все это существенно отличает ртуть от первых двух элементов группы. Кадмий по свойствам стоит гораздо ближе к цинку. Оба металла имеют высокую химическую активность, в соединениях проявляют степень окисления +2.

Для цинка и кадмия в водных растворах характерны координационные числа четыре и шесть, причем у кадмия, имеющего больший ионный радиус, октаэдрические комплексы преобладают. В то же время, ртуть, несмотря на еще больший ионный радиус, обычно предпочитает тетраэдрическое окружение. Нередки соединения и с более низкими координационными числами – 2 и 3.

Таким образом, элементы 12 группы, формально относимые к числу d-металлов, занимают промежуточное положение между переходными металлами и следующими за ними p-элементами.

Катионы ртути являются типичными «мягкими» кислотами и в этом смысле близки соседним по периоду элементам – платине, золоту и таллию.

Подобно им, ртуть халькофильна, образует устойчивые сульфиды и сульфидные комплексы, а также устойчивые металл-органические соединения. Важнейший минерал ртути – киноварь HgS . Благодаря низкой химической активности ртуть встречается в природе и в самородном виде. Кадмий и цинк тяготеют не только к сере, но и к кислороду, в природе они находятся в виде сульфидов (ZnS сфалерит, CdS гринокит) оксидов и солей кислородсодержащих кислот – силикатов, карбонатов (ZnCO_3 смитсонит, CdCO_3 отавит). Первый из элементов группы – цинк – по распространенности близок к меди. Кадмий – типичный редкий элемент, часто сопутствующий цинку, его минералы не имеют промышленного значения. Ртуть, напротив, несмотря на свою принадлежность к редким элементам, образует минералы, легко поддающиеся обогащению.

2. Простые вещества

2.1. Физические свойства

Цинк и кадмий – мягкие легкоплавкие серебристо-белые металлы с голубоватым и синеватым оттенком. Они имеют искаженную гексагональную структуру структурного типа магния. Кадмий мягче цинка и легче возгоняется.

Ртуть представляет собой тяжелую летучую диамагнитную жидкость с металлическим цветом и блеском, обладающую высоким электрическим сопротивлением. При $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ртуть кристаллизуется, образуя ромбоэдрические кристаллы особой структуры, которую можно представить как результат сжатия кубической плотнейшей упаковки вдоль объемной диагонали. Каждый атом ртути окружен 12 другими, шесть из которых находятся на более близком расстоянии, чем остальные. При низкой температуре и высоком давлении устойчива тетрагональная β -модификация ртути с объемноцентрированной решеткой.

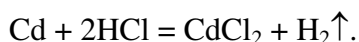
Со многими металлами ртуть образует жидкие и твердые сплавы – амальгамы.

2.3. Химические свойства

Как и в предшествующих группах d-металлов химическая активность простых веществ убывает с ростом заряда ядра. Цинк при хранении на воздухе тускнеет, покрываясь тонким слоем оксида ZnO. Кадмий и ртуть на воздухе устойчивы и не утрачивают металлического блеска. В реакцию с кислородом с образованием оксидов MO они вступают лишь при 350 °С.

При повышенной температуре цинк и кадмий реагируют также с галогенами, серой, фосфором. Ртуть вступает в реакцию с галогенами и серой уже при комнатной температуре, образуя галогениды HgX_2 и сульфид HgS , однако с фосфором не взаимодействует.

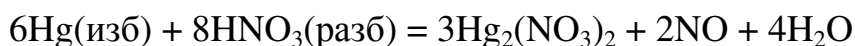
Цинк и кадмий взаимодействуют с кислотами-неокислителями, а цинк – и с перегретым водяным паром:



Все металлы 12 группы переходят в раствор под действием кислот-окислителей:

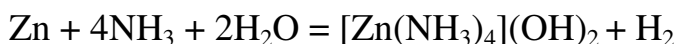
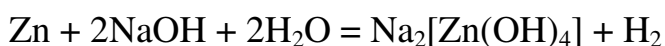


С разбавленной азотной кислотой ртуть, в отличие от цинка и кадмия, может образовывать соли ртути(+1). Для этого ртуть берут в избытке по отношению к кислоте:



Ртуть располагается в ряду напряжений правее водорода, и не восстанавливает ионы H^+ .

В отличие от остальных металлов группы цинк растворяется в водных растворах щелочей и в концентрированном аммиаке с образованием гидроксикомплексов:

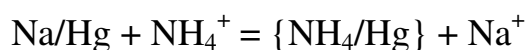


В результате этих реакций создается восстановительная среда за счет выделения водорода. На этом основано восстановление анионов – нитрата, нитрита, сульфита:



Образование амальгам – сложный физико-химический процесс, в котором растворение одного металла в другом часто дополняется образованием интерметаллидов. Расстояние между атомами ртути в амальгаме заметно возрастает по сравнению с чистым металлом. Некоторые металлы, такие как свинец, висмут, цинк, не образуют с ртутью химических соединений, поэтому ртуть может быть использована для выращивания кристаллов этих металлов. В отличие от них, амальгама натрия в зависимости от своего состава может содержать фазы Na_5Hg_8 , Na_3Hg , NaHg , Na_3Hg_2 , NaHg_2 , $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ и др. В зависимости от концентрации и температуры амальгамы могут быть жидкими и твердыми. Так, амальгама натрия при комнатной температуре становится твердой, если содержит более 2% натрия. В воде амальгама натрия медленно разлагается, выделяя водород. Ее используют в лабораторной практике в качестве восстановителя.

В насыщенном растворе хлорида аммония амальгама натрия превращается в темно-серую пористую массу, называемую амальгамой аммония. При взаимодействии ионов аммония с поверхностью амальгамы натрия в результате переноса заряда ионы Na^+ переходят в раствор, а в состав амальгамы входят частицы NH_4 , которые диффундируют внутрь:



В течение нескольких минут амальгама аммония разлагается и всплывает, выталкиваемая выделяющимися вверх газами:



Ее разложение описывается как реакция первого порядка с константой скорости $0,6 \text{ c}^{-1}$. Стандартный электродный потенциал пары $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_4(\text{Hg})$ составляет $-1,72 \text{ В}$ (А. Baranski, W. Lu, Voltammetric study

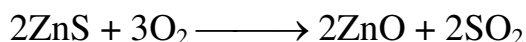
of ammonium amalgam // Journ. of Electroanalyt. Chem. 1993, V.355, pp. 205-217).

Растворением амальгамы магния в жидком аммиаке получены кристаллы интеркалята $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Hg}_{22}$, в структуре которого октаэдр $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]$ находятся полостях каркаса, образованного атомами ртути (рис. 1).

2.3. Получение

Основным промышленным источником получения цинка служат сульфидные полиметаллические руды, содержащие от 1 до 3% цинка в виде сульфида. Обогащенный концентрат подвергают обжигу в печах кипящего слоя:

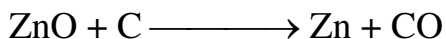
700 °C



При гидрометаллургическом способе переработки образующийся огарок переводят в раствор действием серной кислоты, из которого осаждают примеси менее активных металлов добавлением цинковой пыли. Выделяющийся при этом осадок («медно-кадмиевый кек») используют в качестве сырья при производстве кадмия. Цинк выделяют из раствора при помощи электролиза.

Пирометаллургия цинка основана на восстановлении огарка углем при температуре выше температуры кипения металла:

1000 °C

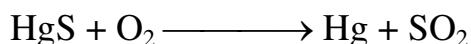


Кадмий, содержащийся в исходной руде, переходит в пар при более низкой температуре, а медь остается в печи.

Цинк высокой чистоты получают дополнительной перегонкой в вакууме или зонной плавкой в атмосфере аргона.

Ртуть получают окислительным обжигом киновари в шахтных печах:

600 °C



2.4. Применение

Более 45% производимого цинка используется для оцинковки железа с целью защиты его от коррозии. Еще 20% идет на производство латуней. Цинк используют в гальванических элементах и аккумуляторах, в качестве восстановителя – в металлургии золота, серебра, индия, кадмия. Оксид цинка применяют в качестве белого пигмента, а также в качестве наполнителя пластмасс, в медицине, в катализе.

Кадмий и особенно ртуть находят ограниченное применение ввиду их токсичности. Кадмирование стальных изделий, то есть покрытие их слоем кадмия, обеспечивает большую устойчивость в морской воде. Сульфиды и селениды кадмия используют как красные и желтые пигменты. Еще одна область применения кадмия связана с созданием легкоплавких сплавов.

В промышленности ртуть используют при электролизе водных растворов хлорида натрия, а также в амальгамной металлургии – при извлечении галлия, индия, таллия, кадмия.

3. Соединения в степени окисления +2

Данная степень окисления наиболее важна в химии всех металлов 12-й группы. Она соответствует $(n-1)d^{10}$ конфигурации. При переходе от цинка к кадмию в связи с ростом ионного радиуса усиливается основной характер гидроксида, уменьшается степень гидролиза солей, растет координационное число. Ртуть стоит в этом ряду несколько особняком, нарушая монотонность в изменении свойств.

Оксиды цинка и кадмия представляют тугоплавкие порошки белого и коричневого цвета, со структурным типом вюрцита и галита, соответственно. Они образуются при прокаливании металлов на воздухе, а также при термическом разложении их солей. Красный оксид ртути построен из плоских зигзагообразных цепей. Он термически неустойчив и при нагревании выше 400 °C разлагается на ртуть и кислород.

Оксиды элементов 12-й группы практически нерастворимы в воде. Белые осадки гидроксидов цинка и кадмия $M(OH)_2$ образуются при действии

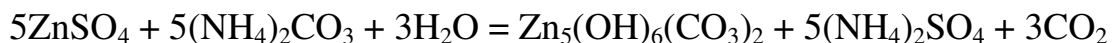
щелочей на соли этих металлов. Гидроксид ртути(+2) известен только в сильно разбавленных растворах и не может быть получен вследствие дегидратации: из растворов солей ртути в щелочной среде осаждается мелкодисперсная форма оксида HgO желтого цвета. Основность гидроксидов меняется в 12 группе неравномерно: значения pK_b для $\text{M}(\text{OH})_2$ составляют 5,1 (Zn), 3,0 (Cd) и 8,1 (Hg). Таким образом, наибольшей основностью обладает гидроксид кадмия, а наименьшей – ртути. Соли ртути(+2) в растворах гидролизуются наиболее сильно. В то же время ртуть в отличие от других элементов группы не образует гидроксо-анионов, то есть ее оксид в водном растворе не проявляет амфотерности: он нерастворим в щелочах. Образование гидроксокомплекса сопровождается перераспределением электронной плотности вследствие увеличения координационного числа центрального атома. У ртути этот процесс затруднен в связи с экранирующим действием 5d-оболочки, что и приводит к неустойчивости гидроксимеркуратов. Напротив, гидроксид цинка в щелочной среде легко переходит в раствор в виде гидроксоцинкатов $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Оксид кадмия образует гидроксокомплексы $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$ лишь в очень крепких щелочных растворах. Цинкаты и кадматы, получаемые сплавлением оксидов или карбонатов (например, Na_2MO_2 , $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_3$) содержат тетраэдры $[\text{MO}_4]$, объединенные в цепи и сетки. При растворении в воде кадматы гидролизуются до гидроксида, а цинкаты переходят в раствор в виде гидроксокомплексов. Более устойчивы меркураты, например, BaHgO_2 , получаемые твердофазно.

В водных растворах солей цинка и кадмия в кислой среде преобладают гексааква-ионы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Эти растворы бесцветны. Отсутствие окраски связано с полностью заполненным d-подуровнем и невозможностью d-d переходов.

Яркая окраска сульфида кадмия объясняется переносом заряда.

Безводные карбонаты, сульфаты, нитраты термически разлагаются до оксидов.

При действии на растворы солей цинка и кадмия карбонатом натрия выпадают белые осадки основных солей переменного состава, которые со временем кристаллизуются. При замене карбоната натрия на карбонат аммония образуются кристаллические осадки гидроксикарбонатов:



В избытке реагента они растворяются, переходя в аммиачные комплексы. При кипячении они разрушаются, давая осадки карбонатов: среднего в случае кадмия и основного у цинка. Средний карбонат цинка осаждают раствором гидрокарбоната калия, который предварительно насыщают углекислым газом.

Ацетаты цинка и кадмия $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают действием уксусной кислоты на карбонаты. Оба вещества хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне. При нагревании они разлагаются, превращаясь в оксоацетаты $\text{M}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, построенные аналогично оксоацетатату бериллия,



но в отличие от него легко гидролизующиеся водой.

Легкость гидролиза обусловлена возможностью цинка и кадмия повышать координационное число до шести.

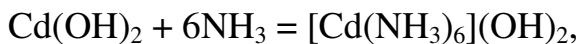
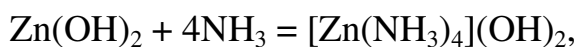
Оксоацетат цинка летуч и может быть очищен сублимацией, а оксоацетат кадмия при прокаливании разлагается до оксида.

Тетраэдрические фрагменты $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ входят в структуру каркасных металлоорганических полимеров. Самый известный из них, MOF-5, представляет собой оксотерефталат цинка (Рис. 2). Его структуру можно представить как каркас из атомов цинка, окруженных карбоксилатными группировками, соединенными друг с другом при помощи пара-фениленовых радикалов. Благодаря наличию упорядоченных пустот в кристаллической решетке, MOF-5 способен обратимо поглощать водород. При атмосферном давлении и 77К это вещество способно удерживать до 1,32 % (масс)

водорода. При понижении давления и с ростом температуры растворимость водорода в каркасных полимерах заметно падает.

Подобно другим d-элементам цинк и кадмий образуют устойчивые комплексы. Благодаря меньшему атомному радиусу и большей ковалентности комплексы цинка в целом более устойчивы, чем аналогичные соединения кадмия. Все они обладают высокой лабильностью, подобно комплексам p-металлов.

Осадики гидроксидов цинка и кадмия легко переходят в раствор при действии цианида калия или аммиака:



Однако кадмиевый аммиачный комплекс в отличие от цинкового легко разрушается при кипячении раствора или при разбавлении его водой.

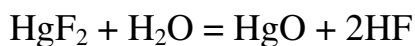
При высоких концентрациях галогенид-ионов в растворах галогенидов цинка и кадмия преобладают анионные комплексы, например, $[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Zn}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{CdCl}_6]^{4-}$, $[\text{CdBr}_4]^{2-}$. Их образование уменьшает электродный потенциал пары $E(\text{M}^{2+})/\text{M}^0$, тем самым способствуя более энергичному взаимодействию металла с кислотой.

Белый сульфид цинка ZnS существует в виде двух полиморфных модификаций: сфалерита и вюрцита. Они представляют собой двухслойные ПШУ сульфид-ионов с тетраэдрическими пустотами, заполненными катионами цинка. Сфалерит имеет кубическую решетку, а вюрцит представляет собой его гексагональный аналог. Оба вещества легко переходят в раствор при подкислении, а также в присутствии щелочей. Сульфиду кадмия CdS также свойственен полиморфизм, но в отличие от сульфида цинка его решетка оказывается более устойчивой. Он переходит в раствор лишь под действием концентрированной соляной кислоты или кислот-окислителей.

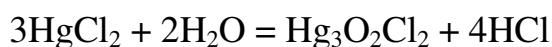
Соли ртути(II), подобно соединениям цинка и кадмия, бесцветны, но в отличие от них в водных растворах сильно гидролизуются. С целью

подавления гидролиза и избежания образования осадков основных солей растворы предварительно подкисляют. При нагревании все соли кислородных кислот разлагаются до оксида, а выше 400 °С – и до металла.

В сильно кислой среде преобладают ионы $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, при подщелачивании усиливается гидролиз, завершающийся образованием желтого осадка оксида HgO . Средние соли слабых кислот – угольной, кремниевой и сернистой – мало устойчивы или вообще неизвестны. Ртуть испытывает высокое сродство к галогенам начиная с хлора, а также к сере, фосфору, углероду. Среди галогенидов наименее устойчивым оказывается фторид, который необратимо разлагается водой:



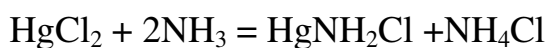
Хлорид ртути(+2) HgCl_2 называют сулемой. Это вещество состоит из линейных молекул, которые в водном растворе лишь в незначительной степени диссоциируют. Аналогично построен бромид. Гидролиз этих солей протекает при кипячении и приводит к белым осадкам оксогалогенидов:



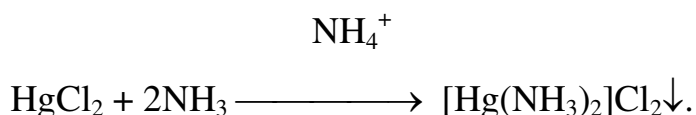
Иодид ртути(+2) выпадает в виде красного осадка в присутствии иодид-ионов. В избытке реагента переходит в раствор в виде желтого тетраиодомеркурата $[\text{HgI}_4]^{2-}$, ионы которого имеют тетраэдрическую геометрию.

При пропускании ацетилена через щелочной раствор тетраиодомеркурата образуется белый взрывчатый осадок ацетиленида $3\text{HgC}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Факт его образования свидетельствует о легкости депротонирования «мягкого» углерод-донорного лиганда. Это является следствием активации связи С-Н под влиянием заполненных 5d-орбиталей ртути. Аналогичные процессы приводят и к легкости депротонирования координированного аммиака.

При добавлении к раствору сулемы водного аммиака в осадок выпадает белый хлорид амидортути(+2) – неплавкий белый преципитат:



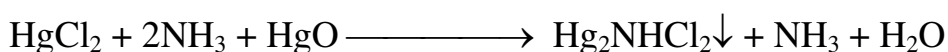
Его образование можно рассматривать как следствие аммонолиза – процесса, аналогичного гидролизу. Для его подавления требуется подкисление – введение ионов аммония. Так, при проведении реакции между раствором сулемы и аммиаком в насыщенном растворе хлорида аммония образуется белый осадок аммиаката – плавкий белый преципитат:



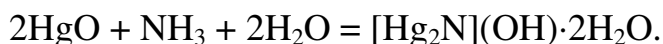
«Неплавкий» преципитат при нагревании разлагается еще до начала плавления:



Под действием солей аммония он превращается в «плавкий». В присутствии основания, в роли которого выступает оксид ртути(II) аммонолиз протекает глубже и приводит к имидному производному:



Конечным его продуктом является основание Миллона, желтые кристаллы которого образуются при растворении оксида ртути в водном растворе аммиака:



Водящая в его состав ОН-группа может быть замещена на различные анионы. Соли основания Миллона получают, замещая ОН-группу на анион кислотного остатка. Образование бурого осадка иодида основания Миллона при взаимодействии раствора тетраиодомеркурата(II) калия (реактива Несслера) с аммиаком служит качественной реакцией на аммиак и ионы аммония.

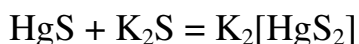


«Плавкий белый преципитат» состоит из линейных катионов $[\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3]^{2+}$ и хлорид-ионов, в то время как амидный комплекс HgNH_2Cl построен из анионов Cl^- и положительно заряженных зигзагообразных цепей $\dots\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{Hg}\dots$, параллельных друг другу. Строение имидного комплекса точно неизвестно, но аналогичный бромид $\text{Hg}_2\text{NHBBr}_2$ состоит из слоев

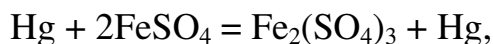
$[\text{Hg}_3(\text{NH})_2]_n^{2n+}$, слоев $[\text{HgBr}_3]^-$ и анионов Br^- . Основание Миллона и его соли построены из тетраэдров $[\text{NHg}_4]$, объединенных общими вершинами в единый трехмерный каркас, в пустотах которого расположены анионы. Таким образом последовательное депротонирование координированного аммиака приводит к усложнению кристаллической структуры – от островной к цепочечной, слоистой и, наконец, каркасной (рис. 3).

Катион ртути(II) – хорошим электрофил, легко образующий σ - и π -связи с атомами углерода. Известно большое число ртуть-органических соединений, содержащих линейные фрагменты C-Hg-C или C-Hg-X , где X – атом галогена. Примером служит диэтилртуть $\text{Hg}(\text{Et})_2$ – тяжелая ядовитая ждкость, устойчивая на воздухе и в воде. При действии концентрированной соляной кислоты она превращается в EtHgCl .

Сульфид ртути HgS образует две полиморфные модификации. При осаждении сероводородом из растворов образуется черный порошок со структурой сфалерита. Киноварь получают сплавлением ртути с серой в присутствии хлорида аммония. Она построена из спиралевидных зигзагообразных цепей $\dots\text{-Hg-S-Hg-S-}\dots$. Оба вещества имеют низкое произведение растворимости и переходят в раствор только под действием царской водки или крепких растворов сульфидов:



Соединения ртути(II) проявляют окислительные свойства и под действием восстановителей превращаются в соли ртути(I) или металлическую ртуть:



Степень окисления +1.

Устойчивость степени окисления +1 возрастает вниз по группе. Для цинка и кадмия степень окисления +1 нехарактерна, хотя такие соединения

известны. При взаимодействии кадмия с расплавленным металлом в присутствии безводного хлорида алюминия образуется комплексная соль, содержащая ион Cd_2^{2+} :

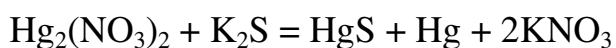
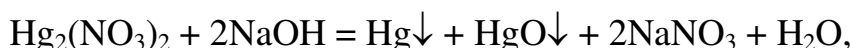


В водном растворе вещество неустойчиво и диспропорционирует.

Соединения ртути(+1) также содержат диядерные катионы Hg_2^{2+} с одинарной связью металл-металл. Ее образование обусловлено высокой устойчивостью $6s^2$ электронной пары и стремлением атома ртути при окислении сохранить эту пару хотя бы в виде ковалентной связи, одновременно принадлежащей обоим атомам (рис. 4).

Расстояние между атомами ртути в кластере оказывается даже меньше, чем в металле.

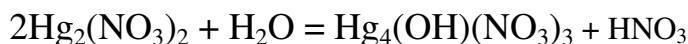
Кластерный катион не содержит неспаренных электронов, поэтому все соединения в состав которых он входит, диамагнитные, несмотря на электронную конфигурацию $\text{Hg}^{+1} 5d^{10}6s^1$. Ион диртути(I) при стандартных условиях устойчив к диспропорционированию, однако в присутствии анионов, связывающих ионных Hg^{2+} в комплексы или малорастворимые соединения, равновесие диспропорционирования смещается вправо. Это происходит под действием на соли ртути(I) ионов OH^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , F^- , I^- , молекул аммиака, аминов, например:



Таким образом, соли ртути(I) устойчивы лишь с анионами кислород-содержащих кислот, а также с хлоридом и бромидом.

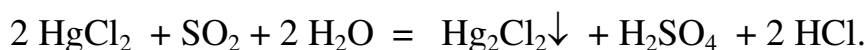
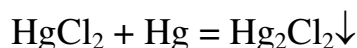
Из солей ртути(+1) наиболее известны нитрат и хлорид. Нитрат ртути(+1) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы со слабым запахом азотной кислоты, выделяющейся из-за гидролиза. Они содержат в своем составе линейные ионы $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-$

$\text{OH}_2]^{2+}$, которые при растворении в воде мгновенно превращаются в желтый осадок гидроксосоли:



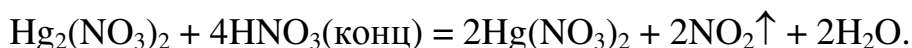
Во избежание гидролиза соль растворяют в разбавленной азотной кислоте.

Хлорид ртути(+1), или каломель Hg_2Cl_2 – белый кристаллический порошок без вкуса и запаха, нерастворимый в воде и спирте. Подобно другим галогенидам Hg_2X_2 каломель состоит из линейных диядерных молекул со связью Hg-Hg . Атомы галогена соседних молекул дополняют координационную сферу ртути до сильно искаженного октаэдра. Каломель получают восстановлением сулемы ртутью или сернистым газом:



Ртуть(+1) образует комплексы лишь с азот-донорными лигандами низкой основности, такими как дипиридил, пиридин. Аммиак, амины, иодид- и фторид-ионы вызывают диспропорционирование.

Соединения ртути(I) могут быть окислены до ртути(+2):



Раствор нитрата ртути(I) медленно окисляется даже кислородом воздуха, поэтому во избежание окисления его хранят над слоем ртути.

Восстановители, такие как хлорид олова(II), или более активные, чем ртуть, металлы, например, медь выделяют из солей Hg_2^{2+} свободную ртуть.

При растворении ртути в сильноокислых неводных растворителях в присутствии ряда анионов образуются линейные катионы Hg_n^{2+} из связанных между собой атомов ртути, находящихся в дробных степенях окисления. По мере увеличения n свойства таких веществ приближаются к металлическим, причем по мере увеличения заряда на атоме ртути наблюдается увеличение расстояния Hg-Hg . Так, при взаимодействии с раствором высшего фторида мышьяка в жидком сернистом газе ртуть превращается в золотистую кристаллическую массу из кристаллов $\text{Hg}_{2.86}\text{AsF}_6$. В этом соединении

содержатся бесконечные цепочки из атомов ртути, представляющие собой гигантские поликатионы, расположенные между октаэдрами гексафтороарсената. В серебристых кристаллах Hg_3NbF_6 атомы ртути объединены в гексагональные слои (рис. 5).

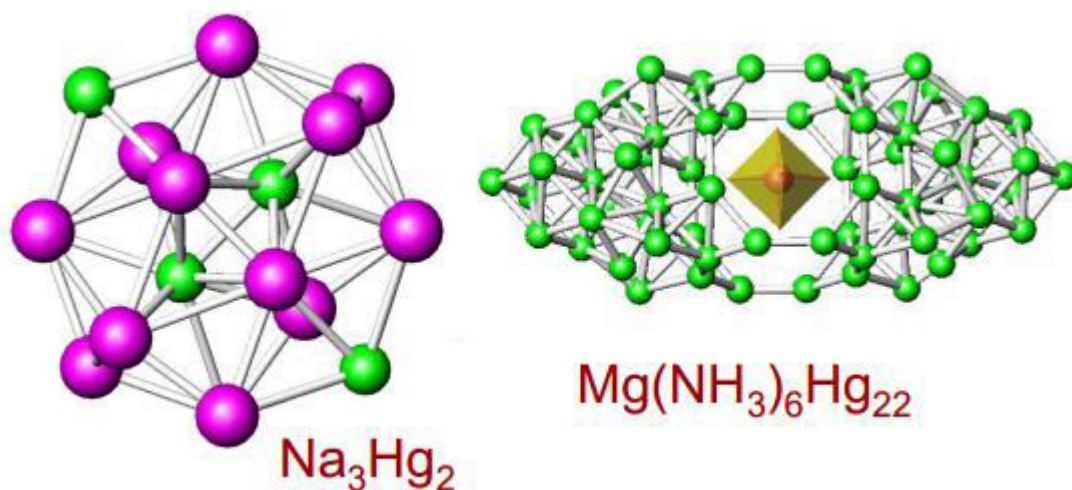


Рис. 1 Структура амальгамы натрия и амальгамы гексамминмагния

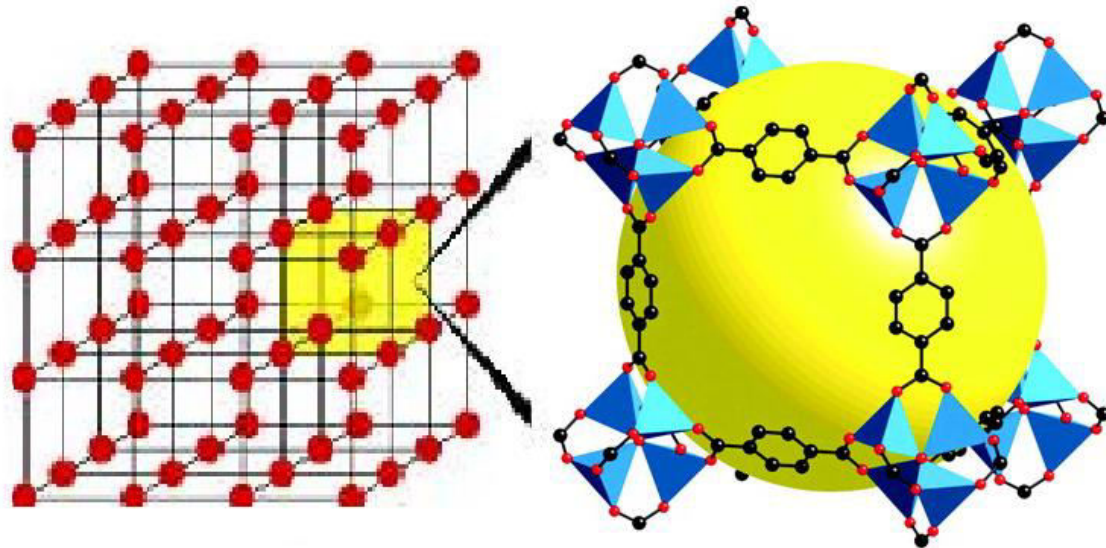


Рис. 2. Структура каркасного координационного полимера на основе оксоацетата цинка

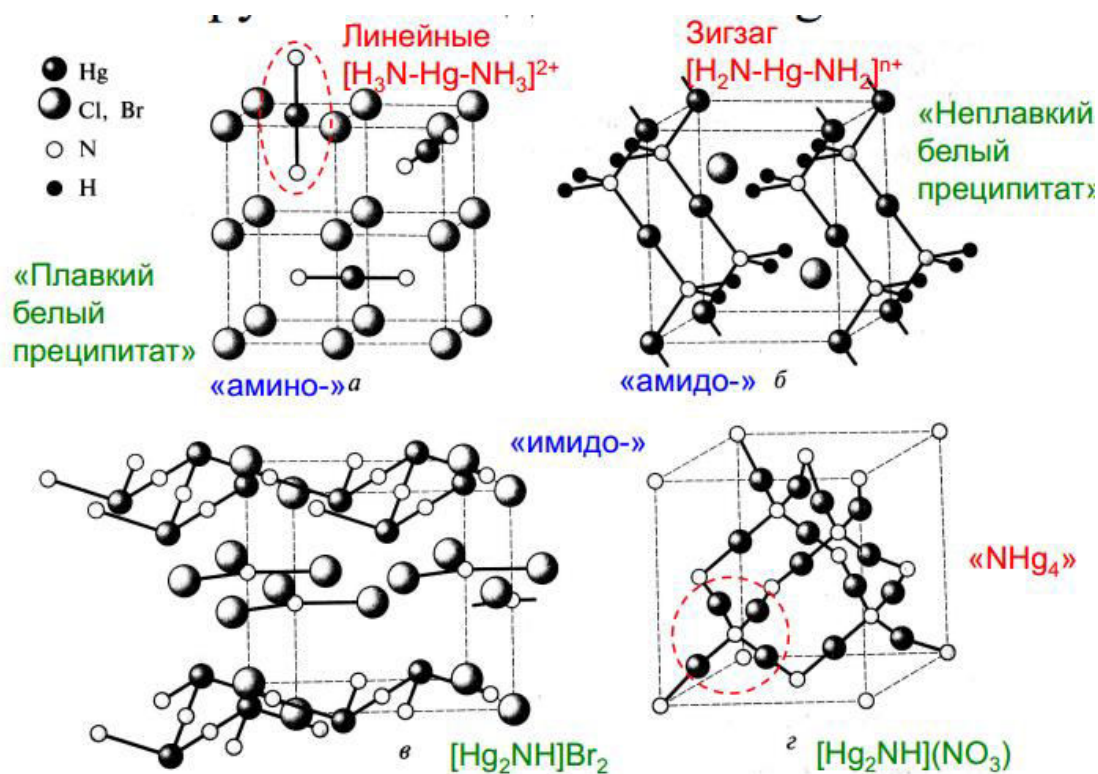


Рис. 3. Аммино и амидные производные ртути

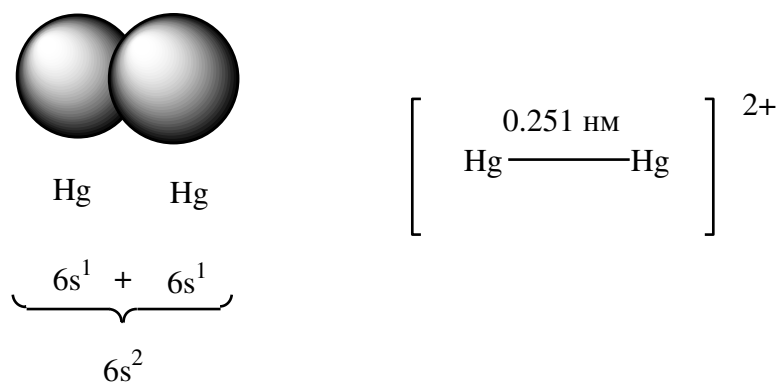


Рис. 4 Образование кластера Hg_2^{2+}

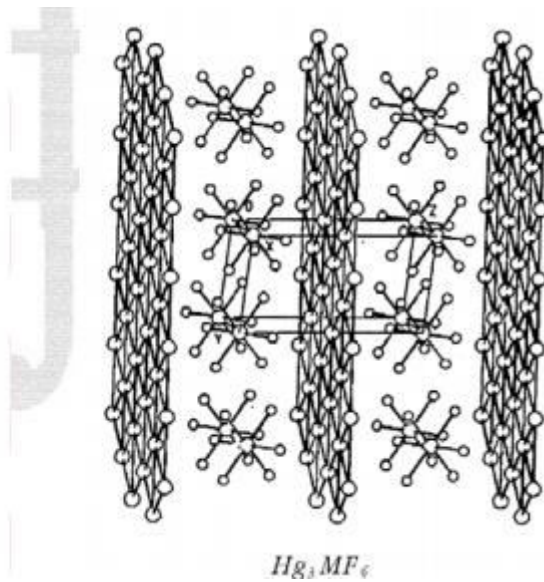
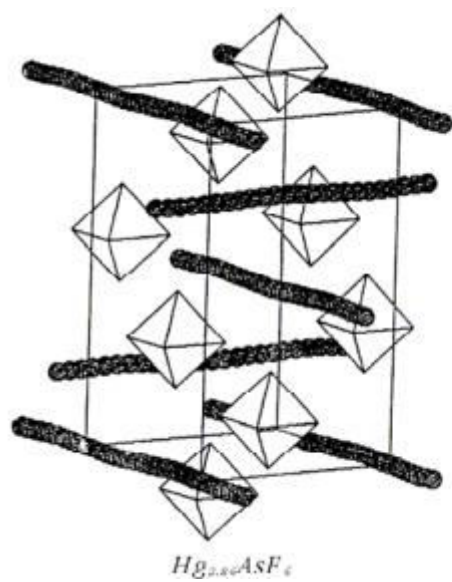


Рис. 5. Кластерные соединения ртути

Глава 8. Редкоземельные элементы

В третью группу Периодической системы помимо скандия, иттрия, лантана и актиния входят два семейства f-элементов – лантаноиды (4f-элементы) и актиноиды (5f-элементы). Элемент лантан генетически связан с семейством 4f-элементов, следующих за ним и называемых лантаноидами. Тяготеет к лантонидам и иттрий – это объясняется тем, что его ионный радиус совпадает с радиусами f-элементов второй половины 4f-ряда. Таким образом, скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов сходны по свойствам, в природе встречаются вместе в одних и тех же минералах, а разделение их представляет собой серьезную проблему. Все эти 17 элементов принято называть *редкоземельными* (РЗЭ). Это название утверждено ИЮПАК.

1. Общая характеристика 3 группы

Скандий, иттрий и лантан относят к d-элементам: у них начинается заполнение d-подуровня. Являясь полными электронными аналогами с электронной конфигурацией $(n-1)d^1ns^2$, d-элементы третьей группы имеют много общего в химических свойствах. Наиболее устойчива для них высшая степень окисления +3, соответствующая электронной конфигурации ближайшего инертного газа с восьмиэлектронной оболочкой. Это объясняет монотонное увеличение атомных и ионных радиусов, постепенное уменьшение величины третьего потенциала ионизации, а также последовательное изменение кислотно-основных свойств в ряду Al-Sc-Y-La, включающим алюминий – p-элемент 13-й группы. Химия алюминия и скандия в степени окисления +3 имеют много общего. В то же время, низшие галогениды элементы 3 группы представляют собой кластеры, подобные соединениям d-элементов начала ряда. В этом смысле скандий и его аналоги проявляют себя как типичные d-металлы. Наличие вакантного d-подуровня значительно облегчает образование комплексных соединений по сравнению с

алюминием. Устойчивость комплексных соединений постепенно уменьшается вниз по группе.

Жесткая электронная оболочка ионов M^{3+} обуславливает высокую долю ионности связи, которая последовательно возрастает вниз по группе. Наиболее ионная связь реализуется в оксидах M_2O_3 и фторидах MX_3 . Они представляют собой твердые тугоплавкие вещества, нерастворимые в воде.

Большой радиус атома обуславливает высокие координационные числа. В соединениях скандия преобладает координационное число 6, типичное для металлов 3d-ряда. Следующие за ним элементы группы имеют более высокие координационные числа – 7, 8, 9. Примером служит оксалатный комплекс $((CH_3)_2NH)[Y(C_2O_4)_2(H_2O)]$, полученный гидротермальным синтезом. Он представляет собой координационный полимер, образованный тетрадентатными оксалатными группами, связывающими атомы иттрия в каркас. Координационное число иттрия в этом соединении равно 9, а координационный полиэдр - трехшапочная тригональная призма.

Скандий – типичный рассеянный элемент. Несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре (его в 120 раз больше, чем ртути), он преимущественно встречается в силикатах и фосфатах, где сопутствует другим редкоземельным элементам, а также цирконию и гафнию. Силикат скандия $Sc_2Si_2O_7$ (минерал тортвейтит) в природе крайне редок.

Иттрий и лантан встречаются в природе вместе с лантанидами. Актиний радиоактивен. Это один из наименее распространенных в природе элементов. Он сопутствует урановым рудам.

2. Простые вещества и соединения элементов 3 группы

В чистом виде скандий представляет собой легкий серебристый металл с характерным желтым отливом, мягкий и легко поддающийся обработке. Иттрий, лантан и актиний – мягкие металлы светло-серого цвета, на воздухе постепенно покрывающийся оксидной пленкой. Особенно быстро окисляются

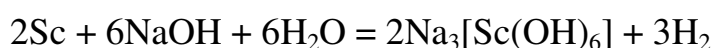
лантан и актиний – их, подобно щелочноземельным металлам, хранят в масле. Вследствие радиоактивности актиний светится в темноте характерным голубым цветом.

Таблица 1. Химические свойства элементов и простых веществ 3-й группы

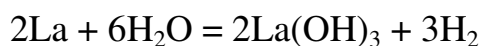
	Sc	Y	La	Ac
Атомный номер	21	39	57	89
Электронная конфигурация	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
Атомный радиус, пм	164	181	187	203
Первая энергия ионизации, эВ	6.54	6.38	5.58	5.17
Вторая энергия ионизации, эВ	12.80	12.24	11.06	12.13
Третья энергия ионизации, эВ	24.74	20.52	19.18	19.70
Электроотрицательность (Оллред-Рохов)	1.20	1.11	1.08	1.00
Степени окисления	3	3	3	3
Температура плавления. °С	1541	1528	920	1227
$E^0 (M^{3+} / M^0), В$	-2.03	-2.37	-2.38	-2.13

Каждый из металлов третьей группы имеет по несколько полиморфных модификаций. При стандартных условиях скандий, иттрий и лантан образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а актиний – кубическую.

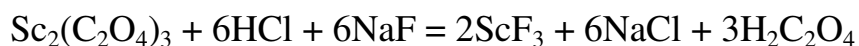
Металлы третьей группы, подобно алюминию, обладают высокой химической активностью, которая последовательно возрастает к актинию. Реакции с кислородом, галогенами, серой приводят к соединениям в степени окисления +3. Многие нитриды и фосфиды металлов 3 группы (ScN, LaP) имеют структуру галита. Скандий устойчив в воде и медленно переходит в раствор под действием кислот. Он медленно растворяется и в концентрированных щелочах с выделением водорода и образованием скандиатов:



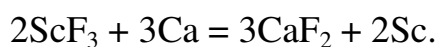
Иттрий легко окисляется кислородом воздуха в кипящей воде и быстро растворяется в кислотах, а другие металлы вытесняют водород из воды уже при комнатной температуре:



Скандий выделяют из отходов производств титана, циркония, вольфрама, олова, урана. После многоступенчатой переработки скандий осаждают из раствора оксалатом, который содержит примеси других металлов. Для дальнейшей очистки его вскрывают кислотой и вновь осаждают в виде фторида:



Металл получают металлотермически в инертной атмосфере:



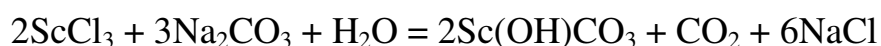
Мировое производство скандия составляет всего 50 кг в год, что объясняет и высокую цену на металл: он дороже золота. Скандий используют в качестве легирующей добавки в магниевых и алюминиевых сплавах. Содержащие его смешанные оксиды – гранаты – применяют в лазерной технике.

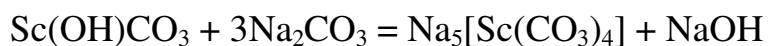
Оксид скандия(III) – белый тугоплавкий порошок, практически не растворимый в воде, но взаимодействующий с концентрированными растворами кислот и расплавами щелочей. Продуктами реакции с кислотами являются

соли, кристаллизующиеся из водных растворов в виде гидратов. Ион Sc^{3+} , подобно ионам алюминия и галлия, а также переходных металлов 3d-ряда, присутствует в водных растворах в форме гексаакваионов $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Благодаря меньшему радиусу и более высокой плотности заряда, он гидролизован в большей степени, чем ионы РЗЭ. Именно этим объясняется тот факт, что из растворов часто кристаллизуются основные соли. При действии на соли скандия щелочей или аммиака выпадает белый аморфный студенистый осадок гидроксида $\text{Sc}(\text{OH})_3$, при кипячении становящийся кристаллическим. Он растворим в щелочах с образованием гидроксоскандиатов, например, $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$. Сплавление оксида скандия с щелочами приводит к скандиатам: NaScO_2 , CaSc_2O_4 . Оксид и гидроксид скандия, таким образом, амфотерны. При нагревании $\text{Sc}(\text{OH})_3$ переходит в оксогидроксид ScOOH (подобно аналогичному соединению алюминия, существующему в виде двух форм (α - и β -)), а затем в оксид Sc_2O_3 .

Гидроксиды иттрия, лантана и актиния представляют собой белые порошки, нерастворимые в воде. В отличие от аналогичного соединения скандия, они не проявляют амфотерности. Сила гидроксидов последовательно растет вниз по группе ($\text{pK}_b \text{ La}(\text{OH})_3 \text{ } 3,3$), возрастает и pH их осаждения из растворов солей ($4,9 - \text{Sc}$, $6,8 - \text{Y}$, $7,9 \text{ La}$, $10 - \text{Ac}$).

Химия скандия(III) во многом напоминает химию алюминия – это проявляется в растворимостях солей, склонности к гидролизу, способам получения безводных галогенидов. Однако в отличие от алюминия скандий образует более устойчивые комплексы, преимущественно с кислороднодонорными лигандами. Так, объемистый белый осадок основного крабоната, образующийся при действии на раствор соли скандия карбонатом натрия в избытке реагента переходит в раствор в виде комплексных ионов, в которых атом металла окружен четырьмя бидентатными карбонатными группами:





В этом комплексе скандий имеет координационное число восемь, что для алюминия в водных растворах невозможно. Как комплексообразователь скандий(III) благодаря низкому радиусу превосходит другие редкоземельные элементы. Способность к комплексообразованию понижается вниз по группе.

Соли иттрия и лантана бесцветны и по свойствам близки к солям лантаноидов. Соли сильных кислородных кислот и галогениды (за исключением фторидов) хорошо растворимы в воде, а фториды, фосфаты, карбонаты образуют осадки.

При восстановлении галогенидов 3 группы образуются соединения, имеющие кластерное строение. Монохлориды MCl имеет слоистую структуру, известны также M_2Cl_3 , M_2Br_3 , состоящие из цепей октаэдров M_6X_8 , соединенных общими ребрами. Все эти вещества разлагают воду, выделяя из нее водород.

3. Общая характеристика лантаноидов

В атомах f-элементов происходит заполнение электронами f-подуровня. Так, 4f-подуровень заполняется у 14 элементов, следующих за лантаном (Ce - Lu). Их называют 4f-элементами, или лантаноидами (Ln). Элементы-лантаноиды, как и d-элементы 3 – 12 групп, относят к переходным металлам. В англоязычной литературе принят термин «внутренние» (inner) переходные элементы, означающий, что валентный электрон находится на f-орбитали предпредвнешнего слоя. Особенность строения атомов этих элементов заключается в том, что в химических соединениях, в которых они находятся в положительных степенях окисления, d-электроны отсутствуют и практически не влияют на их химию. Именно поэтому свойства этих соединений значительно отличаются от типичных переходных металлов. Лишь в случае первого из лантаноидов – церия – 5d-орбитали, близкие по

энергии к 4f-подуровню, принимают заметное участие в образовании связей. Это приближает химию церия к d-переходным металлам.

Когда стали развиваться методы разделения редкоземельных элементов, заметили, что по свойствам легкие лантаниды тяготеют к лантану, а тяжелые - к иттрию. На этом основано встречающееся в литературе отнесение лантана, а также первых шести лантанидов (Ce - Eu) к *цериевой подгруппе*, а иттрия и “тяжелых” лантанидов (Gd - Lu) - к *иттриевой подгруппе*. Таким образом, иттрий оказывается ближе по свойствам к элементам, стоящим во второй половине редкоземельного ряда. Однако различия между свойствами элементов иттриевой и цериевой подгрупп не очень существенны. В целом, лантаноиды можно охарактеризовать как семейство из 14 элементов с необычайно близкими свойствами.

У первого из лантаноидов – церия – в невозбужденном состоянии еще сохраняется один d-электрон, а, начиная с празеодима, 5d-подуровень остается вакантным, причем число f-электронов у элементов цериевой подгруппы возрастает от 1 (Ce) до 7 (Eu). Повышенная устойчивость наполовину заполненного подуровня приводит к тому, что у атома следующего за европием гадолиния (Gd) сохраняется f^7 -конфигурация, а новый электрон переходит на 5d-подуровень, как это было у церия. Начиная с тербия 5d-подуровень вновь становится вакантным, а число f-электронов последовательно возрастает от 7 до 14 (Yb). В атоме последнего из лантанидов, лютеция (Lu), электрон вновь идет на заполнение 5d-подуровня: гадолиний и лютеций в невозбужденном состоянии уже не являются f-элементами.

Таким образом, вторая половина семейства лантаноидов (Tb - Lu) в заполнении электронами f-подуровня как бы повторяет первую (Ce- Gd).

Таблица 2. Свойства лантана и лантаноидов

Z	Название	Симв	Электронная конфигурация	Температ плавлени	Металл. Радиус,	Ионный радиус	$E^0 (M^{3+})$ В	Окраска Ln^{3+}
---	----------	------	--------------------------	-------------------	-----------------	---------------	------------------	-------------------

						пм		
57	Лантан	La	$5d^1 6s^2$	920	187	106	-2.52	Бесцв.
58	Церий	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	804	183	103	-2.48	Бесцв.
59	Празеодим	Pr	$4f^3 6s^2$	932	182	101	-2.46	Зелен.
60	Неодим	Nd	$4f^4 6s^2$	1016	181	100	-2.43	Фиол.
61	Прометий	Pm	$4f^5 6s^2$	1170	-	98	-2.42	Жёлт.
62	Самарий	Sm	$4f^6 6s^2$	1072	179	96	-2.41	Жёлт.
63	Европий	Eu	$4f^7 6s^2$	826	204	95	-2.41	Бл.-розов.
64	Гадолиний	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	1312	180	94	-2.40	Бесцв.
65	Тербий	Tb	$4f^9 6s^2$	1357	178	92	-2.39	Блед.-розов.
66	Диспрозий	Dy	$4f^{10} 6s^2$	1409	177	91	-2.35	Жёлт.
67	Гольмий	Ho	$4f^{11} 6s^2$	1470	176	89	-2.32	Жёлт.
68	Эрбий	Er	$4f^{12} 6s^2$	1520	175	88	-2.30	Розов.
69	Тулий	Tm	$4f^{13} 6s^2$	1545	174	87	-2.28	Бл.-зелён.
70	Иттербий	Yb	$4f^{14} 6s^2$	824	194	86	-2.27	Бесцв.
71	Лютеций	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	1660	174	85	-2.26	Бесцв.

Для всех без исключения лантаноидов наиболее устойчива степень окисления +3, реализуемая путем перехода одного f-электрона на d-подуровень с последующей потерей трех электронов ($d^1 s^2$). Остальные f-электроны находятся под экраном внешнего и предвнешнего слоя и поэтому слабо влияют на химические свойства, обуславливая химическое сходство этих элементов.

Некоторые лантаноиды проявляют степени окисления, отличные от +3. Степень окисления +4 наиболее характерна для тех элементов, которые вместе с потерей четвертого электрона приобретают устойчивую электронную конфигурацию (то есть f^0 , f^7 , f^{14}) или близкую к ней. Это церий (Ce^{+4} , f^0) и тербий (Tb^{+4} , f^7), реже - празеодим (Pr^{+4} , f^1), диспрозий (Dy^{+4} , f^8), гольмий (Ho^{+4} , f^9) и тулий (Tm^{+4} , f^{13}). В химия церия степень окисления +4 играет важную роль. Степень окисления +2 особенно устойчива у европия (Eu^{+2} , f^7),

самария (Sm^{2+} , f^6) и иттербия (Yb^{+2} , f^{14}), хотя известна и для некоторых других лантаноидов.

Процесс орбитального сжатия приводит к последовательному уменьшению атомных и ионных радиусов лантаноидов на 0.021 нм. Он приводит к тому, что атомы следующих за лантаноидами 5d-переходных элементов четвертой (гафний) и пятой (тантал) групп оказываются практически равными радиусам их электронных аналогов из пятого периода – циркония и ниобия соответственно, а химия тяжелых 4d- и 5d-металлов имеет много общего. Другим следствием f-сжатия является близость ионного радиуса иттрия радиусам тяжелых f-элементов – диспрозия, гольмия и эрбия.

Устойчивость электронной оболочки повышается с увеличением числа электронов, которые на ней находятся. С этим связана общая тенденция к росту первого потенциала ионизации по ряду 4f-элементов. Однако, такое изменение не является монотонным. Максимумы соответствуют вакантному (f^0), наполовину заполненному (f^7) и завершенному (f^{14}) 4f-подуровню, обладающему повышенной устойчивостью. Сходным образом изменяются вторая I_2 и третья I_3 энергии ионизации.

Доля участия 4f-орбиталей в образовании химических связей максимальна у элементов начала ряда и резко уменьшается при переходе от неодима ($z=60$) к прометию ($z=61$). Так, уже в атоме гадолиния 4f-орбитали являются внутренними. Таким образом, лишь у церия и в некоторой степени празеодима f-орбитали оказывают влияние на химические свойства, участвуют в образовании химических связей. Именно поэтому в химии церия важную роль играют окислительно-восстановительные превращения между соединениями в степенях окисления +3 и +4 – это роднит его с d-металлами и сильно отличает от других лантаноидов. Следовательно, лантаноиды образуют соединения с преимущественно ионным типом связи (аналогично щелочноземельным элементам).

Атомам лантаноидов свойственны высокие координационные числа – как правило, от семи до двенадцати. Им соответствуют сложные координационные полиэдры – октаэдр с центрированной гранью (КЧ=7), двухшапочная тригональная призма, архимедова антипризма, куб, додекаэдр (КЧ = 8), трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9), икосаэдр (КЧ = 12)

Лантаноиды, как и лантан, относят к редким элементам, то есть относительно малораспространенным в природе. Вместе с тем, атомов церия – самого распространенного из лантаноидов – в природе содержится в 5 раз больше, чем атомов свинца, а количество атомов тулия, самого редкого из РЗЭ, превосходит число атомов иода. Единственным исключением является элемент прометий, который не образует стабильных изотопов, период полураспада ($T_{1/2}$) самого долгоживущего изотопа (^{145}Pm) составляет 26 лет. В природе он встречается в следовых количествах в урановых рудах, являясь одним из продуктов распада урана-238.

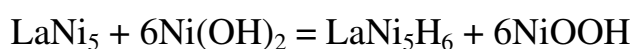
4. Простые вещества лантаноиды

4.1. Физические свойства

Редкоземельные элементы – тугоплавкие металлы серебристо-белого цвета (температура плавления 800 – 1600°C); празеодим и неодим имеют желтоватый оттенок. При комнатной температуре многие лантаноиды имеют гексагональную плотнейшую упаковку. Изменение металлических радиусов в ряду 4f-элементов (Рис.1) в общем следует общей тенденции к уменьшению атомного радиуса при переходе от лантана к лютецию. Однако, в двух случаях монотонная зависимость нарушается: на европии и иттербии наблюдаются отчетливые максимумы. Это обусловлено высокой устойчивостью электронных конфигураций и высоким потенциалом ионизации: атомы этих элементов прочнее удерживают свои валентные электроны, а, следовательно, в меньшей степени предоставляют их в общее пользование (отдают в зону проводимости), как следствие, связь между ними оказывается менее прочной,

а атомы - удаленными друг от друга на большее расстояние. Именно у этих металлов слабее металлическая связь и ниже энергия кристаллической решетки, то есть меньше плотность, а также температура плавления и кипения.

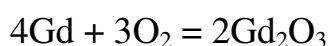
Большинство лантаноидов (за исключением иттербия и лютеция, имеющих заполненный f-подуровень) при комнатной температуре обладают парамагнетизмом. Для некоторых элементов иттриевой подгруппы (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) при понижении температуры происходит переход в ферромагнитное состояние. Так, гадолиний становится ферромагнетиком при 20°C, то есть фактически уже при комнатной температуре. Наиболее сильно ферромагнитные свойства выражены у твердых растворов и интерметаллидов, в которых присутствует другой ферромагнитный металл. Примером такого соединения является SmCo_5 . На основе этого и подобных ему сплавов в настоящее время изготовлены мощные постоянные магниты. Интерметаллиды на основе РЗЭ, например, LaNi_5 способны поглощать значительное количество водорода, благодаря чему находят применение в никель-металлгидридных аккумуляторах. При заряде аккумулятора под действием разности потенциалов происходит окисление никеля(+2), образующийся при этом водород аккумулируется интерметаллидом. Процесс разряда протекает самопроизвольно в обратном направлении.

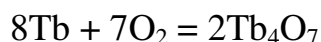
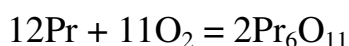
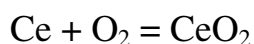


4.2. Химические свойства

В форме простых веществ редкоземельные элементы легко вступают в химические реакции: согласно значениям E^0 большинство из них химически более активны, чем магний. Для предотвращения окисления кислородом и влагой воздуха многие из них хранят в масле.

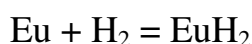
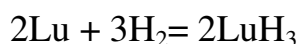
При повышенной температуре РЗЭ легко окисляются:



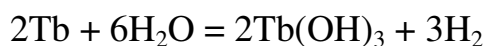
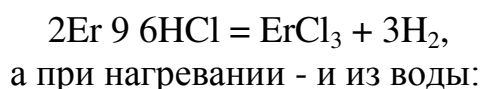


Большинство из них образует оксиды Ln_2O_3 . Исключение составляет церий, превращающийся в коричнево-бурый диоксид CeO_2 , а также тербий и празеодим образующие смешанные оксиды Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 , в которых часть атомов находится в степени окисления (+4). При сплавлении лантанидов с серой образуются сульфиды Ln_2S_3 , при взаимодействии с галогенами - тригалогениды LnX_3 , с азотом – нитриды LnN .

Реакция редкоземельных элементов с водородом приводит к серым порошкам гидридов, многие из которых представляют собой нестехиометрические соединения:



Редкоземельные металлы легко вытесняют водород из разбавленных кислот:



С растворами щелочей лантаноиды не взаимодействуют.

4.3. Получение

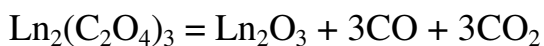
Главные минералы лантаноидов - монацит $(\text{La}, \text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$ и бастнезит LnCO_3F . Каждый из них содержит сразу все или почти все редкоземельные элементы, включая иттрий. Так, например, в монаците содержится от 49 до 74% “цериевых земель”, от 1 до 4% “иттриевых земель”, от 5 до 12% диоксида тория и немного кремнезема. Из-за присутствия тория, а также следов других радиоактивных элементов монацитовая руда (черный монацитовый песок)

радиоактивна. Монацит служит основным сырьем для производства РЗЭ цериевой подгруппы. Источником элементов иттриевой подгруппы служит близкий ему по составу минерал ксенотин – фосфат иттрия и других РЗЭ.

В зависимости от состава руды используют кислотное или щелочное вскрытие. В результате кислотного вскрытия, то есть длительного кипячения с концентрированной серной кислотой, образуется смесь сульфатов редкоземельных элементов. Ее разделение на иттриевую и цериевую подгруппы основано на разной растворимости двойных сульфатов. Так, при введении в раствор, содержащий катионы Ln^{3+} , насыщенного раствора сульфата натрия, осаждаются малорастворимые сульфаты легких РЗЭ (цериевой подгруппы), а сульфаты иттрия и тяжелых РЗЭ (иттриевой подгруппы) остаются в растворе.

Дальнейшее разделение включает целый комплекс операций, включающих экстракцию из азотнокислых растворов трибутилфосфатом (ТБФ) - сложным эфиром ортофосфорной кислоты и н-бутилового спирта. С увеличением порядкового номера лантаноида устойчивость комплекса $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ возрастает, что облегчает его переход в неполярный растворитель. Значение коэффициента разделения сложным образом зависит от концентрации азотной кислоты в растворе.

Полученные в их результате комплексы индивидуальных РЗЭ обрабатывают раствором оксалата аммония с образованием нерастворимых оксалатов, которые затем разлагают:

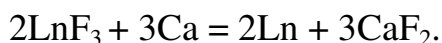


Для получения простых веществ чаще всего используется металлотермия.

Оксиды специально переводят во фториды взаимодействием с гидрофторидом аммония (при 250 - 300°C):



а затем восстанавливают до металлотермически:



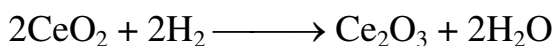
4.4. Применение

Редкоземельные элементы находят широкое применение в различных областях техники. Лантан и интерметаллиды на его основе – перспективные аккумуляторы водорода. Оксиды РЗЭ используют в качестве катализаторов крекинга нефти, из интерметаллидов неодима и самария изготавливают самые мощные постоянные магниты (SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Керамика на основе хромита лантана LaCrO_3 обладает высокой термостойкостью и идет на изготовление нагревательных элементов печей, церат бария является материалом с протонной проводимостью. Соединения РЗЭ на основе сульфидов и оксисульфидов РЗЭ используют в качестве люминофоров для цветного телевидения. Люминофоры на основе иодидов лантанидов применяются в “галогенных” лампах.

5. Соединения лантаноидов (+3)

Все РЗЭ образуют устойчивые оксиды в степени окисления +3. Они представляют собой тугоплавкие кристаллические порошки, медленно поглощающие углекислый газ и пары воды. Оксиды большинства элементов получают прокаливанием на воздухе гидроксидов, карбонатов, нитратов, оксалатов при 800 – 1000°C. Гидроксиды и соли церия(III) в этих условиях окисляются кислородом воздуха до диоксида CeO_2 , а аналогичные соединения празеодима и тербия – до смешанных оксидов (III, IV). Синтез оксидов этих элементов в степени окисления +3 проводят восстановлением высших оксидов водородом или разложением карбонатов в восстановительной атмосфере:

1250°C



Оксиды редкоземельных элементов во многом напоминают оксид магния: они основны, плохо растворимы в воде, но легко переходят в раствор под действием соляной и азотной кислот.

Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ выделяются в виде аморфных студенистых осадков при обработке водных растворов солей аммиаком или щелочью. Они проявляют свойства оснований, по силе приближающихся к гидроксиду магния. Все они более сильные по сравнению с водным раствором аммиака, поэтому не могут быть количественно осаждены из водных растворов в присутствии солей аммония.

С ростом порядкового номера по 4f-ряду по мере уменьшения ионного радиуса основность гидроксидов, а также их растворимость в воде незначительно понижаются. Последовательное уменьшение основности наглядно демонстрируют величины рН осаждения гидроксидов лантана (7,41), церия (7,35), неодима (6,95), гадолиния (6,75), туллия (6,21), лютеция (6,18). Гидроксиды элементов конца 4f-ряда в сильнощелочной среде способны образовывать гидроксокомплексы (например, $[\text{Yb}(\text{OH})_7]^{4-}$), то есть проявляют слабую амфотерность с явным преобладанием основных свойств.

В водных растворах катионы лантаноидов гидратированы и имеют высокие координационные числа: преимущественно девять, например, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, имеющий геометрию трехшапочной тригональной призмы (Рис. 2).

Окраска ионов лантаноидов обусловлена f-f переходами. Если соли скандия, иттрия и лантана, ионы которых не содержат d-и f-электронов, бесцветны, то соединения и водные растворы солей многих лантаноидов окрашены. В первом приближении можно сказать, что окраска связана с числом неспаренных f-электронов. Так как число f-электронов по ряду 4f-элементов сначала монотонно возрастает от 0 (у La), достигая максимума (7 у Gd), а затем монотонно убывает до 0 (у Lu), то и окраска соответствующих акваионов, расположенных на одинаковых расстояниях от начала и конца ряда и содержащих одинаковое число неспаренных электронов, совпадает. Так, например, соли празеодима и туллия окрашены в зеленый цвет, эрбия и неодима имеют розово-фиолетовую гамму.

Соли сильных кислот (сульфаты, нитраты, хлориды, перхлораты) хорошо растворимы в воде и их водные растворы лишь в незначительной степени гидролизуются (степень гидролиза несколько возрастает с уменьшением ионного радиуса металла, то есть в ряду La-Lu). Выделить же из водных растворов нитриты, цианиды или сульфиды лантанидов не удастся по причине необратимого гидролиза, синтез этих соединений осуществляют в неводных средах, например, в тетрагидрофуране. Карбонаты, оксалаты, фосфаты и фториды нерастворимы в воде и в избытке осадителя.

Разложение солей церия(III) и кислородсодержащих кислот, как правило, приводит к диоксиду:



В комплексных соединениях лантаноидов реализуется преимущественно ионный тип связи, поэтому величина константы устойчивости монотонно возрастает с уменьшением ионного радиуса металла, то есть при переходе от La к Lu (рис. 3). В отличие от комплексов d-металлов все они лабильны, а их устойчивость напрямую зависит от пирсоновской жесткости лиганда. Наиболее устойчивыми оказываются комплексы с фторидными или кислорододонорными лигандами (оксалат, карбонат, карбоксилат, дикетонат). Комплексы с азот-донорными лигандами, например, аммиакаты, напротив, в водных растворах неустойчивы и мгновенно превращаются в аквакомплексы.

Особенно устойчивы комплексы с полидентатными хелатирующими кислород-донорными лигандами, такими как аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами), например, с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Многие из этих соединений являются ионными и, как правило, хорошо растворимы в воде (рис. 4).

6. Соединения в степени окисления (+4)

Степень окисления +4 наиболее устойчива у церия. Диоксид CeO_2 представляет собой коричневый порошок со структурой флюорита, нерастворимый в воде и растворах большинства кислот. Длительным кипячением с концентрированной серной кислотой его удастся перевести в сульфат церия(+4). Реакция с соляной кислотой становится возможной в присутствии восстановителя, в таком случае образуются соли церия(+3):

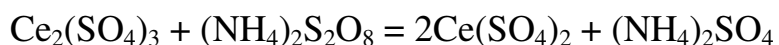


Сплавление оксида церия с щелочами или оксидами щелочных металлов позволяет получать цераты(+4), например, Na_2CeO_3 . Это демонстрирует, что оксид CeO_2 в отличие от Ce_2O_3 обладает амфотерными свойствами.

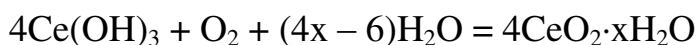
Среди диоксидов других РЗЭ известны лишь PrO_2 и TbO_2 . Их удастся выделить кипячением смешанного оксида Tb_4O_7 или Pr_6O_{11} с кислотой, пользуясь тем, что $\text{Ln}(+4)$ медленнее переходит в раствор, чем $\text{Ln}(+3)$. Среди тетрагалогенидов надежно известны лишь фториды церия CeF_4 празеодима PrF_4 и тербия TbF_4 – белые кристаллические вещества, образующийся при окислении трифторидов фтором при комнатной температуре. Известны и фторидные комплексы этих лантаноидов, например, Cs_3DyF_7 , Na_2PrF_6 , $(\text{NH}_4)_4\text{NdF}_8$.

Химия солей кислородсодержащих кислот лантаноидов(+4) представлены практически исключительно соединениями церия. Среди солей других металлов имеется упоминание лишь о малоустойчивом нитрате празеодима $\text{Pr}(\text{NO}_3)_4$, образующемся в результате реакции PrO_2 с азотным ангидридом.

При действии на подкисленный раствор соли церия(+3) персульфатом, диоксидом свинца, висмутатом натрия и другими окислителями появляется желтая окраска, свойственная соединениям церия(+4):

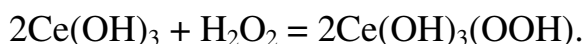


Легче всего окисление протекает в щелочной среде: гидроксид церия(+3) медленно превращается при хранении на воздухе в светло-желтый осадок гидроксида переменного состава:



Процесс можно ускорить добавлением хлорной (бромной) воды, раствора гипохлорита.

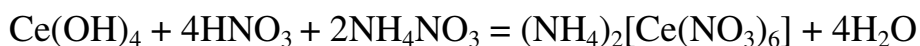
Образование красновато-бурого осадка при окислении гидроксида церия(+3) пероксидом водорода используют для качественного определения ионов церия:



Аква-ионы $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ устойчивы лишь в сильноокислой среде. Водные растворы солей церия(+4) (в отличие от соединений церия(+3)) сильно гидролизуются. Процесс гидролиза сопровождается поликонденсацией, приводящей к образованию полиядерных гидроксикатионов. Так, при кипячении водного раствора сульфата $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуется осадок основной соли:



Исходную соль получают растворением гидроксида церия(+4) $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в серной кислоте при нагревании. Средний нитрат церия(+4), напротив, устойчив лишь при низких температурах. Нейтрализация гидроксида церия(+4) азотной кислотой сразу приводит к продукту его гидролиза – оксосоли $\text{Ce}_2\text{O}(\text{NO}_3)_6$. В избытке кислоты оксосоль переходит в раствор, оранжевая окраска, обусловлена присутствием комплексных анионов $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Они кристаллизуются в присутствии ионов аммония в виде нитратного комплекса, который раньше формально представляли как двойную соль $(2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_4)$:



Хлорид церия(IV) неизвестен, хотя при пропускании хлора через раствор хлорида церия(III) в соляной кислоте образуется темно-красный раствор, содержащий комплексную кислоту:



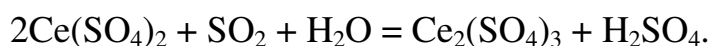
Ее соли можно осадить введением крупных катионов.

Комплексы церия(+4) более устойчивы, чем церий(+3) благодаря большему ковалентному вкладу. Если белый оксалат церия(+3) практически не растворяется при добавлении избытка реагента, то желтый осадок оксалата $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ быстро растворяется в избытке щавелевой кислоты, переходя в тетраоксалатный комплекс $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$.

Гидроксид церия(+4) переходит в раствор под действием карбонатов в виде карбонатного комплекса, в котором центральный атом окружен пятью бидентатными карбонатными группами (рис. 5):



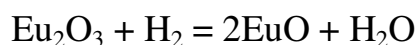
Ионы церия(+4) в водном растворе – сильные окислители, термодинамически способные вытеснять кислород из воды. На практике, этого не происходит по кинетическим причинам. В то же время, соединения церия(+4) реагируют с соляной кислотой с выделением хлора, окисляют пероксид водорода, сернистый газ, железо(+2):



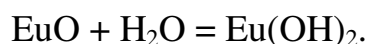
7. Соединения в степени окисления (+2)

Степень окисления +2 наиболее известна в соединениях европия Eu^{2+} . Это объясняется наполовину заполненной 4f-оболочкой, обладающей повышенной устойчивостью.

Темно-фиолетовый тугоплавкий порошок оксида европия EuO со структурой галита образуется при восстановлении оксида европия(+3):



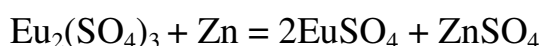
Это вещество по основности напоминает оксиды щелочноземельных металлов: оно не только растворяется в кислотах, но и жадно поглощает из воздуха водяные пары и углекислый газ:



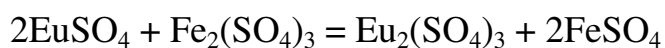
Он представляет собой белый малорастворимый в воде кристаллический порошок, устойчивый при хранении на воздухе.

Ион Eu^{2+} напоминает ион Ba^{2+} , имеющий одинаковый с ним заряд и близкий ионный радиус. Так, карбонат и сульфат европия(II) бесцветны, нерастворимы в воде, а гидроксид европия(+2) проявляет свойства щелочей.

Сульфат европия получают восстановлением соли европия(+3) цинком в сернокислой среде:



В отличие от элементов 2 группы соединения европия(+2) – типичные одноэлектронные восстановители:



Двухзарядные катионы других лантаноидов неустойчивы в водном растворе в силу их высокой восстановительной активности.

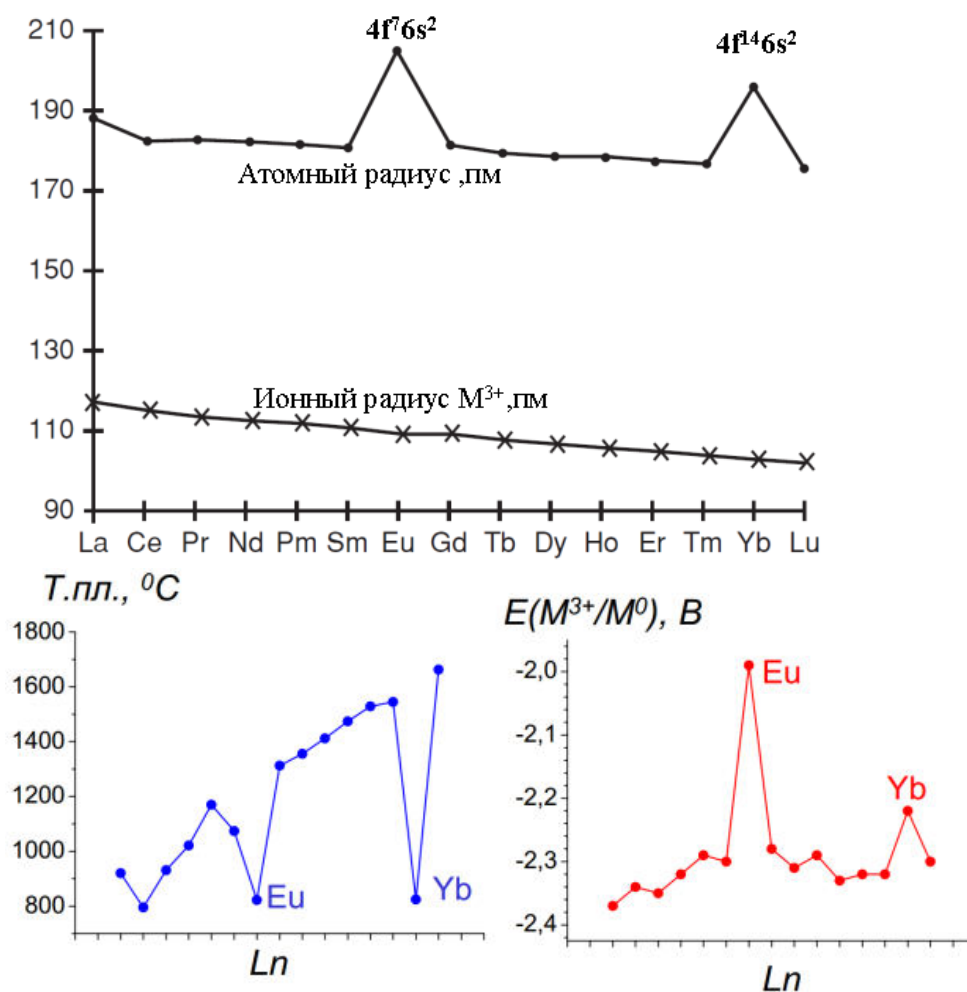


Рис. 1. Изменение некоторых свойств элементов и простых свойств в ряду лантаноидов

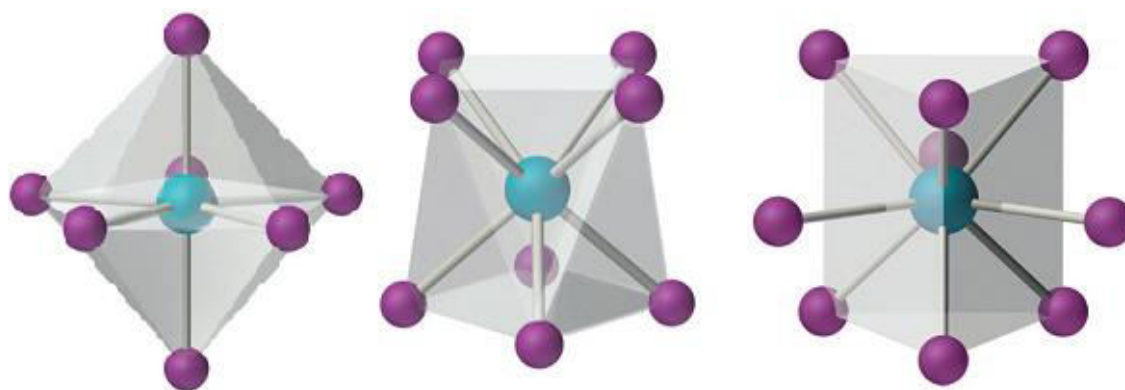


Рис. 2. Координационные полиэдры лантаноидов: (а) пентагональная бипирамида (КЧ = 7), (б) архимедова антипризма (КЧ = 8), трехшапочная тригональная призма (КЧ = 9).

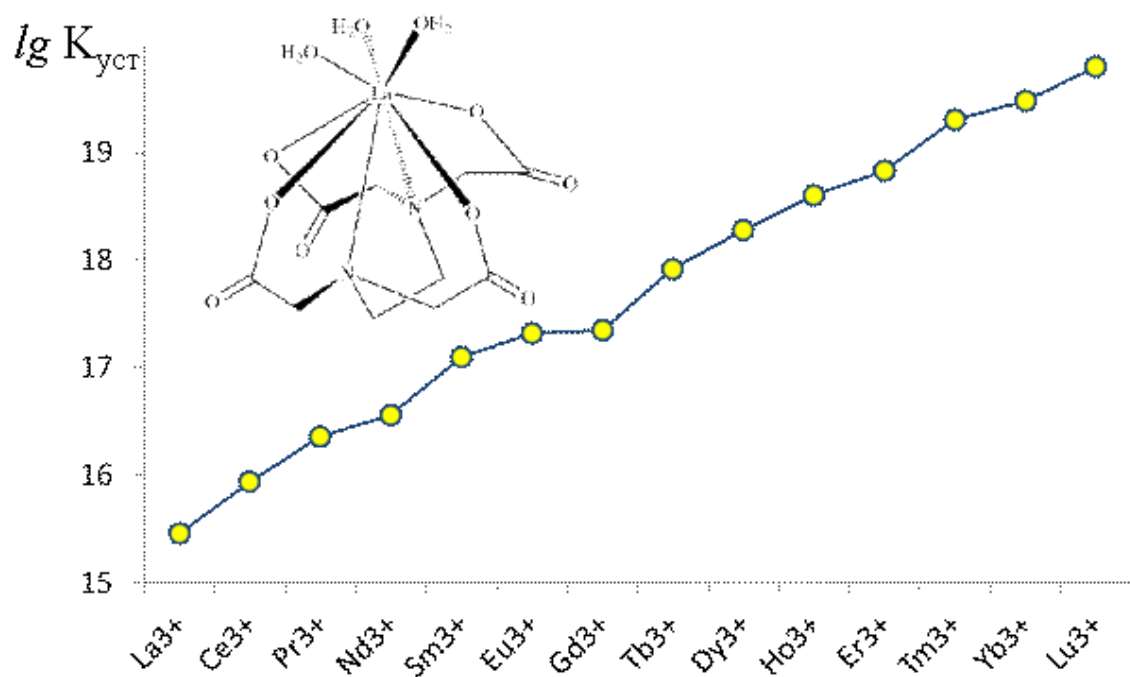


Рис. 3. Изменение устойчивости комплексов $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$

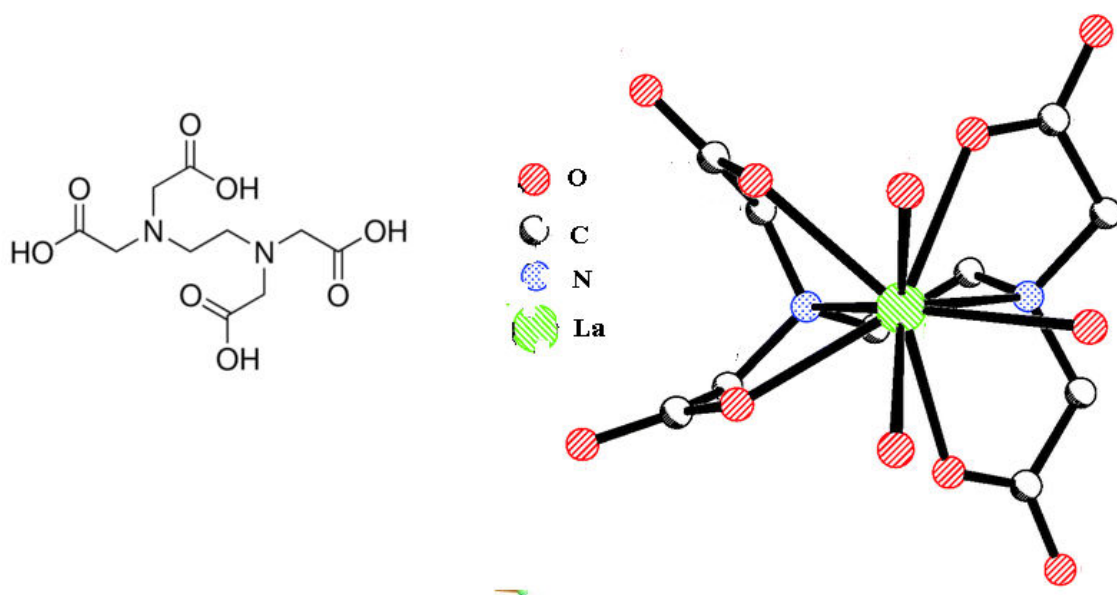


Рис. 4. Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4EDTA) и структура $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$

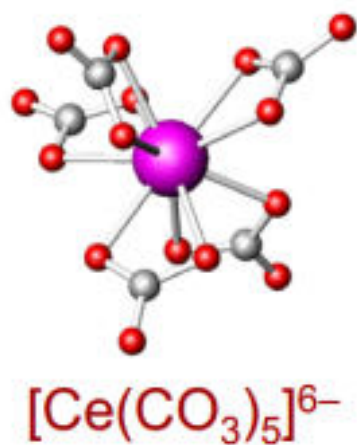


Рис. 5. Строение карбонатного комплекса церия

Глава 9. Актиноиды

1. Общая характеристика

К семейству актиноидов (An) относят 14 элементов, следующих за актинием (Th - Lr). Здесь, как и в случае лантаноидов, формальный подход требует не распространять понятие "f-элемент" на торий и лоуренсий, в атомах которых застраивается d-подуровень.

В отличие от лантаноидов, среди которых стабильных изотопов не имеет лишь прометий, все 5f-элементы радиоактивные. И если у тория и урана есть нуклиды, период полураспада которых измеряется миллиардами лет, то некоторые трансурановые элементы живут лишь доли секунды. Периоды полураспада наиболее долгоживущих изотопов актиноидов, в целом, имеют тенденцию к резкому убыванию с возрастанием порядкового номера.

Формально актиноиды принято разделять на подгруппы кюрия (Th – Cm) и берклия (Bk – Lr). Элементы, следующие в Периодической системе за ураном, называют трансурановыми. К ним относят не только 5f-элементы, начиная с нептуния, но и d-металлы седьмого периода.

В атомах актиноидов, как и у лантаноидов, наблюдается заполнение f-подуровня. Однако, у тория, как и у церия электрон заполняет d-орбиталь предвнешнего слоя. У следующих за ним элементов число f-электронов последовательно увеличивается, достигая 14 у атома nobelium. Монотонное возрастание числа f-электронов нарушается, как и в случае лантаноидов, в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью наполовину заполненного подуровня. Подобно 4f-элементам, актиноиды имеют большой размер атома и высокие координационные числа (как правило, от 7 до 10, максимально 14). Тенденция к уменьшению размера 5f-электронной оболочки с ростом заряда ядра, приводящая к последовательному уменьшению ионного радиуса, носит название актиноидного сжатия. Оно аналогично лантаноидному сжатию, описанному на примере 4f-элементов.

Таблица 1. Электронные конфигурации и характерные степени окисления актиния и актиноидов

	M^0 [Rn]	M^{3+} [Rn]	C.O.		M^0 [Rn]	M^{3+} [Rn]	C.O.
Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^0$	3	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	(2), 3, 4
Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1$	(2), 3, 4	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	2, 3, (4)
Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	3, 4, 5	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	2, 3
U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	3, 4, (5), 6	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	2, 3
Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	(3), 4, 5, 6, 7	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	2, 3
Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	3, 4, 5, 6, 7	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	2, 3
Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	2, 3, 4, 5, 6, (7)	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	2
Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	(2), 3, 4, (5)				

Изменение потенциала ионизации и орбитального радиуса подчиняется закономерностям, наблюдаемым у лантаноидов. Однако при внешнем подобии электронных конфигураций 4f- и 5f-элементов между ними существуют и принципиальное различие, обусловленное большим размером и более высокой энергией 5f-орбиталей, а также близостью энергий 6d и 5f-подуровней. В отличие от 4f-орбиталей лантаноидов, 5f-орбитали актиноидов не являются внутренними, что особенно заметно выражено у элементов первой половины ряда (у лантаноидов это относилось к церию и отчасти к празеодиму). Это приводит к тому, что у элементов кюриевой подгруппы 5f-орбитали участвуют в образовании химических связей. Эти элементы, подобно d-металлам, проявляют различные, зачастую высокие степени окисления, (например, +7 у нептуния), а химическая связь в их соединениях имеет заметный ковалентный вклад. Так, при движении по 5f-ряду с ростом числа f-электронов набор возможных степеней окисления постепенно расширяется: актиний проявляет степень окисления +3, торий +4, протактиний +5, хотя в водном растворе может быть восстановлен до +4, уран +4 и +6, нептуний и плутоний - от +3 до +7. Однако даже у нептуния и плутония

наиболее устойчивыми оказываются не высшая, а промежуточные степени окисления (+3, +4). Так, при сгорании в кислороде плутоний переходит в диоксид PuO_2 , а в хлоре – в трихлорид PuCl_3 .

Начиная с америция, число возможных степеней окисления начинает сокращаться. У атомов актиноидов начиная с берклия 5f-орбитали становятся внутренними и почти не принимают участия в образовании химических связей. Эти элементы по свойствам близки лантаноидам. Так, для них характерны степени окисления +2 и +3, химическая связь в соединениях имеет преимущественно ионный характер. Лишь берклий проявляет степень окисления +4, что объясняется стабилизацией наполовину заполненного 5f-подуровня.

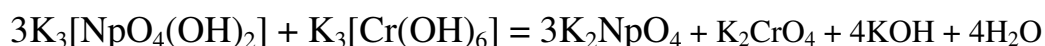
В химии актиноидов подгруппы кюрия существуют формальные аналогии с 5d-металлами 4 – 10 групп с тем же числом валентных электронов. Так, торий является полным электронным аналогом гафния с конфигурацией $(n-1)d^2ns^2$. Конфигурации протактиния $5f^26d^17s^2$ несколько отличается от конфигурации элементов пятой группы $(n-1)d^3ns^2$, однако эти различия несущественные, так как 5f- и 6d-электроны близки по энергиям и могут легко переходить с одной орбитали на другую. В высшей степени окисления эти элементы оказываются полными электронными аналогами. Подобное же сходство можно наблюдать между электронными конфигурациями урана и элементов группы хрома, нептуния и элементами 7 группы и т.д. Однако реальное сходство на уровне строения, последовательности изменения свойств наблюдается лишь в химии высших степеней окисления тория, формально завершающего 4 группу. Ни о каком принципиальном сходстве химии вольфрама и урана, или рения и нептуния говорить нельзя!

Как и в случае d-металлов, низкие степени окисления (+2, +3, +4) актиноидов в водных растворах представлены преимущественно катионными формами, стабилизации которых способствует большой радиус центрального атома (рис.1). Для урана, нептуния и плутония в высоких степенях окисления характерно образование линейных оксокатионов AnO_2^{m+} (уранил UO_2^{2+} , плутонил

PuO_2^{2+} и др), стабилизированных π -связыванием. Такие группировки, подобно ванадилу $[\text{V}=\text{O}]$, присутствуют не только в виде аквакомплексов $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, но и входят в состав более сложных соединений. При увеличении степени окисления, как и в случае d-металлов, в водных растворах возрастает устойчивость анионных форм, таких как уранаты, плутонаты, нептунаты и т.д. Их получают окислением в щелочной среде:

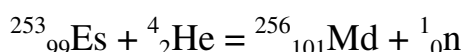
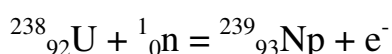


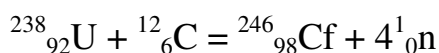
Окраска этих соединений обусловлена переходами электронов с участием d- и f-орбиталей. Сильные окислительные свойства проявляют нептунаты(+7):



Все процессы, протекающие в растворах солей актиноидов, дополнительно осложнены распадом их ядер. Выделяющиеся при этом частицы с высокой энергией вызывают радиолиз воды с образованием радикалов OH и пероксида водорода.

Из всего семейства актинидов в природе в промышленных количествах встречаются лишь торий и уран. Это редкие и рассеянные элементы. Основное количество тория содержится в монаците $(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$ и торите $\text{Th}(\text{SiO}_4)_2$, а уран помимо монацита содержится во фторапатите, глинах, гранитах. Большое значение в технологии урана имеет урановая смоляная руда, в состав которой входит уранинит U_3O_8 – смешанный оксид, образовавшийся из диоксида урана в результате частичного окисления кислородом. Минералы урана, например, карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, очень редки. В урановых рудах всегда содержит небольшое количество протактиния и актиния, возникающих в результате распада ядер урана, и также ультрамикроколичества нептуния и плутония, образующиеся в результате бомбардировки ядер урана космическими лучами. Все остальные элементы синтезированы искусственно при бомбардировке ядер нейтронами или ядрами легких элементов:

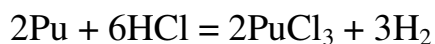




Большой вклад в синтез актиноидов внести выдающий советский ученый Г. Флеров и американский физик Г. Сиборг.

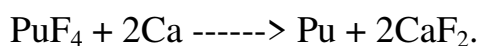
Простые вещества актиноиды – это тяжелые тугоплавкие металлы серебристого цвета, по внешнему виду напоминающие сталь. По сравнению с d-металлами они плохо проводят тепло и электрический ток. Многим из актиноидов свойствен полиморфизм. Так, уран при низких температурах образует ромбическую модификацию, которая при нагревании последовательно переходит в тетрагональную и, наконец, в кубическую. Кристаллические структуры протактиния, урана, нептуния и плутония по своей сложности не имеют аналогов среди лантаноидов и более походи на 3d-переходные металлы. Хорошо изучена химия актиноидов от тория до кюрия, химия последнего из 5f-элементов (лоуренсия) практически не исследована.

Актиноиды – химически активные металлы, они постепенно окисляются на воздухе, реагируют с парами воды, растворами кислот. Так, плутоний реагирует с соляной кислотой с образованием зеленых растворов хлорида плутония(+3):



Исключение составляет протактиний, который (подобно ниобию и танталу) переходит в раствор только под действием смесей кислот-окислителей. Актиноиды образуют очень устойчивые оксиды и фториды, поэтому для их выделения в виде простых веществ необходимы сильные восстановители и высокие температуры:

800 °C



Среди актиноидов наибольшее практическое значение имеют уран и плутоний. Изотопы урана ^{235}U и плутония ^{239}Pu широко используются в качестве ядерного горючего. Нуклиды ^{238}Pu и ^{242}Cm служат основой изотопных источников тока, работающих на космических кораблях. Изотоп америция ^{241}Am применяют в

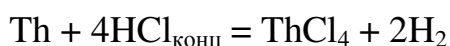
качестве источника ионизирующего излучения в некоторых типах детекторов дыма и в медицине.

Химия каждого из актиноидов настолько индивидуальна, что целесообразно остановиться на конкретных примерах химии отдельных представителей семейства.

2. Химия тория

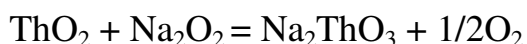
Торий в отличие от других актиноидов представляет собой d-металл: в основном состоянии он не содержит f-электронов. В то же время по свойствам металлический торий заметно отличается от электронных аналогов из 4 группы, демонстрируя свою принадлежность к актиноидам.

Подобно f-элементам, торий обладает высокой химической активностью. При взаимодействии с кислородом и перегретым водяным паром он образует диоксид ThO_2 , с хлором – тетрахлорид ThCl_4 , с водород – гидрид ThH_2 (рис. 2). Торий медленно растворяется в разбавленных кислотах, но пассивируется в концентрированной азотной кислоте:



Для тория, как и для элементов четвертой группы, наиболее устойчива степень окисления +4. Из-за отсутствия электронов на 6d- и 4f-орбиталях соединения тория(IV) не имеют окраски.

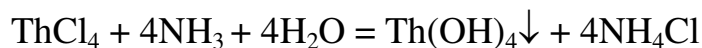
Оксид ThO_2 представляет собой белый тугоплавкий порошок, который, подобно диоксидам металлов четвертой группы, переходит в раствор лишь при действии смеси азотной и плавиковой кислот или при сплавлении с пероксидами активных металлов:



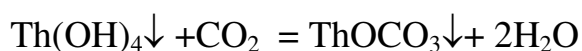
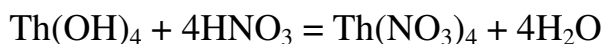
Он устойчив в агрессивных средах, служит хорошим огнеупором.

Хлорид тория(+4) при растворении в воде образует бесцветный раствор, имеющий слабокислую реакцию среды вследствие незначительного гидролиза.

В водных растворах солей тория в кислой среде преобладают (рис.2) аква-катионы $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$ ($n = 8 - 10$), устойчивые к гидролизу вследствие необычайно большого радиуса. При увеличении pH образуются катионные гидроксикомплексы, а затем выпадает белый студенистый осадок гидроксида:

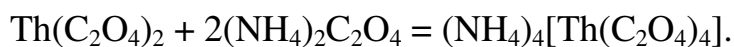


Он проявляет свойства оснований:



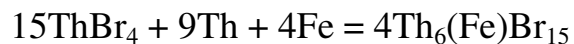
Для тория характерно образование анионных комплексов с неорганическими и органическими лигандами.

Так, сульфат тория, выделяющийся из раствора в виде октагидрата $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, в насыщенном растворе нитратов щелочных металлов образует анионные комплексы, например, $\text{K}_4[\text{Th}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Белый осадок оксалата тория также растворим в растворе оксалата аммония с образованием комплексов:



Белый осадок фторида тория также переходит в раствор в виде фтороторатов $[\text{ThF}_8]^{4-}$ и $[\text{ThF}_7]^{3-}$, находящих прямые аналогии в химии циркония и гафния.

Галогениды тория могут быть восстановлены металлическим торием при нагревании в вакууме. Образующиеся продукты имеют кластерное строение, как и низшие галогениды металлов 4 группы. В присутствии железа получен октаэдрический кластер, в центре которого расположен атом железа (рис. 3):



3. Химия урана

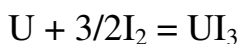
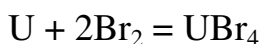
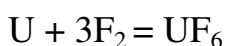
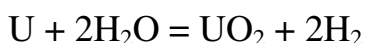
Для урана, как и для многих d-элементов, характерны несколько положительных степеней окисления. Наиболее устойчива высшая степень

окисления +6. В этом состоянии уран - полный электронный аналог элементов шестой группы, хотя значительная разница в ионных радиусах делает сходство химии элементов лишь формальным.

3.1. Свойства простого вещества

Уран – химически активный металл. На воздухе он быстро окисляется с поверхности, покрываясь черной пленкой оксида, а при нагревании сгорает, превращаясь в U_3O_8 .

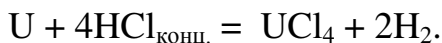
При повышенной температуре уран легко реагирует с водяным паром, водородом, галогенами, демонстрируя все разнообразие степеней окисления от +3 до +6 в зависимости от силы окислителей, энергии кристаллической решетки продукта и условий синтеза:



Металлический уран при нагревании также реагирует с серой, углеродом, азотом, фосфором, бором. Кислоты окислители переводят его в соли уранила:

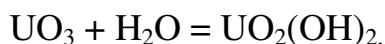


Реакция с соляной кислотой приводит к образованию соли урана(+4):



3.2 Соединения урана (+6)

Данная степень окисления для урана является высшей и наиболее устойчивой. Оксид урана(VI) UO_3 представляет собой желто-оранжевый порошок, который при нагревании до 500 °С темнеет, превращаясь в оксид U_3O_8 . В атмосфере водорода или угарного газа он легко восстанавливается до UO_2 , а с водой дает гидроксид:



состоящий из группировок UO_2 , соединенных гидроксильными мостиками.

Для высшего оксида урана характерны амфотерные свойства: при растворении в кислотах образуются соли уранила:

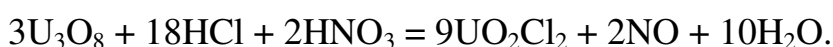


а при сплавлении с щелочами – уранаты.

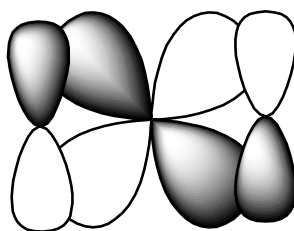
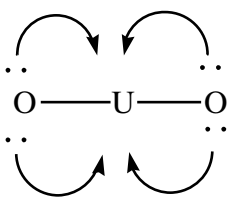
Между фазами UO_2 и UO_3 существует несколько промежуточных оксидов, соедржащих уран в двух степенях окисления: +4 и +6. Многие из них нестехиометричны и имеют широкие области гомогенности. Наиболее известен смешанный оксид U_3O_8 , представляющий собой порошок черного цвета. При взаимодействии его с кислотами без доступа воздуха образуется смесь солей урана(+4) и уранила:



Кислоты-окислители переводят его в соли уранила:



Группировка UO_2^{2+} имеет линейное строение, что служит доказательством sp -гибридизации атома урана. Благодаря перекрыванию вакантных f -орбиталей урана с p -орбиталями кислорода, возникает дополнительное связывание, причем настолько сильное, что кратность связи приближается к трем:



В растворе линейная группировка UO_2^{2+} дополнена молекулами воды до пентагональной или гексагональной (рис.4) бипирамиды $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

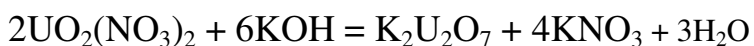
Ион уранила входит в состав солей, придавая им характерную люминесцирующую желтую окраску. В кристаллах нитрата уранила $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ часть молекул воды в координационной сфере урана замещена на бидентатные нитратные группы. Это соединение, имеющее молекулярное

строение $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворимо не только в воде, но и в органических растворителях и может быть экстрагировано из водного раствора трибутилфосфатом. На этом основано отделение урана от других элементов.

Соли уранила в растворах гидролизуются:

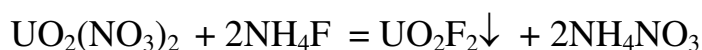


Конечным продуктом гидролиза является светло-желтый осадок гидроксид уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, построенный из слоев, образованных группировками уранила, связанными гидроксо-мостиками таким образом, что каждый атом урана имеет координационное число восемь. Это вещество проявляет амфотерные свойства. Под действием избытка щелочи оно превращается в уранаты:



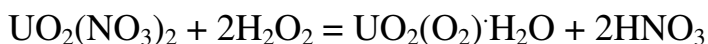
Оранжевый осадок диураната калия только по составу и окраске напоминает дихромат. В его структуре нет изолированных диуранат-ионов. Все уранаты состоят из октаэдров UO_6 с двумя сильно укороченными связями U-O, объединенных общими ребрами или вершинами.

При взаимодействии раствора нитрата уранила с фторидом аммония образуется желто-коричневый осадок фторида уранила:



В воде нерастворимы также коричневый сульфид UO_2S , бледно-желтые гидрофосфат UO_2HPO_4 и карбонат UO_2CO_3 .

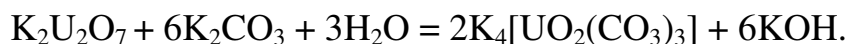
Пероксид водорода осаждает из растворов уранилнитрата светло-желтый осадок гидрата пероксида уранила:



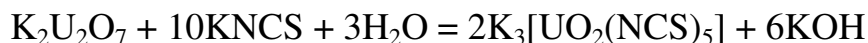
При нагревании до 400 °С он разлагается, образуя оксид урана (VI):



Группировка уранила входит в состав большого количества комплексных соединений. Растворением солей уранила или уранатов в избытке раствора карбоната калия получают карбонатные комплексы (рис. 5), играющие важную роль в процессах выделения урана из руды:



Аналогичным способом получают и тиоцианатный комплекс, в котором атом урана координирован атомом азота тиоцианатных групп (рис. 5):



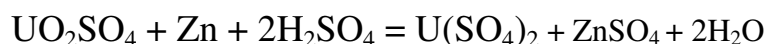
Желтый раствор комплексного ацетата цинка и уранила (цинк-уранилацетат) образуется при смешивании ацетатов цинка и уранила:



Это соединение используется в качественном анализе для определения натрия: в присутствии ионов натрия выпадает желтый осадок натрий-цинк-уранилацетата:



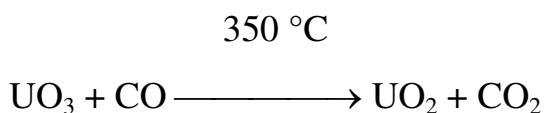
В водном растворе соли уранила устойчивы и могут быть восстановлены только сильными восстановителями, такими как водород в момент выделения, хлориды олова (II), ванадия(II) или хрома(II):



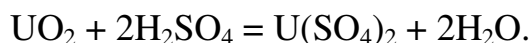
О протекании восстановления свидетельствует изменение окраски раствора с желтой на зеленую.

3.3. Соединения урана(+4) и урана(+3)

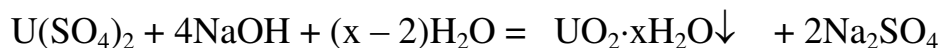
Диоксид урана UO_2 - темно-коричневый порошок нестехиометрического состава, построенный по типу флюорита. Высокая коррозионная стойкость позволяет его использовать в качестве ядерного топлива. Его получают восстановлением высшего оксида водородом или угарным газом:



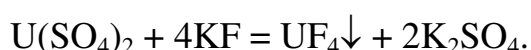
Для диоксида урана характерны основные свойства – он не реагирует с щелочами, но растворяется в кислотах:



В водных растворах солей урана(+4) присутствуют акваионы $[U(H_2O)_8]^{4+}$, придающие им зеленую окраску. Они гидролизуются несколько сильнее, чем аналогичные соли тория(+4), что объясняется актиноидным сжатием. В присутствии щелочей осаждается зеленый гидроксид урана (IV), обладающий основными свойствами:

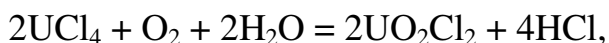


Введение фторид-ионов калия приводит к выделению светло-зеленого тетрафторида урана нерастворимого в воде:



Малорастворимы также фосфаты $U(PO_3)_4$, UP_2O_7 , сульфид US_2 .

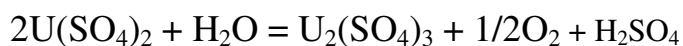
Соединения урана(+4) проявляют восстановительные свойства, например, легко окисляются кислородом воздуха



обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия:



Катодное восстановление солей уранила или урана(+4) позволяет получить ионы урана(+3):



Пурпурные растворы, содержащие нонаакваионы $[U(H_2O)_9]^{3+}$, постепенно разлагают воду, выделяя из нее водород. В сернокислой среде в присутствии ионов аммония кристаллизуется двойной сульфат $(NH_4)U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в котором атом урана имеет координационное число девять. Взаимодействием металлического урана с сухим хлороводородом получен оливково-зеленый трихлорид UCl_3 . Он имеет полимерную структуру, в которой атомы урана соединены друг с другом в каркас мостиковыми атомами хлора. Каждый атом урана оказывается в окружении из 9 атомов хлора, находящихся в вершинах тригональной трехшапочной призмы. В структурном типе UCl_3 кристаллизуются многие тригалогениды 4f- и 5f-элементов, а также большинство гидроксидов лантаноидов. Соединения урана(+3) – мощные восстановители.

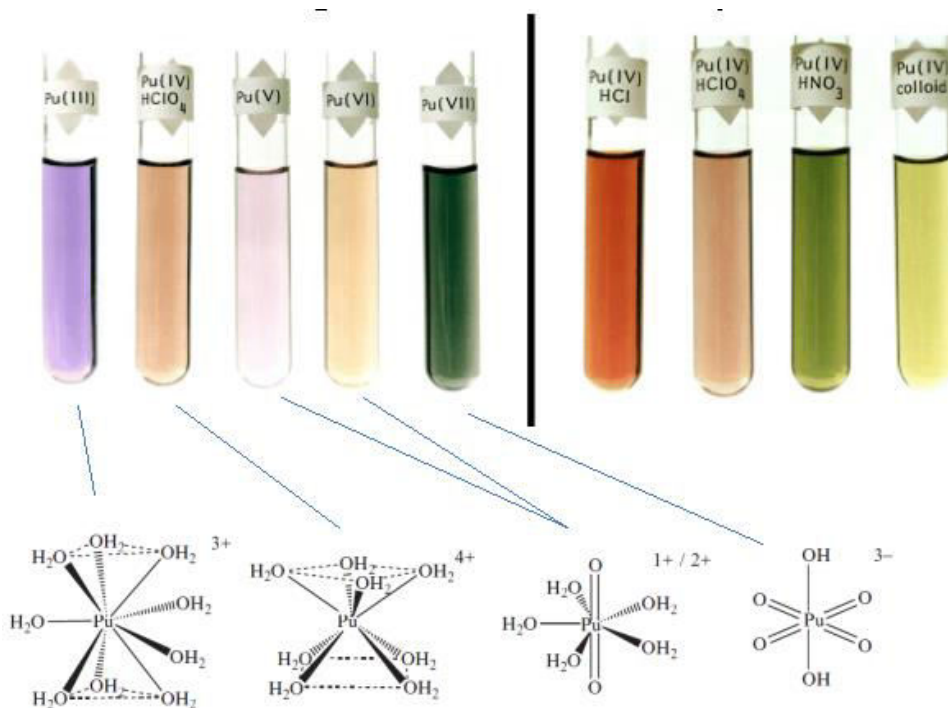


Рис. 1 Окраска водных растворов соединений плутония

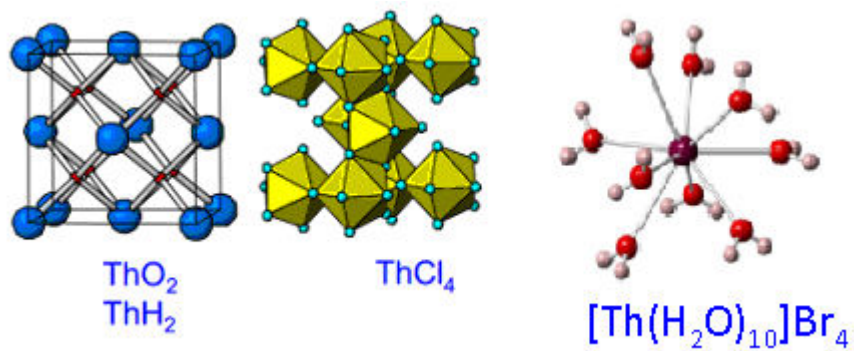


Рис. 2 Структура соединений тория

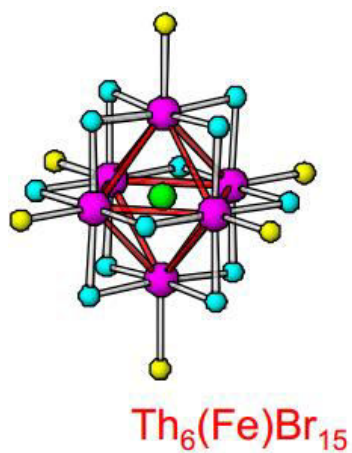


Рис. 3 Структура $\text{Th}_6(\text{Fe})\text{Br}_{15}$

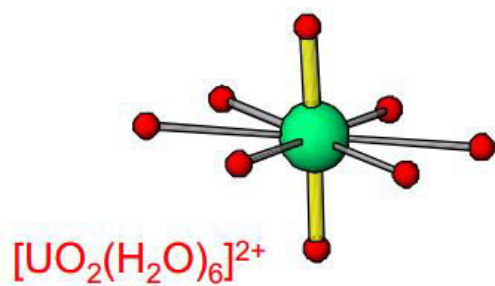


Рис. 4 Строение $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

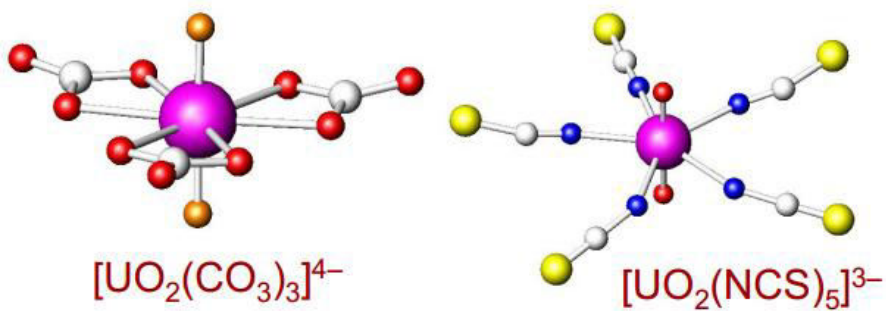


Рис. 5 Строение комплексов уранила

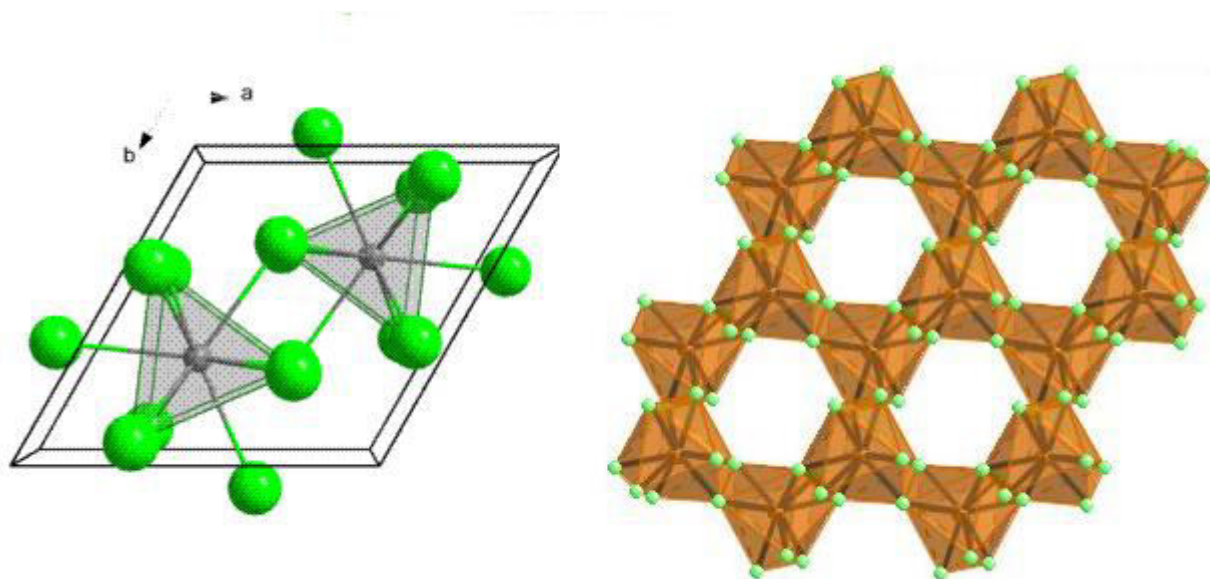


Рис. Трихлорид урана: элементарная ячейка и фрагмент структуры