



ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ф.М. Достоевского»

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие
(для студентов химического факультета
направлений бакалавров
«Химия» и «Химическая технология»)



2015

УДК 547
ББК 24.12я73
Х465

*Рекомендовано к изданию
редакционно-издательским советом ОмГУ*

Рецензенты:
д-р техн. наук, профессор *Л.Н. Адеева*
канд. хим. наук, доцент *О.А. Федяева*

Составитель – О.А. Голованова

X465 **Химия металлов** : учебное пособие (для студентов химического факультета направлений бакалавров «Химия» и «Химическая технология») / [сост. О. А. Голованова]. – Омск : Изд-во Ом. гос. ун-та, 2015. – 552 с.

ISBN 978-5-7779-1875-8

Рассматриваются особенности, связанные с изучением строения, реакционной способности и свойств металлов и их неорганических соединений. Изложены основные сведения о свойствах элементов-металлов и их соединений, базирующиеся на современных представлениях теории строения атомов, химической связи, периодичности свойств элементов и их соединений, реакциях окисления – восстановления, комплексных соединениях.

Для студентов химического факультета, аспирантов, изучающих неорганическую химию.

ISBN 978-5-7779-1875-8

© Голованова О. А.,
составление, 2015
© ФГБОУ ВПО «ОмГУ
им. Ф.М. Достоевского», 2015

Введение

Юрий Дмитриевич Третьяков, академик РАН, утверждал, что за последние два десятилетия неорганическая химия значительно изменилась благодаря тесному взаимодействию с физической химией, физикой твердого тела, органической химией, биохимией, а также применению современных инструментальных методов исследования. Необыкновенно расширился круг объектов неорганической химии. Большинство объектов изучают на нескольких уровнях – кроме кристаллической или молекулярной структуры исследуют электронную и магнитную, структуру дефектов кристаллического строения, распределение микропримесей, структуру границ раздела в поликристаллических веществах, наноструктуру, структуру микро- и мезопор, поверхностей, а также влияние всех перечисленных уровней на свойства вещества.

Немалая роль среди неорганических материалов отводится металлам и сплавам на их основе, так как они наиболее часто используются в качестве конструкционных материалов и играют ведущую роль во всех отраслях промышленности и сельского хозяйства. Различные свойства их – прочность и пластичность, высокая электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, хорошая обрабатываемость и др. – обеспечивают им универсальное применение в качестве уникальных материалов. Известно, что использование металлов человеком началось еще до 5 000 г. до н. э. Вначале применялись цветные металлы (медь, сплавы меди, золото, серебро, олово, свинец и др.), позднее начали применять черные – железо и сплавы на его основе.

Общая масса металла, используемого одновременно в различных объектах техники, т. е. металлический фонд, заключенный в разнообразных конструкциях, составляет несколько миллиардов тонн, и он непрерывно возрастает из года в год. Промышленное производство прежде всего определяется объе-

мами производства металлов, ассортиментом изделий из металлов и сплавов и их качественными показателями. При сплавлении металлов с разными добавками в зависимости от свойств составляющих компонентов создаются уникальные сплавы с различными свойствами, требующимся для деталей различного назначения.

Данное издание позволит студентам овладеть знаниями в области неорганической химии металлов и соединений на их основе, развить умения по дисциплинам «Неорганическая химия» и «Общая и неорганическая химия», что является базой для успешной сдачи зачета и экзамена.

1. Общие свойства металлов

Из 114 элементов, известных в настоящее время, 96 являются металлами. Металлы и их соединения играют важную роль в минеральной и органической жизни Земли. Атомы и ионы металлов входят в состав важнейших соединений, участвующих в жизнедеятельности растений, животных и человека.

По своей химической природе металлы – это химические элементы, атомы которых отдают электроны с внешнего или предвнешнего энергетического уровней, образуя при этом положительно заряженные ионы.

Типичными металлами являются щелочные и щелочно-земельные металлы, которые характеризуются небольшим (1–2) числом электронов на внешнем уровне их атомов и легкостью потери электронов, что отражает низкие значения электроотрицательности.

Алюминий, галлий, бериллий, германий, олово, свинец и сурьма проявляют уже амфотерные (т. е. металлические и неметаллические – металлоидные) свойства. Подобное поведение характерно и для большинства элементов побочных подгрупп.

Для атомов металлов характерны небольшие значения электроотрицательности (от 0,7–1,9) и исключительно восстановительные свойства, т. е. способность отдавать электроны.

В главных подгруппах периодической системы металлы находятся ниже диагонали бор-астат, а также в побочных подгруппах. В периодах и главных подгруппах действуют закономерности в изменении металлических, а значит, восстановительных свойств элементов.

Если в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то слева внизу по диагонали будут находиться элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных подгрупп), а справа сверху – элементы-неметаллы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером.

К элементам-металлам относятся s-элементы I и II групп, все d- и f-элементы, а также p-элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы – металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Практически все металлы имеют сравнительно большие радиусы и малое, от 1 до 3, число электронов на внешнем энергетическом уровне, исключения составляют только германий, олово, свинец (4 электрона), сурьма, висмут (5 электронов) и полоний (6 электронов). Для атомов металлов характерны низкие значения электроотрицательности и восстановительные свойства.

В Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева металлы располагаются ниже диагонали «бериллий – астат». Элементы, расположенные вблизи диагонали, например, бериллий, алюминий, титан, германий, сурьма, обладают двойственным характером и относятся к металлоидам. Металлы располагаются в начале периодов, к ним относятся s-элементы I и II групп, p-элементы XIII группы, все, кроме бора, XIV группы (германий, олово, свинец), XV группы (сурьма, висмут), а также все d- и f-элементы.

Из всех известных в настоящее время элементов около 80 % относятся к металлам: s-элементы I и II групп, все d- и f-элементы и ряд p-элементов главных подгрупп периодической системы. Наиболее типичные металлы расположены в начале периодов (кроме первого). Главной особенностью элементов-металлов является наличие у них на внешних энергетических уровнях небольшого числа электронов.

В природе металлы встречаются как в свободном виде, так и в виде соединений. В свободном виде существуют химически менее активные, трудно окисляющиеся кислородом металлы: платина, золото, серебро, ртуть, медь и др. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях – твердые вещества с характерным блеском, хорошо проводят электрический ток и тепло. Большинство металлов может коваться, тянуться и прокатываться. По цвету все металлы условно подразделяются на две группы: черные и цветные. По плотности различают ме-

таллы легкие ($\rho < 5$) и тяжелые ($\rho > 5$). Примером легких металлов служат калий, натрий, кальций, алюминий и др. К тяжелым металлам относятся осмий, олово, свинец, никель, ртуть, золото, платина и т. д. Температура плавления металлов также различна: от $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам). Металлы могут отличаться и по твердости: самыми мягкими металлами являются натрий и калий (режутся ножом), а самыми твердыми – никель, вольфрам, хром (последний режет стекло). Тепло и электричество различные металлы проводят неодинаково: лучшим проводником электричества является серебро, худшим – ртуть.

В расплавленном состоянии металлы могут распределяться друг в друге, образуя сплавы. Большинство расплавленных металлов могут смешиваться друг с другом в неограниченных количествах. При смешивании расплавленных металлов либо происходит простое растворение расплавов одного металла в другом, либо металлы вступают в химическое соединение. Чаще всего сплавы представляют собой смеси свободных металлов с их химическими соединениями. В состав сплавов могут входить также и неметаллы (чугун – сплав железа с углеродом). Свойства металлов существенно отличаются от свойств составляющих их элементов.

Связь между положительными ионами металлов и свободными электронами в кристаллической решетке металлов называется металлической связью. Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы; между ними передвигаются относительно свободные электроны.

Физические свойства. Для всех металлов характерны электро- и теплопроводность, пластичность, металлический блеск, обычно серый цвет и непрозрачность. Металлы различаются по плотности: самый легкий металл – литий ($\rho = 0,53\text{ г/см}^3$).

– Пластичность – способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы. В ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe уменьшается.

– Блеск, обычно серый цвет и непрозрачность. Это связано со взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света.

– Электропроводность. Объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. В ряду Ag, Cu, Al, Fe уменьшается.

При нагревании электропроводность уменьшается, так как с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение «электронного газа».

– Теплопроводность. Закономерность та же. Обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность – у висмута и ртути.

– Твердость. Самый твердый – хром (режет стекло); самые мягкие – щелочные металлы – калий, натрий, рубидий и цезий – режутся ножом.

– Плотность. Она тем меньше, чем меньше атомная масса металла и чем больше радиус его атома (самый легкий – литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$); самый тяжелый – осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$)).

Металлы, имеющие $\rho < 5 \text{ г/см}^3$, считаются «легкими металлами».

– Температуры плавления и кипения. Самый легкоплавкий металл – ртуть ($t_{\text{пл}} = -39^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий металл – вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3390^\circ\text{C}$).

Металлы с температурой плавления выше 1000°C считаются тугоплавкими, ниже – низкоплавкими.

2. Общая характеристика металлов первой группы главной подгруппы (s-элементы)

Строение атома

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr – щелочные металлы. Химия лития в некоторой степени отличается от подгруппы калия, элементы которой являются слоевыми аналогами (сходство внешнего и предвнешних слоев).

Таблица 2.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | ${}^3\text{Li}$ | ${}^{11}\text{Na}$ | ${}^{19}\text{K}$ | ${}^{37}\text{Rb}$ | ${}^{55}\text{Cs}$ | ${}^{87}\text{Fr}$ |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Атомная масса | 6,94 | 22,99 | 39,1 | 85,47 | 132,9 | [223] |
| Валентные электроны | (2)2s ¹ | (8)3s ¹ | (8)4s ¹ | (8)5s ¹ | (8)6s ¹ | (8)7s ¹ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,155 | 0,189 | 0,236 | 0,248 | 0,267 | 0,280 |
| Радиус иона Э^+ , нм | 0,068 | 0,098 | 0,133 | 0,149 | 0,165 | 0,175 |
| Энергия ионизации, эВ: M → M ⁺ + e ⁻ M ⁺ → M ²⁺ + e ⁻ | 5,39 75,6 | 5,14 47,3 | 4,34 31,8 | 4,18 27,5 | 3,89 25,1 | 3,98 – |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,00 | 1,04 | 0,93 | 0,91 | 0,88 | 0,88 |
| Энтальпия гидратации, ΔH _{гидр} M ⁺ кДж/моль | –500 | –390 | –305 | –208 | –246 | – |

Все элементы на внешнем электронном уровне имеют один электрон (s¹), сильно отдаленный от ядра. Электронное строение: 1s²2s¹. Атомы легко отдаёт электрон, проявляя степень окисления +1 (так как вторая энергия ионизации значительно больше, чем первая). Для некоторых элементов известны соединения, где они проявляют степень окисления –1 (атомы обладают сродством к электрону). Валентность равна 1. Однозарядные положительные ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа. У всех

щелочных металлов ярко выражена электроположительность и химическая активность, что связано с большой величиной радиусов атомов и ионов, малыми значениями ионизационных потенциалов, относительных электроотрицательностей. Металлические признаки химических элементов щелочных металлы выражены наиболее ярко (наиболее типичные представители металлов), в подгруппе сверху вниз они усиливаются.

Особенности лития и его соединений

✓ Наименьшие в группе радиусы атома и иона лития.

✓ Ион лития имеет только два электрона на предвнешнем уровне, у ионов остальных щелочных металлов – по восемь электронов, что объясняет некоторые особенности свойств и соединений лития. Например, скачки в изменении свойств между литием и натрием несколько больше, чем между другими щелочными металлами.

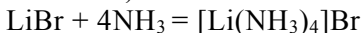
✓ В отличие от солей щелочных металлов фторид, карбонат и фосфат лития (LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4) мало растворимы в воде и сходны в этом отношении с аналогичными солями магния.

Характер химической связи в соединениях

Химическая связь в соединениях s-элементов I группы ковалентная полярная с большой долей ионности. Наиболее характерно образование такого типа связи для лития. Поэтому его координационное число в отличие от остальных элементов второго периода может быть больше 4. Из-за небольшого иона характеризуется большой энергией сольватации, в литий-органических соединениях элемент образует ковалентную связь.

Комплексообразование

Ион Li^+ – хороший комплексообразователь (в отличие от других щелочных металлов):



У лития по сравнению с другими элементами Is-группы самая высокая величина гидратации, поэтому аквакомплексы лития в отличие от других щелочных металлов наиболее прочные.

Комплексообразование с неорганическими лигандами для K^+ , Rb^+ , Cs^+ нехарактерно (малый заряд, устойчивость электронной структуры, большие размеры).

Нахождение в природе

Li. Среднее содержание лития в земной коре около 0,005 %; известно более 30 литийсодержащих минералов, но основное значение имеют следующие:

- гранитные пегматиты Na-Li типа (сподуменовые, сподумен-лепидолитовые, петалит-лепидолитовые, лепидолитовые);

- сподумен $LiAl[Si_2O_6]$ – 6–8 % Li_2O ;
- лепидолит $K(Li,Al)_3[Si_3AlO_{10}][F,OH]_2$ – 2–6 % Li_2O ;
- петалит $Li[AlSi_4O_{10}]$ – 5 % Li_2O .

На их долю приходится до 95 % промышленного производства, используется также рапа некоторых соленых озёр, содержащая до 0,3 г/л оксида лития.

Часто вместе с литиевыми минералами в этих пегматитах встречаются берилл, колумбит, танталит, касситерит, поллуцит и другие ценные минералы. Образование литиевых минералов связано с процессами метасоматоза в пегматитах, в ходе метасоматических преобразований характерна смена калиевого метасоматоза натровым, затем литиевым.

Na. Содержание натрия по массе в земной коре – 2,4 %, это шестое по распространенности место. Единственным природным изотопом является ^{23}Na .

С древности известны соединения $NaCl$, Na_2CO_3 , $NaOH$. В древнем Египте натроном называли щелочь. В XVII в. различали минеральную (сода) и растительную (поташ) щелочь, ввели название натр, или натрон, кали. В 1807 г. Гэмфри Дэви электролизом расплавленного $NaOH$ получил металлический натрий и назвал его «содием», позже переименованного в натрий. Берцелиус сократил название до «натрий».

Основные минералы:

- каменная соль $NaCl$ – основная масса растворена в морской воде, образует залежи на месте высохших морей;

- сильвинит $n\text{NaCl}m\text{KCl}$ – вкрапления в залежи каменной соли;

- глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

- натрон Na_2CO_3 ;

- чилийская селитра NaNO_3 ;

- криолит Na_3AlF_6 ;

- бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

- астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – входит в состав алюмосиликатов и силикатов (самый распространенный – альбит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]$).

Приблизительное содержание солей натрия в гидросфере около $1,5 \cdot 10^{16}$ тонн.

К. Содержание калия в земной коре составляет 2,6 %.

Калий по распространенности в земной коре занимает 7-е место.

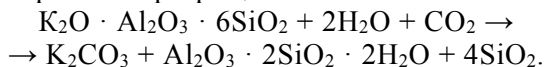
Основные минералы:

- Сильвин $\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – минерал подкласса хлоридов. Бесцветные, красные, голубые, желтые зернистые массы с характерным горько-соленым вкусом, твердость 2, плотность около 2 г/см^3 .

- Карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – минерал подкласса хлоридов. Примеси Rb, Cs, Br. Белые, красноватые зернистые массы, твердость 2,5, плотность $1,6 \text{ г/см}^3$.

- Каинит $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – минерал класса сульфатов. Светлые зернистые массы, твердость 2,5–3, плотность $2\text{--}2,2 \text{ г/см}^3$.

Ортоклаз – двойная соль кремневой кислоты $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Почти 18 % веса земной коры приходится на долю этого минерала. В результате химического выветривания ортоклаз превращается:



Rb. Высокая активность рубидия проявляется в том, что один из его изотопов ^{87}Rb (а на его долю приходится 27,85 % природных запасов рубидия) радиоактивен: самопроизвольно испускает электроны (бета-лучи) и превращается в изотоп

стронция с периодом полураспада в 50–60 млрд лет (около 1 % стронция образовалось на Земле этим путем).

Содержание рубидия в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$ % (больше, чем у таких известнейших металлов, как медь, цинк, олово, свинец). Рубидий не образует скоплений, у него нет собственных минералов. Он крайне рассеян и встречается вместе с другими щелочными металлами, всегда сопутствуя калию.

Рубидий постоянно присутствует в тканях растений и животных. Рубидий накапливается в растениях, а также в мышцах и мягких тканях актиний, червей, моллюсков, ракообразных, иглокожих и рыб (коэффициент накопления 8–26). В наземных растениях содержится около 0,00064 % рубидия, в водных – в 2 раза меньше. Отдельные виды растений избирательно извлекают из почвы соединения рубидия. К числу таких растений относятся некоторые сорта свеклы. Рубидий содержится также в виноградном соке, где его от 0,5 до 1 мг в литре.

Наиболее богаты соединениями рубидия воды некоторых минеральных источников и некоторые минералы вулканического происхождения (лепидолит, литиевая слюда). Наибольший коэффициент накопления (2600) искусственного радиоактивного изотопа ^{86}Rb у ряски *Lemna polytrhiza*, а среди пресноводных беспозвоночных у моллюска *Galba palustris* – 370. В золе грудных мышц птиц содержится 0,0112–0,0135 %, в золе тканей человека – до 0,01 %, в крови – 0,00032 % (у мужчин) и 0,00028 % (у женщин). Обмен рубидия в организме изучен слабо.

Рубидий обнаружен в очень многих горных породах и минералах, где его концентрация низка. Только лепидолиты иногда содержат 0,2 % Rb_2O , а редко 1–3 %.

Рубидий найден в морских водорослях, в чае, кофе, в сахарном тростнике и табаке: в золе табачных листьев оказалось до 0,004 % рубидия (калия в них в 1000 раз больше).

Из морской воды рубидий перешел в калийные соляные отложения, главным образом в карналлиты. В страссфуртских и соликамских карналлитах содержание рубидия от 0,037 до 0,15 %.

Cs. Встречается только в виде очень рассеянных соединений, содержание его в земной коре составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ вес.%. В малых количествах его находят (часто совместно с рубидием)

в породах, богатых SiO_2 и Al_2O_3 , а также содержащих калий и литий.

Получение

Например, натрий получают в ходе электролиза расплава эвтектической смеси из 40 % NaCl и 60 % CaCl_2 , плавящейся при 505°C (NaCl плавится при 800°C). Электролиз идет в ванне из стального кожуха с шамотной футеровкой, графитовым анодом и кольцевым железным катодом. В верхней части катода выделяется металлический натрий с примесью 5 % кальция (который затем кристаллизуется из расплава вблизи температуры плавления натрия). Побочным продуктом является хлор, выделяющийся на аноде. Расход электроэнергии составляет около 15 кВт/ч на 1 кг Na .

Физические свойства

Таблица 2.2

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | <i>Li</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>Rb</i> | <i>Cs</i> |
|---|-------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | 1336,6 | 882,9 | 760 | 750 | 685 |
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | 180,5 | 97,8 | 63,6 | 39,5 | 28,4 |
| Плотность, г/см ³ | 0,539 (самый легкий) | 0,977 | 0,86 | 1,5 | 1,9 |
| Твердость (алмаз = 10) | 0,6 | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,2 |

Литий – самый лёгкий из металлов, почти вдвое легче воды. Он серебристо-белого цвета, с ярким металлическим блеском. Литий мягок, легко режется ножом, отличается высокой пластичностью, но из щелочных металлов является самым твердым и тугоплавким.

В ряду $\text{Na}-\text{Cs}$ наблюдается плавное увеличение плотности, уменьшение температур плавления и кипения. Значения констант изменяются резко от лития к натрию и далее к калию.

Натрий – легкий и мягкий серебристо-белый металл, электропроводность ($\text{Hg} = 1$) равна 21.

Калий – серебристо-белый металл, очень мягок, легко-плавкий, легко режется ножом. Быстро окисляется на воздухе.

Хранят калий в герметически закрытых железных коробках под слоем обезвоженного керосина или минерального масла. Отходы К утилизируют обработкой их сухим этанолом или пропанолом с последующим разложением образовавшихся алкоголятов водой.

Если проволочное колечко опустить в раствор, а затем внести в пламя спиртовки, при наличии в растворе ионов калия пламя окрасится в фиолетовый цвет, правда, не в такой яркий, как желтый цвет, придаваемый пламени соединениями натрия.

Рубидий – блестящий серебристо-белый металл с низкой температурой плавления (в руках превращается в полужидкую массу), легкий. Твёрдость по Бринеллю $0,2 \text{ Мн/м}^2$ ($0,02 \text{ кгс/мм}^2$). Свое название он получил по красным линиям в спектре, по которым был обнаружен в 1861 г. немецким химиком Р. Бунзеном совместно с немецким физиком Г. Кирхгофом.

Цезий – белый золотистый металл с объемно-центрированной кристаллической решеткой; при комнатной температуре находится в полужидком состоянии; пары окрашены в зеленовато-синий цвет. По чувствительности к свету цезий превосходит все другие элементы. Катод из цезия испускает поток электронов даже под действием ИК-излучения с длиной волны $0,80 \text{ мкм}$, максимальная электронная эмиссия наблюдается у цезия при освещении зеленым светом (у других элементов – при действии фиолетовых или УФ-лучей). Цезий окрашивает пламя горелки в фиолетовый цвет.

Химические свойства

Таблица 2.3

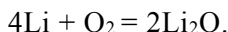
Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Li | Na | K | Rb | Cs |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E^0 (Э*раствор/Э), В | -3,05 | -2,71 | -2,92 | -2,93 | -2,92 |
| (Э*расплав/Э), В | -2,1 | -2,43 | -2,61 | -2,74 | -2,91 |

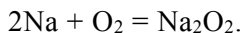
Все щелочные металлы активны в химическом отношении, являются восстановителями. Литий по сравнению с другими щелочными металлами является менее активным элементом, поскольку валентный 2s-электрон значительно ближе расположен к ядру и более прочно связан с ним.

Цезий – самый электроположительный элемент и обладает высокой активностью.

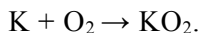
Кислород воздуха окисляет литий до оксида (другие щелочные металлы образуют с кислородом пероксиды, суперпероксиды) и с азотом реагирует при обычной температуре, выше 200 °С воспламеняется:



На воздухе натрий окисляется, покрываясь рыхлыми продуктами взаимодействия, на воздухе горит с образованием пероксида:



Легко реагирует с кислородом воздуха с образованием KO_2 :



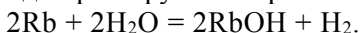
Рубидий хранят в вакууме, так как на воздухе он сразу воспламеняется самопроизвольно и сгорает ярким розовато-фиолетовым пламенем. Образуются соединения с высоким содержанием кислорода – перекиси Rb_2O_2 и надперекиси рубидия RbO_2 (при недостатке кислорода образуется окись Rb_2O).

С сухим кислородом цезий воспламеняется, образуя надпероксид CsO_2 с примесью пероксида Cs_2O_2 .

Все металлы энергично взаимодействуют с водой с высоким экзо-эффектом:

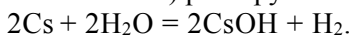


С водой рубидий реагирует со взрывом:

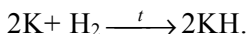


По свойствам RbOH сильно напоминает гидроксид калия KOH .

Цезий (начиная с -116°C) реагирует с водой со взрывом:



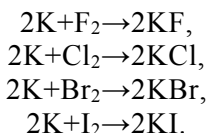
Литий соединяется с водородом при нагревании до 500–800 °С, образуя гидрид LiH, калий при нагревании до 200–350 °С:



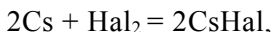
Высокая активность лития по отношению ко многим газам, в том числе и к постоянно находящимся в воздухе, требует особых условий его хранения; обычно его хранят под слоем парафинового, вазелинового или трансформаторного масла в металлических банках.

Все металлы взаимодействуют бурно со всеми галогенами, натрий самовоспламеняется. Металлы при небольшом нагревании реагируют с водородом, серой, другими неметаллами.

Так, калий воспламеняется в атмосфере F₂, слабо взаимодействует с жидким Cl₂, но взрывается при соприкосновении с Br₂ и растирании с I₂:

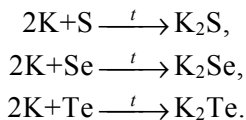


При контакте с межгалогенными соединениями воспламеняется или взрывается.



если Hal₂ = F₂, Cl₂, то цезий воспламеняется, если Br₂ (жидкость) – взрывается, если I₂ – реакция протекает медленно.

С S, Se и Te при слабом нагревании калий образует соответственно K₂S, K₂Se и K₂Te:



При нагревании с P в атмосфере азота калий образует K₃P и K₂P₅.

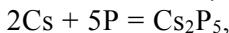
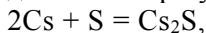
С азотом реагирует только под влиянием электрического разряда (3000–8000 °С).

С графитом при 250–500 °С образуются слоистые соединения состава C₈K–C₆₀K.

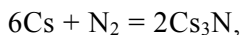
Рубидий с воспламенением соединяется с хлором и другими галогенами, а с серой и фосфором – со взрывом. Вступает в реакцию почти со всеми элементами: с водородом и азотом (гидриды и нитриды), с бором и кремнием (бориды и силициды), с золотом, кадмием, ртутью (ауриды, кадмиды, ртуридиы) и многими другими.

Цезий реагирует:

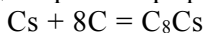
– с серой, фосфором, селеном при нагревании со взрывом (при длительном взаимодействии образуется полисульфид):



– жидким азотом при электрическом разряде между электродами:

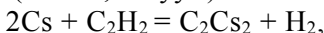


– углеродом в виде порошка графита (200–500 °C):

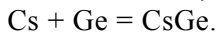
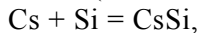


(при более высоких температурах C_{24}Cs , C_{36}Cs и другие карбиды),

– ацетиленом (300 °C, вакуум):



– кремнием и германием (в атмосфере Ar, 600 °C)



При 300 °C его пары разрушают стекло, вытесняя из него кремний.

С разбавленными минеральными кислотами литий взаимодействует бурно, с образованием соответствующих солей и выделением водорода; с концентрированной H_2SO_4 реагирует медленно; концентрированная HNO_3 быстро окисляет литий, причём в результате выделения большого количества тепла в этой реакции металл расплавляется и воспламеняется. В жидком аммиаке литий растворяется с образованием амида LiNH_2 , при этом раствор окрашивается в синий цвет.

С разбавленными кислотами калий реагирует со взрывом и воспламенением, причём H_2SO_4 восстанавливается до S^{2-} , S^0 и SO_2 , а HNO_3 – до NO , N_2O и N_2 .

Рубидий, цезий бурно взаимодействуют с большинством кислот: $2\text{Rb} + 2\text{HCl} = 2\text{RbCl} + \text{H}_2$. Почти все соли рубидия хо-

рошо растворимы в воде. Мало растворимы перхлорат RbClO_4 , хлороплатинат $\text{Rb}^2[\text{PtCl}_6]$ и некоторые др.; они используются для аналитического определения Rb наряду с методом пламенной фотометрии, основанным на свойстве паров Rb и его соединений окрашивать пламя в ярко-красный цвет.

Калий энергично взаимодействует с оксидами азота, а при высоких температурах – с CO и CO_2 .

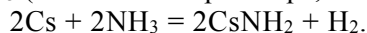
Восстанавливает калий B_2O_3 и SiO_2 , соответственно, до B и Si, оксиды Al, Hg, Al, Ni и др. – до свободных металлов, сульфаты, сульфиты, нитраты, нитриты, карбонаты и фосфаты металлов до оксидов или свободных металлов.

Калий с CO_2 не реагирует заметно при 10–30 °C; стекло и платину разрушает выше 350–400 °C. Цезий взаимодействует с CO_2 и CCl_4 со взрывом.

Калий растворяется в жидком NH_3 (35,9 г в 100 мл при 70 °C), анилине, этилендиамина, ТГФ и диглиме с образованием растворов с металлической проводимостью. Раствор в NH_3 имеет синий цвет, в присутствии Pt и следов воды разлагается, давая KNH_2 и H_2 .

При взаимодействии калия с NH_4N_3 в жидком NH_3 образуется азид KN_3 .

Цезий с NH_3 (в аммиачном растворе, $t = 120$ °C):

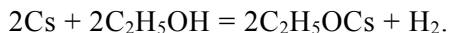


Растворяется в жидком NH_3 , алкиламинах и полиэфирах, образуя синие растворы, обладающие электронной проводимостью.

Калий не растворяется в жидких Li, Mg, Cd, Zn, In, Al и Ga и не реагирует с ними.

Все металлы образуют амальгамы. Также с другими металлами Al, Sn, Hg образуют интерметаллические соединения (например, в амальгаме существуют соединения NaHg_4 и Na_2Hg_2).

Все металлы со спиртами образуют алкоголяты, с галогеналкилами и галогенарилами, соответственно, калийалкилы и калийарилы:



Применение

Rb – дорогой металл: 2,5 доллара за 1 г (малые запасы). Используется мало – в авиастроении, при создании ракетной (детали сверхзвуковых самолетов, оболочки ракет и др.) и ядерной, атомной техники (отражатели, замедлители нейтронов).

Цезиевая плазма. Ученые изучают ее свойства и условия образования. Возможно, она станет «топливом» плазменных двигателей будущего. Кроме того, работы по исследованию цезиевой плазмы тесно связаны с проблемой управляемого термоядерного синтеза. Многие ученые считают, что целесообразно создавать цезиевую плазму, используя высокотемпературную тепловую энергию атомных реакторов, т. е. непосредственно превращая эту тепловую энергию в электрическую.

Атомные часы. Ядро атома цезия и его валентный электрон обладают собственными магнитными моментами. Эти моменты могут быть ориентированы двояко – параллельно или антипараллельно. Реакция между энергиями обоих состояний постоянна, и, естественно, переход из одного состояния в другое сопровождается колебаниями со строго постоянными характеристиками (длина волны 3,26 Гм). Используя это свойство, ученые создали цезиевые «атомные часы» – едва ли не самые точные в мире.

Металлы также применяются в электротехнике.

Калий – материал электродов в химических источниках тока; компонент катодов-эмиттеров фотоэлементов и термоэмиссионных преобразователей, а также фотоэлектронных умножителей; геттер в вакуумных радиолампах; активатор катодов газоразрядных устройств. Цезий используют в качестве фотоэлемента, поскольку он обладает фотоэлектрическими свойствами. Свет, попадающий на катоды, изготовленные из этих металлов, возбуждает в цепи электрический ток. Фотоэффект наступает под действием длинных волн видимого спектра – красных, т. е. для возбуждения тока в рубидиевом фотоэлементе требуются меньшие затраты энергии (в случае платины для этого требуются лучи с очень малой длиной волны, т. е.

нужно больше энергии). В этом отношении рубидий уступает только цезию, который чувствителен не только к световым, но и к невидимым инфракрасным лучам. Фотоэлементы широко применяются в звуковом кино, телевидении, автоматизации сложных производств, в управлении работой на расстоянии агрегатов и машин, в частности в атомной технике.

Цезий используется в газопоглотителях для радиоламп, вакуумных приборах для инфракрасной сигнализации, разрядных светящихся трубках, низкотемпературных аккумуляторах, выпрямителях, специальных рентгеновских трубках и т. п.). Применение цезия для изготовления вакуумных приборов – освоенная область его промышленного использования.

Соединения цезия – сырье для керамики. Они применяются в керамическом производстве. Используются цезийсодержащие стекла. Изучение светопреломления опытных стекол показывает, что с повышением содержания в них Cs^{137} показатель преломления значительно возрастает. Применение цезиевого минерала поллуцита при изготовлении стекла повышает его химическую стойкость. Изучение стекол в системах $\text{Cs}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cs}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ выявило, что цезиевые стекла обладают высоким линейным коэффициентом теплового расширения ($1,95 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при 20–400 °C). Намечены пути получения цезиевых стекол, обладающих металлическими электродными функциями.

В сельском хозяйстве используются калийные удобрения. Растения ежегодно извлекают из почвы большое количество калия.

Применение сплавов. Сплавы алюминия при содержании в них до 2,94 % Li обладают высокой пластичностью и повышенной устойчивостью к коррозии. Наибольший интерес представляет сплав склерон (%): Zn – 12; Cu – 2; Mn – 0,5–1; Fe – 0,5; Si – 0,5; Li – 0,1; остальное – Al. Его предел прочности при растяжении, упругость и твердость выше, чем у сплавов типа дюралюминия, и по своим физическим свойствам он подобен мягкой стали или латуни. Аналогичными свойствами обладает аэрон (4 % Cu; 0,1 % Li; остальное – Al). Эти сплавы применяются для изготовления деталей автомашин и основных рам

трамвайных и железнодорожных вагонов. Присадки небольших количеств лития к магнию увеличивает его прочность, улучшают литейные свойства и повышают коррозионную стойкость на воздухе. Сплавы магния, содержащие 10 % Li и более, имеют кубическую объемно-центрированную решетку и характеризуются высокими физическими свойствами. Добавка лития к свинцу придает сплаву более мелкозернистую структуру, повышает твердость, замедляет его рекристаллизацию. Присадка 0,05 % Li или менее заметно улучшает механические и физические свойства свинца, повышая вязкость и твердость, предел прочности при растяжении и модуль упругости. Добавка 0,6 % Li в сплавы цинка для литья под давлением снижает пористость и улучшает структуру.

Сплавы лития с кальцием применяются в металлургии меди, свинца, никеля и железа как активные раскислители. Используются два сплава (вес. %): 50 Li, 50 Ca и 30 Li, 70 Ca. Добавки сплавов Li-Ca давно применяются для улучшения химических свойств и повышения (на 3–4 %) электропроводности кадмиевых, кремнистых и оловянных бронз. Из тройных систем наиболее подробно изучались: Al-Mg-Li, Al-Zn-Li, Al-Cu-Li, Mg-Ag-Li, Pb-Ca-Li, Pb-Na-Li. Некоторые сплавы этих систем, а также другие тройные сплавы нашли применение в технике. Например, сплавы системы Al-Mg-Li под общим названием «магналий» ценятся как коррозионноустойчивые материалы с хорошими физическими свойствами. Тройные сплавы этой системы с содержанием 15–25 % Li (сверхлегкие сплавы лития) рекомендуются как конструкционные для тех случаев, когда требуется уменьшить вес конструкции.

Не только содержащие литий, но и обработанные им сплавы имеют хорошую структуру, пластичность и высокий предел прочности. Поэтому лигатуры лития с Cu, Ag, Zn, Ca и Al получили применение при дегазации, раскислении и десульфуризации расплавленных металлов и сплавов на основе Cu, Zn, Mg, Al, Pb, Ni, а также на основе бронз, монель-металла и благородных металлов.

Биологическая роль

Na, K – одни из наиболее важных для жизни элементов. NaCl составляет 0,9 % плазмы крови и внеклеточных жидкостей, калий концентрируется внутри клеток. Внутри клеток мало ионов Na^+ (около 0,01 моль/л) и много ионов K^+ (0,12 – 0,16 моль/л). В крови Na^+ около 0,12 моль/л и соотношение Na^+ и K^+ близко к таковому в морской воде. Существование Na-K-градиента с внутренней и внешней стороны клеточной мембраны приводит к возникновению разности потенциалов, благодаря чему передаются нервные импульсы и сокращаются мышцы. Фермент АТФ-аза, катализирующий гидролиз АТФ, связывает и освобождает ионы Na^+ и K^+ на определенных стадиях реакции, при этом перемещаются их ионы (селективное перекачивание). Ионы натрия осуществляют физиологический контроль и пусковые механизмы биологических реакций, способствуют передаче нервного импульса.

Калий совершенно необходим для нормального развития и жизни человека и животных. Общее содержание калия в организме человека составляет около 2000 мг/кг массы тела, что для взрослого человека равняется примерно 140 г.

Главными функциями калия считаются:

- регулирование водного баланса и кислотно-щелочного равновесия;
- уравнивание кровяного давления и нормализация ритмов сердечной мышцы;
- поддержание активности нервно-мышечных клеток;
- регулирование деятельности ферментов, связанных с превращением углеводов и белков.

Около 1,5 % калия находится в мышечной ткани. Приблизительно 90 % поступающего с пищей калия быстро выводится из организма. Для того чтобы поддерживать его нормальную концентрацию в плазме и внутритканевой жидкости, взрослому человеку необходимо потреблять 2–4 г калия в день. При нормальной работе почек и обычном питании, с которым в организм поступает 1,6–5,9 г калия в день, не существует опасности возникновения его избытка. Обычно на долю твердых

продуктов приходится 87 % дневного потребления калия, а на долю жидких, включая питьевую воду, – 13,5 %.

Cs – постоянный химический микрокомпонент организмов растений и животных, его недостаток в организме человека вызывает эпилепсию, а также неспособность организма бороться с венерическими заболеваниями. В медицине используется для получения снотворных и болеутоляющих средств. Морские водоросли содержат 0,01–0,1 мкг цезия в 1 г сухого вещества, наземные растения – 0,05–0,2 мкг. Животные получают цезий с водой и пищей. В организме членистоногих около 0,067–0,503 мкг/г цезия, пресмыкающихся – 0,04 мкг, млекопитающих – 0,05 мкг. Главное депо цезия в организме млекопитающих – мышцы, сердце, печень; в крови – до 2,8 мкг/л. Цезий относительно малотоксичен; его биологическая роль в организме растений и животных окончательно не раскрыта.

Важнейшие соединения

Большинство соединений цезия бесцветно (встречаются белые соединения) и легко растворимо в воде. Простые соли цезия растворяются лучше, чем соли рубидия, а двойные или комплексные соли цезия менее растворимы.

Оксиды

Получение

Li₂O

1. Из металлического лития возможно лишь при действии алюминия, магния или кремния при температурах выше 1000 °С.

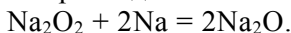
2. Непосредственное окисление лития при нагревании выше 200 °С. Одновременно с Li₂O также может образовываться некоторое количество перекиси лития Li₂O₂. Однако термическая устойчивость перекиси, в отличие от перекисей других щелочных металлов, невелика: при 195 °С она полностью разлагается на Li₂O и O₂.

3. Для получения очень чистой Li₂O можно исходить из Li₂O₂, прокаливая его при температуре выше 200 °С.

4. Можно получить при нагревании нитрата, гидроксида или карбоната в токе сухого водорода при температуре выше 800 °С.

Na₂O

Восстановление пероксида металлическим натрием:



K₂O

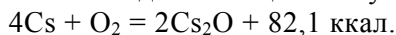
1. Взаимодействие калия с KOH, K₂O₂, KNO₂ или KNO₃ при нагревании (например: $\text{KNO}_2 + 3\text{K} \rightarrow 2\text{K}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$).

2. Из смеси K₃N и KNO₂ при её нагревании.

3. Окисление K, растворённого в жидком NH₃, кислородом.

Cs₂O

1. Медленное взаимодействие цезия с сухим кислородом:



Над металлическим цезием, помещенным в стеклянную трубку, которая охлаждается извне сухим льдом, пропускают медленный ток сухого кислорода до тех пор, пока поверхность цезия не станет матово-черной. Затем трубку нагревают приблизительно до 200 °С для возгонки непрореагировавшего металлического цезия, который осаждается на холодных стенках трубки.

2. Технический оксид цезия – нагревание перекиси, надперекиси или нитрата цезия с металлическим цезием.

Физические свойства.

Li₂O – бесцветное кристаллическое вещество с элементарной ячейкой типа флюорита (CaF₂), построенной из 4 молекул.

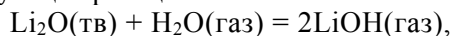
K₂O – бесцветные кристаллы.

Cs₂O – пурпурно-красные (при обычной температуре), черные (при 250 °С) и желтые (при – 180 °С) кристаллы.

Химические свойства.

Li₂O – термически устойчивое соединение, начинает сублимироваться только выше 1000 °С.

В вакууме давление пара Li₂O при 1000 °С незначительно, но в присутствии паров воды давление возрастает. Это объясняется следующей реакцией:



в которой благоприятное изменение свободной энергии определяется возрастанием энтропии в связи с образованием второй молекулы газа.

Все оксиды щелочных металлов соединяется с водой, образуя гидроксиды. Реакция протекает с сильным разогреванием, теплота растворения 31,3 ккал/моль (для лития):



Оксид лития легко поглощает CO_2 , образуя карбонат лития Li_2CO_3 . Оксид лития разрушает большинство даже коррозионно-устойчивых материалов, многие металлы и окислы. Ниже 1000 °C устойчивыми против действия Li_2O являются только Ni, Au и Pt; выше 1000 °C Li_2O разрушает даже платину, и устойчивым оказывается только сплав платины с 40 % родия.

Оксид этого металла не восстанавливается водородом, углеродом.

K_2O

На воздухе расплывается, поглощает CO_2 , давая K_2CO_3 . Реагирует со спиртом и эфиром. Реагирует с H_2 , при 250 °C, давая KOH, с NH_3 образует KNH_2 .

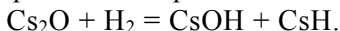
Энергично взаимодействует с галогенами, расплавленной серой с разбавленными кислотами. При нагревании с B_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 образует бораты, алюминаты и полисиликаты. С NO_2 – смесь KNO_3 и KNO_2 .

Cs_2O

При нагревании Cs_2O разлагается на перекись и металлический цезий:



В атмосфере водорода при 180 °C оксид цезия быстро превращается в гидроксид и гидрид цезия:



Оксид цезия с фтором или хлором при 150–200 °C образует галогениды цезия. Cs_2O при 150 °C окисляется кислородом до надперекиси Cs_2O_4 . Оксид цезия бурно реагирует с водой и медленнее со спиртом. С жидким аммиаком окись цезия образует амид и гидроокись цезия.

Применение.

Li₂O

1. Вносится со многими другими соединениями лития в различные системы, составляющие основу таких материалов, как стекло, фарфор, эмали, глазури (благодаря ценным свойствам).

2. Является эффективным плавнем, часто позволяющим сократить общее количество вводимых в состав стекол щелочей, что способствует повышению термостойкости изделий.

3. В составе различных стекол, глазурей и эмалей окись лития снижает вязкость силикатных расплавов, коэффициент термического расширения стеклокерамических материалов и температуру обжига изделий.

K₂O – активатор катализатора губчатого железа, используемого в синтезе NH₃.

Пероксиды

Получение.

Li₂O₂

1. Из её пероксигидрата Li₂O₂·H₂O₂·3H₂O, который выделяют из концентрированного раствора гидроокиси лития, добавляя к нему 30 %-ную H₂O₂ при температуре таящего льда, а затем разбавляя смесь спиртом. Выделенный пероксигидрат лития высушивают в вакууме над пятиокисью фосфора.

2. Из пероксигидрата состава Li₂O₂·H₂O₂·2H₂O, который выделяется в виде ромбических кристаллов при взаимодействии перекиси водорода и этилата лития C₂H₅OLi в среде этилового спирта.

Na₂O₂

Сжигание металлического натрия на воздухе.

KO₂

Пропускание дозированного количества O₂ через раствор калия в жидком NH₃; разложение KO₂ в вакууме при 340–350 °C.

Cs₂O₂

1. Пропускание сухого кислорода через свежеприготовленный раствор металлического цезия в жидком аммиаке.

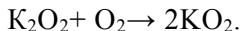
2. Нагревание в алюминиевом тигле металлического цезия в атмосфере сухого кислорода: $2\text{Cs} + \text{O}_2 = \text{Cs}_2\text{O}_2$.

Свойства.

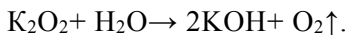
Li_2O_2 – бесцветное вещество. **Na_2O_2** имеет слабую желтоватую окраску, обусловленную примесью супероксида NaO_2 .

Пероксид натрия – очень сильный окислитель. При растворении в воде полностью гидролизуется с образованием пероксида водорода и гидроксида натрия $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH}$. При действии разбавленных кислот также образуется пероксид водорода.

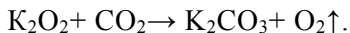
K_2O_2 – бесцветные кристаллы. На воздухе K_2O_2 мгновенно окисляется до KO_2 :



Энергично взаимодействует с водой с образованием KOH и O_2 :



С CO_2 дает K_2CO_3 и O_2 :



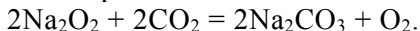
Cs_2O_2 – светло-желтые кристаллы.

Применение.

Li_2O_2

Перекись лития содержит до 35 % легко освобождаемого кислорода и может служить источником его для кондиционирования воздуха в изолированных помещениях (в самолётах, подводных лодках, при кессонных работах и т. д.).

Na_2O_2 применяется для отбеливания тканей, регенерации кислорода воздуха в изолированных помещениях:



Супероксиды и озониды

Супероксид **NaO_2** и озонид **NaO_3** неустойчивы и при обычной температуре медленно разлагаются.

Надпероксиды

Получение.

KO_2 получают сжиганием калия в воздухе, обогащенном влажным O_2 , нагревом до 75–80 °С.

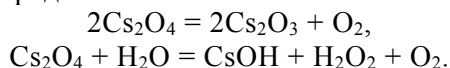
Cs₂O₄ или CsO₂ получают нагреванием металлического цезия в избытке сухого кислорода или при пропускании тока кислорода в течение длительного времени через нагретый до 30–50 °С свежеприготовленный раствор металлического цезия в жидком аммиаке.

Свойства.

КО₂ – желтые кристаллы. Сильный окислитель. Взаимодействует с водой с образованием КОН и О₂. Диссоциирует, например, в бензоле, давая анион-радикал О₂[•]. Сера при нагревании воспламеняется и дает К₂SO₄. С влажными СО₂ и СО надперокад образует К₂CO₃ и О₂; с NO₂ – KNO₃ и О₂; с SO₂ – K₂SO₄ и О₂. При действии концентрированной H₂SO₄ отделяется О₃, при реакции с NH₃ образуются N₂, H₂O и КОН. Смесь КО с графитом взрывает.

Cs₂O₄ или CsO₂

Желтые (или красноватые) кристаллы Cs₂O₄ диссоциируют на Cs₂O₃ и кислород при нагревании в вакууме до 350 °С и растворяются в воде с образованием гидроокиси, перекиси водорода и кислорода:



Гидроксиды

Все гидроксиды щелочных металлов в водных растворах практически нацело диссоциированы и являются сильными щелочами. Проявляют все свойства оснований.

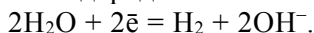
Получение – электролизом солей металлов.

LiOH получают электролизом LiCl. Раствор LiCl подвергают электролизу в ванне с ртутным катодом; при этом на нём образуется амальгама лития состава HgLi, интересная тем, что температура её плавления (609 °С) выше температуры плавления компонентов. При разложении амальгамы водой получается раствор LiOH.

NaOH, КОН в промышленности получают электролизом концентрированных растворов соответственно NaCl и KCl. При

этом одновременно получают хлор и водород. Катодом служит железная сетка, анодом – графит.

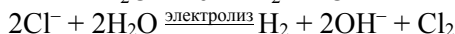
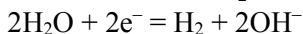
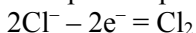
Схему электролиза (на примере KCl) следует представлять так: KCl полностью диссоциирует на ионы K^+ и Cl^- . При прохождении электрического тока к катоду подходят ионы K^+ , к аноду – хлорид-ионы Cl^- . Калий в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до алюминия, и его ионы восстанавливаются (присоединяют электроны) гораздо труднее, чем молекулы воды. Ионов же водорода H^+ в растворе очень мало. Поэтому на катоде разряжаются молекулы воды с выделением молекулярного водорода:



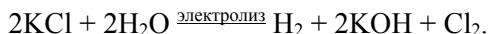
Хлорид-ионы в концентрированном растворе легче отдают электроны (окисляются), чем молекулы воды, поэтому на аноде разряжаются хлорид-ионы:



Общее уравнение электролиза раствора в ионной форме:



или



Аналогично протекает электролиз раствора NaCl. Раствор, содержащий NaOH и NaCl, подвергается упариванию, в результате чего выпадает в осадок хлорид натрия (он имеет намного меньшую растворимость и она мало изменяется с температурой), который отделяют и используют для дальнейшего электролиза.

Для избежания смешивания продуктов применяют диафрагменный способ: катодит и анолит разделены перегородкой из асбеста (стальной дырчатый катод с прилегающей диафрагмой, графитовые аноды). Иногда катодом служит металлическая ртуть, в этом случае разрядки воды не происходит, а получается натрий, который затем переходит в амальгаму. Затем натрий извлекают из амальгамы водой; в этом случае получается чистый NaOH без примеси NaCl.

Физические свойства.

LiOH – бесцветное вещество, $t_{пл} = 471,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

NaOH – белые гигроскопичные кристаллы, $t_{пл} = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

KOH – бесцветные кристаллы; растворим в воде (49,4 % по массе при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), сильно гигроскопичен.

CsOH – белое гигроскопичное вещество, легко растворяется, выделяя тепло, в воде и спирте.

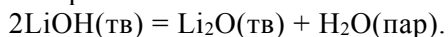
Химические свойства.

Все гидроксиды – сильные основания.

LiOH

По основным свойствам LiOH является переходной от гидроокисей щелочных к гидроокисям щелочноземельных металлов.

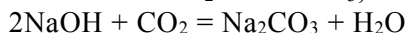
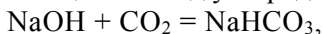
В термическом отношении LiOH недостаточно устойчива; при нагревании разлагается:



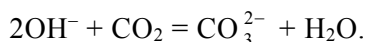
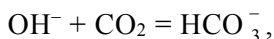
LiOH значительно менее гигроскопична, чем NaOH и KOH, на воздухе сильно карбонизируется с образованием Li_2CO_3 . Гидроксид лития в виде $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ удаётся получить с минимальным содержанием Li_2CO_3 при упаривании растворов LiOH в вакууме, а свободным от Li_2CO_3 – только при кристаллизации в атмосфере инертного газа.

Характерной для LiOH является ее невысокая сравнительно с гидроокисями других щелочных металлов растворимость в воде. Так, растворимость LiOH в воде приблизительно в 5 раз (по массе) меньше растворимости NaOH и KOH. Но LiOH примерно в 100 раз более растворима, чем Ca(OH)_2 , и почти в 4 раза – чем Ba(OH)_2 .

NaOH, KOH – твердые гидроксиды натрия и калия – и их водные растворы поглощают оксид углерода (IV):



или в иной форме:



В твердом состоянии на воздухе NaOH и KOH поглощают влагу, благодаря чему используются как осушители газов.

Калий с влажными газообразными CO_2 , SO_2 , H_2S и NO_2 образует KHCO_3 , KHSO_3 , полисульфиды и смеси KNO_2 и KNO_3 , с HF – смесь KF , KHF_2 , KHF_3 , с CO – HCOOK . Безводный KOH взаимодействует с Br_2 и Cl_2 только при температуре выше 600°C .

Расплавленный KOH реагирует с Be, Al, Ga, Zn, Sn, Pb, Sb и их оксидами и гидроксидами с образованием оксометаллатов (например, KAlO_2 , K_2ZnO_2) и выделением H_2 или H_2O .

Водные растворы KOH с перечисленными выше металлами дают гидроксокомплексы (например, $\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$), при этом выделяется H_2 .

Водные растворы KOH и его расплав взаимодействуют с B, Si, Ge и их оксидами и кислотами с образованием KBO_2 , $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, полисиликатов и полигерманатов.

Гидроксид натрия хранят в плотно закупоренных (так как он поглощает CO_2 из воздуха) полиэтиленовых сосудах. Стеклоянную посуду NaOH разрушает, так как хорошо взаимодействует с оксидом кремния:



KOH, его растворы вызывают тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек. Водные растворы разрушают стекло, расплавы – фарфор.

Применение.

LiOH

1. В больших количествах – добавка к электролиту (50 г на 1 л) щелочных аккумуляторов, повышающая их ёмкость на 20–22 %, расширяющая температурный диапазон действия аккумуляторов и удлиняющая в 2–3 раза срок их службы.

2. Получение стеарата, оксистеарата, олеата, пальмитата лития, добавляемых к смазочным маслам при производстве морозостойких и термостойких смазок, работающих в диапазоне от -50 до $+150^\circ\text{C}$ без изменения свойств. Это смазки, обладающие хорошей механической и химической стойкостью. При производстве некоторых диэфиров и литиевых мыл (стеарат и оксистеарат лития), позволяющих двигателям внутреннего сгорания работать в особо тяжёлых температурных условиях. На

подводных лодках и в противогасах LiOH применяется для поглощения CO₂.

NaOH

Гидроксид натрия является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов химической промышленности, применяется в производстве мыл и других моющих средств, красок, целлюлозы, очистке нефтепродуктов.

KOH

Применяют для получения жидкого мыла, мерсеризованного хлопка, соединений калия, в щелочных аккумуляторах, как абсорбент H₂S, SO₂ и CO₂, осушающий агент для NH₃, N₂O, PH₃ и других не реагирующих с ним газов.

Соли

Соли натрия являются сильными электролитами, хорошо растворимы в воде за исключением некоторых сложных комплексных солей Na[Sb(OH)₆]. Натрий склонен к образованию кислых солей, гидролиз возможен только по аниону.

Гидриды

LiH

Получение:

1. При непосредственном взаимодействии расплавленного лития с чистым водородом (присутствие примесей в исходных продуктах приводит к воспламенению или взрывам).

2. Гидрирование лития в автоклаве при начальном давлении 120 атм. и 310 °С с применением в качестве катализатора WS₂ (или MoS₂ и др.). Гидрид лития выделяется в виде белой хрупкой массы, легко растирающейся в порошок.

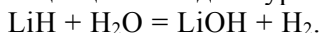
Свойства.

LiH – бесцветное кристаллическое вещество, плотность при 25 °С равна 0,775 г/см³.

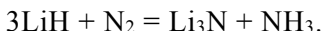
LiH – типичный представитель группы солеобразных гидридов, к которой относятся гидриды Ca, Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs. Устойчивость соединений этих металлов с водородом уменьшается в указанном ряду. Гидрид лития при этом значи-

тельно устойчивее других. Этот факт ещё раз подчёркивает близость свойств лития и щелочноземельных металлов. Это сказывается в том, что гидриды всех перечисленных металлов (кроме LiH) труднее получить в строго стехиометрическом соотношении их компонентов, и многие из них имеют столь высокое давление пара, что температуру плавления определить не удаётся. При хранении на свету (или под действием ультрафиолетовых лучей) LiH приобретает голубую окраску вследствие частичного разложения с выделением тонкодиспергированного лития.

В отсутствие воздуха LiH плавится при 680–697 °С почти без разложения (точная $t_{пл} = 688$ °С). Аналогично галогенидам лития имеет достаточно высокую электропроводность, поэтому может быть подвергнут электролизу в расплавленном состоянии; при этом литий выделяется на катоде, водород – на аноде. Интенсивное разложение LiH начинается выше температуры плавления. В вакууме LiH начинает сублимироваться при температуре 220 °С с частичным разложением, при 450 °С наблюдается заметная диссоциация. С водой бурно реагирует:

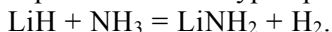


При нагревании гидрида лития с азотом образуются нитрид лития и аммиак:



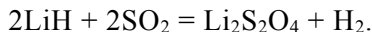
С кислородом LiH реагирует только при температуре красного каления; при взаимодействии с сухим хлором образуется LiCl; последний получается при нагревании LiH с газообразным HCl.

Длительное нагревание LiH до температуры красного каления с углеродом, кремнием, фосфором и серой приводит к образованию бинарных соединений с этими элементами. При взаимодействии LiH с жидким аммиаком при обычной температуре получается амид лития LiNH₂ и выделяется водород; газообразный аммиак при 440–460 °С бурно реагирует с LiH:

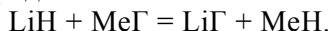


Гидрид лития обладает резко выраженными восстановительными свойствами. Он легко восстанавливает окислы, суль-

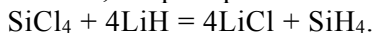
фиды, хлориды. Так, уже при комнатной температуре протекает реакция:



Выше 50 °С реакция завершается образованием сульфида лития Li_2S . Двуокись углерода восстанавливается гидридом лития до углерода. При высоких температурах LiH активно взаимодействует с металлами, с SiO_2 и силикатами. Поэтому в условиях повышенных температур аппаратуру из кварца, стекла и фарфора применять нельзя. Гидрид лития взаимодействует почти со всеми хлоридами (иногда очень бурно, даже со взрывом) и другими галогенидами; в результате образуются галогениды лития и новые гидриды:



Реакции подобного типа могут служить основой синтеза гидридов ряда элементов, например:

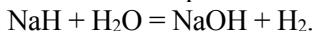


NaH

Получение: действие водорода на расплавленный Na под слоем масла.

Свойства.

Гидрид NaH имеет ионное строение со структурой типа NaCl. Разлагается при нагревании до температуры плавления. Реагирует с водой с выделением водорода:

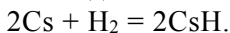


Применение: в качестве сильного восстановителя, для очистки поверхности металлов от оксидов, для получения водорода, в органическом синтезе.

CsH

Получение:

1. Взаимодействие исходных элементов при 400 °С:



2. Нагревание оксида Cs_2O при 150 °С в токе водорода.

Свойства.

CsH – белые кубические кристаллы (решетка типа NaCl). Он менее устойчив, чем гидриды остальных щелочных металлов.

Соли бескислородных кислот

Галогениды

LiHal

Литий образует по одному простому соединению с каждым из галогенов.

LiF

Получение:

1. Взаимодействие Li_2CO_3 и плавиковой кислоты.
2. Реакция осаждения LiF из растворов солей лития с помощью фторидов калия, натрия или аммония (менее чистый LiF):
$$\text{LiA} + \text{MeF} = \text{LiF} + \text{MeA}.$$

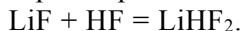
Свойства.

LiF – бесцветное кристаллическое вещество, характеризующееся кубической гранецентрированной решёткой с элементарной ячейкой типа NaCl, построенной из 4 молекул.

Фторид лития – наиболее тугоплавкий и высококипящий из галогенидов лития.

LiF негигроскопичен и принадлежит к малорастворимым солям лития. Не образует кристаллогидратов. Растворимость LiF в воде понижается в присутствии аммиака и особенно (даже малых количеств) фторида аммиака. В отличие от других галогенидов лития LiF не растворяется в большинстве органических растворителей.

Соляная кислота не растворяет LiF, но газообразный HCl переводит его в LiCl. Фторид лития легко растворяется при обычной температуре в азотной и серной кислотах, а с плавиковой кислотой (не ниже 30 %) образует гидрофторид, выделяющийся при выпаривании раствора в виде мелких кристаллов:



Сухой LiHF_2 на воздухе даже при комнатной температуре выделяет HF, переходя в LiF. Гидрофторид лития мало растворим в воде, хотя и несколько больше, чем LiF; при растворении отщепляется HF.

Фторид лития образует ряд двойных соединений с фторидами многих элементов.

Применение.

Незначительная растворимость LiF в воде использовалась в аналитической химии для отделения лития от других щелочных металлов и его количественного определения после перевода LiF в сульфат лития. Фторид лития применяется в качестве компонента многих флюсов, используемых при плавке металлов и при сварке Mg, Al и легких сплавов, а также при получении алюминия в бокситкриолитовых ваннах.

Большое значение LiF приобрёл в производстве специальных стёкол. Кристаллы LiF нашли применение вместо CaF₂ в производстве оптических приборов, так как они прозрачны для лучей с длиной волны до 1000 Å и имеют практически постоянную дисперсию в пределах всего видимого спектра.

LiCl

Получение:

1. Прямое взаимодействие лития в атмосфере хлора.
2. Обменные реакции.

Свойства.

LiCl – бесцветное вещество, весьма гигроскопичен и расплывается на воздухе сильнее, чем CaCl₂ (отличие от NaCl и KCl).

LiCl обладает очень высокой растворимостью. Увеличивающейся с повышением температуры (в отличие от KCl и особенно NaCl).

Применение.

LiCl используется для получения как чистого лития, так и его соединений.

NaCl (поваренная соль). Является наиболее распространенным. Хлорид натрия в кристаллическом состоянии имеет высокосимметричную структуру с координационным числом $\text{Na}^+ = 6$, окруженным октаэдрически ионами Cl^- . Получают поваренную соль из природных залежей или выпариванием морской воды, для очистки от Ca^{2+} и Mg^{2+} к раствору NaCl добавляют соду. Хлорид натрия является сырьем для получения других соединений натрия, применяется в пищевых продуктах.

KF

Встречается в природе в виде редкого минерала кароббита.

Получение: взаимодействие водных растворов HF или NH_4F с KOH или солями калия.

Свойства.

KF – бесцветные кристаллы, растворяется в воде (45 % по массе при 18,6 °C), токсичен (ПДК 3 мг/м³).

С фторидами металлов даёт комплексные соединения (фторометаллаты), например ($\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$).

Применение: используют для синтеза гидрофторидов калия, $\text{K}[\text{PF}_6]$ и фторометаллов калия, как фторирующий реагент в органическом синтезе, компонент кислотоупорных замазок, специальных стекол, флиака (эвтектическая смесь KF, NaF и LiF).

KCl

Встречается в природе в виде минерала сильвина. Сырьё для получения KCl – природный сильвинит (смесь сильвина с галитом NaCl), содержащий обычно 20–40 % KCl, а также минерал карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

KCl – бесцветные кристаллы, растворимость в воде (г в 100 г): 28,1 (0 °C).

KBr

Получение:

1. Взаимодействие Br_2 с KOH в присутствии NH_3 .
2. Реакция Br_2 , CaBr_2 или FeBr_2 с солями калия.

Свойства.

KBr – бесцветные кристаллы, растворимость в воде (г в 100 г): 54,0 (0 °C), растворяется в жидком NH_3 , метаноле, этаноле, глицерине, жире. Образует непрерывный ряд твердых растворов с KCl.

Применение: седативное средство в медицине, компонент травителя при гравировании, при изготовлении фотоэмульсий, противовуализирующее вещество в фотографии. Монокристаллы используют при изготовлении призм для ИК-спектроскопии, порошкообразный KBr – матрица при снятии ИК-спектров твёрдых веществ.

KI

Получение:

Взаимодействие I_2 с KOH в присутствии HCOOH или H_2O_2 .

Свойства.

KI – бесцветные кристаллы, растворимость в воде (г в 100 г): 127,8 (0 °C), растворяется в жидком NH_3 , метаноле, этаноле, ацетоне, глицерине. На свету окисляется O_2 воздуха (с выделением I_2) и приобретает желтоватую окраску, поэтому KI следует хранить в склянках из темного стекла. С концентрированной HNO_3 и H_2O_2 дает KIO_3 , с Cl_2 и Br_2 – $K[ICl_2]$ и $K[IBr_2]$, с концентрированным водным раствором $CuSO_4$ – CuI , I_2 и K_2SO_4 .

Применение: лекарственное средство в медицине и ветеринарии, реактив в йодометрии, противовуалирующее вещество в фотографии, компонент электролита в электрохимических преобразователях; добавка для повышения растворимости I_2 в воде и полярных растворителях, микроудобрение.

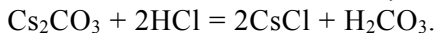
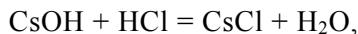
CsF

Получение: нагревание выше 200 °C фторгидрида фторида цезия $CsF \cdot HF$ с фторидом аммония или в атмосфере фтористоводородной кислоты. Фторгидрид фторида цезия $CsF \cdot HF$ осаждается в виде расплывающихся бесцветных кристаллов при упаривании раствора карбоната цезия Cs_2CO_3 в избытке фтористоводородной кислоты.

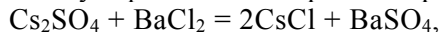
CsCl встречается в природе в минеральных водах.

Получение:

1. Нейтрализация гидроксида или карбоната цезия соляной кислотой:



2. Обработка сульфата цезия хлоридом бария:



3. Разложение в вакууме при 400 °C $Cs_3Sb_2Cl_9$.

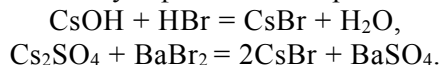
4. Термическое разложение комплексного соединения $Cs_2[PtCl_6]$.

Свойства.

Хлорид цезия образует с хлоридами некоторых элементов (SbCl_3 , InCl_3 , BiCl_3 , SnCl_3 , PtCl_4 и т. д.) малорастворимые двойные или комплексные соли. Благодаря этому свойству CsCl используют в количественном микроанализе. Хлорид цезия применяют для получения металлического цезия.

CsBr

Получение: обработка гидроксида, карбоната цезия или порошкообразного поллуцита бромистоводородной кислотой или взаимодействием сульфата цезия с бромидом бария:



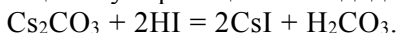
Свойства.

CsBr – растворимые в воде и спирте бесцветные кубические кристаллы с решеткой типа $\alpha\text{-CsCl}$ (межионное расстояние 3,71 Å); плотность 4,44 г/см³, $t_{\text{пл}} = 636^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1300^\circ\text{C}$.

Известны полибромиды цезия CsBr_3 и CsBr_5 , а также хлоробромиды CsBrCl_2 и CsClBr_2 . Бромид цезия с бромидом и хлоридами некоторых элементов образует ацидокомплексы.

CsI

Получение: упаривание растворов ниже 68°C , образующихся при нейтрализации карбоната цезия йодистоводородной кислотой, или реакцией сульфата цезия с йодидом бария:



CsI кристаллизуется в виде растворимых в воде и спирте бесцветных кристаллов.

Сульфиды

K_2S

Получение: взаимодействие калия или K_2CO_3 с серой без доступа воздуха, восстановлением K_2SO_4 углеродом.

Свойства.

K_2S – бесцветные кристаллы, хорошо растворяется в воде, подвергаясь гидролизу, растворяется в этаноле, глицерине; гигроскопичен; образует ди- и пентагидраты – бесцветные кристаллы. Легко окисляется на воздухе до $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при поджиге

нии сгорает с образованием SO_2 . Образует соединения с сульфидами Ag, Pb, Sn и др.

Применение: K_2S – компонент светочувствительных эмульсий в фотографии, аналитический реагент для разделения сульфидов металлов, компонент составов для удаления наружного слоя шкур.

KHS

Получение: насыщением водного раствора KOH сероводородом.

Свойства.

KHS – бесцветные кристаллы, растворяется в воде и этаноле, при кипячении водного раствора выделяется H_2S .

Применение: в аналитической химии для разделения тяжелых металлов.

Полисульфиды K_2S_x ($x = 2 - 6$)

Получение:

1. Нагревание K_2S с S.
2. Взаимодействие растворов KOH или K_2S с S (водные растворы K_2S_x).
3. Спекание K_2CO_3 с избытком S на воздухе – газ – «серная печень» – смесь K_2S_x с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Свойства.

K_2S_x – желтые или красные кристаллы, растворяются в воде, этаноле; при нагревании отщепляют S.

Применение: для сульфидирования стали и чугуна; «серная печень» – для лечения кожных заболеваний, как пестицид.

Цианиды

KCN

Получение: взаимодействием HCN с избытком KOH.

Физические свойства.

KCN (цианистый калий) – бесцветные кристаллы, растворим в воде, плохо растворим в этаноле, не растворим в углеводородах. Высокотоксичен, вызывает удушье вследствие паралича тканевого дыхания. Порошки и растворы KCN раздражают кожу. ПДК 0,0003 мг/л (в пересчете на HCN). Смертельная доза для человека 120 мг.

Химические свойства.

KCN – типичный представитель *цианидов* щелочных металлов. Выше 634 °С окисляется кислородом или PbO до KNCO.

Во влажном воздухе взаимодействует с CO₂, давая K₂CO₃ и HCN. Образует комплексы с переходными металлами, например K₄[Fe(CN)₆].

Применение.

KCN – реагент для извлечения Ag и Au из руд, реактив в комплексометрическом анализе для определения Ag, Ni и Hg, компонент электролитов для очистки Pt от Ag и для гальванического золочения и серебрения. Его используют также для получения нитрилов, цианата калия KNCO.

Соли кислородсодержащих кислот

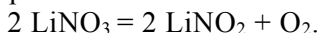
Нитраты

LiNO₃

Получение: взаимодействием гидроксида или карбоната лития с разбавленной азотной кислотой при последующем глубоким упаривании раствора и нагревании солевого остатка в вакууме до 200 °С.

LiNO₃ – бесцветное прозрачное вещество, весьма гигроскопичен, хорошо растворяется в воде, легко образуя перенасыщенные растворы; растворимость резко увеличивается с повышением температуры.

При 600 °С LiNO₃ начинает разлагаться с выделением кислорода и оксидов азота. Возможно, что промежуточным продуктом при разложении является нитрит лития, так как в определённом температурном режиме может иметь место реакция:



Применение: в пиротехнике (сигнальные ракеты, трасирующие составы); для стабилизации жидкого аммиака, потребляемого в холодильных установках и в сельском хозяйстве.

NaNO₃

Нитрат натрия применяется как азотное удобрение, как окислитель.

KNO₃

Получение:

1. Обменная реакция между KCl и NaNO₃.
2. Действие HNO₃ или окислительных газов (в основном NO₂) на K₂CO₃ или KCl.

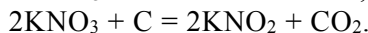
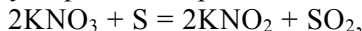
Свойства.

В природе – минерал калийная (индийская) селитра.

KNO₃ – белые кристаллы, очень горькие на вкус. Хорошо растворим в воде. Сильный окислитель при сплавлении (за счет выделения атомарного кислорода): выше температуры плавления разлагается с выделением O₂ сначала до KNO₂, затем до K₂O:

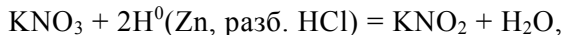


Реагирует с углеродом и серой:



Смеси KNO₃ с органическими веществами легко воспламеняются и горят.

В растворе восстанавливается только атомарным водородом:



Применение: в производстве стекла, как консервант пищевых продуктов, компонент пиротехнических смесей и минеральных удобрений.

Нитриты

LiNO₂

Получение: восстановление соответствующего нитрата или по обменной реакции между LiCl и AgNO₂ (как нитриты других щелочных металлов).

Свойства.

LiNO₂ – бесцветное кристаллическое вещество, из водных растворов кристаллизуется в виде LiNO₂ · H₂O – бесцветных и прозрачных крупных игольчатых кристаллов, плавящихся в своей кристаллизационной воде при 100 °C и теряющих воду при 160 °C.

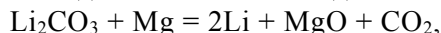
Карбонаты, гидрокарбонаты

Li₂CO₃

Li₂CO₃ – бесцветное мелкокристаллическое вещество, в термическом отношении Li₂CO₃ наименее устойчив среди карбонатов других щелочных металлов, что объясняется высокой поляризующей способностью иона лития. Диссоциация ускоряется в токе водорода. Растворимость карбоната лития значительно ниже растворимости любого из карбонатов щелочных металлов. Кристаллогидратов Li₂CO₃ не образует. При пропускании двуокиси углерода через водную суспензию Li₂CO₃ происходит растворение соли вследствие образования более растворимого гидрокарбоната лития:



Гидрокарбонат лития менее устойчив по сравнению с гидрокарбонатами других щелочных металлов (влияние большой поляризующей способности Li⁺ на ион HCO₃⁻): LiHCO₃ не только не выделен в свободном состоянии, но разлагается при нагревании его раствора с выделением Li₂CO₃. В спирте, ацетоне, этилацетате и многих других органических растворителях Li₂CO₃ не растворяется. При нагревании Li₂CO₃ с магнием или алюминием происходит восстановление до металла:



Реакции протекают бурно и сопровождаются воспламенением или даже взрывом (с магнием).

Применение.

Карбонат лития – важная из выпускаемых промышленностью солей лития, поскольку процесс извлечения лития из исходного минерального сырья часто заканчивается получением Li₂CO₃. В то же время Li₂CO₃ – промежуточный продукт, источник для производства другого технически важного соединения – LiOH и многочисленных солей лития, получаемых вследствие лёгкой растворимости Li₂CO₃ во всех кислотах. Наибольшее применение находит в силикатной промышленности – производстве керамики (керамические массы, эмали, глазури и различные кислотоупорные покрытия) и стекла.

Карбонаты натрия существуют в виде **Na₂CO₃** (кальцинированная сода), **Na₂CO₃ · 10H₂O** (кристаллическая сода), **NaHCO₃** (питьевая сода).

Получение:

1. Основной способ получения соды – аммиачный:

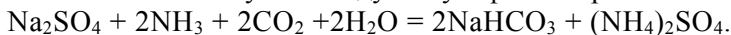


(концентрированный раствор NaCl насыщают аммиаком, а затем обрабатывают двуокисью углерода).

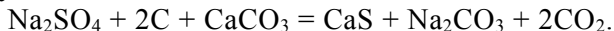
Na₂CO₃ получают прокаливанием:



Аналогично получают соду из сульфата натрия:



2. Соду также получают восстановлением сульфата натрия углем:



Применение: в мыловаренной, бумажной, текстильной, пищевой промышленности, для очистки бокситов и при переработке хромистого железняка FeCr₂O₄. Na₂CO₃ в растворе сильно гидролизован и дает сильнощелочную среду, поэтому применяется в качестве моющего средства.

K₂CO₃

Получение:

1. Карбонизация растворов KOH (получают электролитически) или суспензии MgCO₃ в растворе KCl.

2. Побочный продукт при переработке нефелина в глинозем. В значительных количествах K₂CO₃ содержится в растительной золе.

Свойства.

K₂CO₃ (поташ) – бесцветные кристаллы, растворимость в воде (г в 100 г): 105,5 (0 °C). В водных растворах реагирует с CO₂, давая KHCO₃. С SO₂ образует KHSO₃ и CO₂.

Применение: K₂CO₃ – компонент шихты в производстве оптического стекла, поглотитель H₂S при очистке газов, обезвреживающий агент.

KHCO₃

Получение: взаимодействие CO₂ с растворами K₂CO₃.

Свойства.

KHCO_3 – бесцветные кристаллы, растворимость в воде 33,3 г в 100 г при 20 °С. При 100–120 °С или кипячении водных растворов разлагается на K_2CO_3 и CO_2 .

Применение: компонент жидких моющих средств, источник CO_2 в огнетушащих составах и при производстве безалкогольных напитков.

Сульфаты

Li_2SO_4

Получение:

1. Взаимодействие раствора H_2SO_4 с металлическим литием, оксидом или гидроксидом лития.

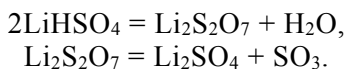
2. Реакция между H_2SO_4 и Li_2CO_3 (чаще). После выпаривания выделяется $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде тонких моноклинных табличек; прокаливание $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к получению мелких призматических кристаллов безводной соли.

Свойства.

Li_2SO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, в термическом отношении Li_2SO_4 более устойчив, чем другие растворимые соли лития, но менее, чем сульфаты других щелочных металлов. Растворимость в воде Li_2SO_4 при комнатной температуре значительно выше растворимости K_2SO_4 , и лишь около 100 °С растворимости двух сульфатов сближаются. Это обстоятельство имеет важное практическое значение для выделения K_2SO_4 из растворов обоих сульфатов, получаемых при переработке литийсодержащего сырья.

В органических растворителях (спирт, пиридин, ацетон, метил- и этилацетат и др.) Li_2SO_4 не растворяется. Сульфат лития образует двойные и типично комплексные соли с сульфатами других щелочных металлов и аммония и рядом двухвалентных металлов. В отличие от сульфатов других щелочных металлов Li_2SO_4 не образует в обычных температурных условиях соединений типа квасцов $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Квасцы $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ существуют лишь при – 2 °С (и ниже).

При взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 сульфат лития переходит в гидросульфат LiHSO_4 . Это соединение менее устойчиво.



Пиросульфат лития может быть получен и из Li_2SO_4 при его обработке рассчитанным количеством разбавленной H_2SO_4 . Возможно получение $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$ взаимодействием Li_2SO_4 с SO_3 методом «быстрого сплавления» при обычном давлении.

Применение.

Сульфат лития находит применение в УЗ-дефектоскопии для изготовления головок щупов.

Сульфат натрия **Na_2SO_4** добывают из залежей, получают при обработке хлорида серной кислотой. Применяется в стекольной промышленности, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – в медицине как слабительное.

K_2SO_4

Образует двойные соли, в том числе квасцы, соли **$2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$** (глазерит), **$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$** (шенит), **$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** (леонит), **$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$** (лангбейнит), **$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** (полигалит), **$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** (сингенит), **$\text{K}_2\text{SO}_4$** (арканит). Встречается в природе в месторождениях калийных солей. K_2SO_4 содержится также в водах соленых озер.

Получение:

1. Обменная реакция между KCl и MgSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeSO_4 .

2. Взаимодействие KCl с H_2SO_4 из природных залежей, например, прокаливанием лангбейнита с углем ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Mg} + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$).

3. Побочный продукт при получении Al_2O_3 из алунита.

Свойства.

K_2SO_4 – бесцветные кристаллы. Растворимость в воде (г в 100 г): 7,35 (0 °C).

Применение: как удобрение, для получения квасцов и других соединений, калия, как компонент шихты в производстве стекла.

K₂S₂O₈ (пероксодисульфат, персульфат)

Получение:

1. Электролиз насыщенных растворов KHSO₄ при 0–7 °С.
2. Растворы, содержащие (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄ и K₂SO₄.
3. Обменные реакции (NH₄)₂S₂O₈ с KHSO₄ или KCl с KOH при 50 °С: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Свойства.

K₂S₂O₈ – бесцветные кристаллы, при нагревании до 65–70 °С разлагается на K₂S₂O₇ и O₂. Устойчив только в совершенно сухом состоянии.

Во влажном воздухе, водном растворе и разбавленной H₂SO₄ разлагается с образованием KHSO₄ и H₂O₂. Пероксодисульфат калия окисляет Cr (II) до Cr₂O₇, Co (II) до Co (III), Ni (II) до Ni (III), Mn(II) – до MnO₄²⁻, I до I₂.

С AgNO₃ взаимодействует с образованием Ag₂O₂. Окислительная активность K₂S₂O₈ увеличивается в присутствии Ag (I). Так, в кипящих кислых растворах, содержащих следы Ag (I), K₂S₂O₈ количественно окисляет Ce(III) до Ce(IV), V(IV) до V(V).

Применение: получение растворов H₂O₂, как окислитель в аналитической химии (в частности, в кинетических методах при определении следов Ag, Fe и V, при фотометрическом определении Mn), для отбеливания жиров и мыла, в качестве инициатора полимеризации, компонента в некоторых ВВ и пестицидов.

KHSO₅ (пероксомоносульфат)

Получение: (в смеси с K₂SO₄ и KHSO₄) взаимодействие охлажденной H₂SO₃ с KOH (или K₂CO₃); реакция KHSO₄ с 80 %-ной H₂O₂ при 80–100°С.

Свойства.

KHSO₅ – бесцветные кристаллы, растворим в воде, водные растворы разлагаются с выделением O₂ и образованием K₂SO₄.

Применяют для отбеливания тканей.

Сульфиты

Li₂SO₃

Получение: при пропускании SO₂ в водную суспензию Li₂CO₃; сначала образуется раствор, из которого при упарива-

нии (или с помощью абсолютного спирта) можно выделить кристаллы $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; из сильноокислого раствора Li_2SO_3 спирт осаждает $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде гигроскопичной массы.

Свойства.

Li_2SO_3 – бесцветное, весьма гигроскопичное вещество, очень неустойчивое и легко окисляющееся на воздухе; плавится в прозрачную жидкость при 445°C с разложением. Из водных растворов выделяется в виде различных кристаллогидратов типа $\text{Li}_2\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6; 2$ или 1).

Фосфаты, фосфиты

Li_3PO_4

Получение:

1. Нейтрализация H_3PO_4 избыточным количеством LiOH . Однако при этом помимо Li_3PO_4 из раствора образуется малоизученный основной фосфат состава $\text{LiOH} \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$.

2. Осаждение Li_3PO_4 из раствора соли лития средним фосфатом калия или натрия; возможно также осаждение Li_3PO_4 с помощью Na_2HPO_4 в слабощелочном растворе:



Прибавление NaOH является обязательным, иначе образуется растворимый LiH_2PO_4 , что ведёт к потерям лития в растворе.

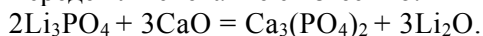
Свойства.

Li_3PO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, термически устойчив – не плавится и не разлагается до температуры красного каления. Легко растворяется в сильных кислотах, труднее в уксусной. Из водных растворов при обычной температуре ортофосфат лития осаждается в виде $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который после длительного высушивания при 60°C переходит в полугидрат $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании кристаллогидратов выше 120°C образуется безводная соль.

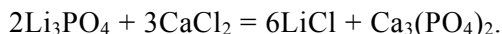
Применение:

1. Малая растворимость Li_3PO_4 в воде неоднократно использовалась в аналитической химии для отделения лития от других щелочных металлов и его количественного определения.

2. В ряде технологических схем получения соединений лития было рекомендовано применять осаждение Li_3PO_4 для доизвлечения лития из различных маточных растворов (содержащих также натрий и калий), остающихся после первичного выделения лития из технических растворов его солей в виде Li_2CO_3 . Для последующего перевода в растворимые соединения лития (поскольку самостоятельного применения Li_3PO_4 не имеет) было предложено использовать каустификацию Li_3PO_4 известью в водной среде или спекание с известью:



Последний процесс, заканчивающийся выщелачиванием спека водой с получением в растворе LiOH , относительно более эффективен, чем каустификация. Однако лучшие результаты даёт реакция:



Она протекает в расплаве при 850°C (выход лития в хлорид составляет около 85 %).

Ортофосфат лития образует две кислые соли: моно- и дигидрофосфат лития.

Фосфаты калия: соли ортофосфорной кислоты – дигидрофосфат KH_2PO_4 , гидрофосфат K_2HPO_4 , фосфат K_3PO_4 ; конденсированные фосфаты.

Получение: взаимодействие H_3PO_4 с водным раствором КОН или K_2CO_3 , реакция H_3PO_4 с KCl при $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

Применение: монокристаллы KH_2PO_4 – модуляторы и преобразователи частоты в лазерной технике; KH_2PO_4 – компонент удобрений, пекарских порошков, пищевых дрожжей, жидких моющих средств, эмульгатор пищевых продуктов и составов для очистки нефтепродуктов, смягчитель воды.

Гидрофосфат – бесцветные гигроскопичные кристаллы, выше 250°C превращаются в полифосфаты. Хорошо растворим в воде и этаноле. Образует кристаллогидраты с 6 и 3 молекулами воды, гексагидрат переходит при $14,3^\circ\text{C}$ в тригидрат, который при $48,3^\circ\text{C}$ полностью обезвоживается.

Получение: взаимодействие H_3PO_4 с водным раствором КОН или K_2CO_3 .

Применение: K_2HPO_4 используют для приготовления буферных растворов, как питательную среду для выращивания плесневых грибов, продуцирующих пенициллины, компонент пищевых дрожжей, антифризов и лекарственных средств.

Фосфат – бесцветные гигроскопичные кристаллы. Растворяются в воде (79,2 г в 100 г при 7,5 °С, 148,1 г при 45,1 °С). Из водных растворов кристаллизуются наона-, гепта-, три- и сесквигидраты.

Получение: аналогично K_2HPO_4 .

Применение: компонент электролитов при получении каучуков методом эмульсионной полимеризации.

Применение: конденсированные фосфаты калия – компоненты жидких моющих средств, антиоксиданты и бактерициды при консервировании мясных продуктов добавки к жидкостям для бурения, краскам, ингибиторы коррозии.

3. Общая характеристика металлов второй группы главной подгруппы (s-элементы)

Строение атома

Бериллий (Be), магний (Mg) – типические элементы. Кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra) – элементы подгруппы кальция – щелочно-земельные металлы, s-элементы II группы.

Таблица 3.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | ${}^4\text{Be}$ | ${}^{12}\text{Mg}$ | ${}^{20}\text{Ca}$ | ${}^{38}\text{Sr}$ | ${}^{56}\text{Ba}$ | ${}^{88}\text{Ra}$ |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Атомная масса | 9,01 | 24,31 | 40,08 | 87,62 | 137,33 | [226] |
| Валентные электроны | (2)2s ² | (8)3s ² | (8)4s ² | (8)5s ² | (8)6s ² | (8)7s ² |
| Металлический радиус атома, нм | 0,113 | 0,160 | 0,197 | 0,216 | 0,221 | 0,235 |
| Радиус иона Э^{2+} , нм | 0,034 | 0,074 | 0,104 | 0,120 | 0,138 | 0,144 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | | | | |
| $\text{M} \rightarrow \text{M}^{1+} + \text{e}$ | 9,32 | 7,65 | 6,11 | 5,69 | 5,21 | 5,28 |
| $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{e}$ | 18,21 | 15,04 | 11,87 | 11,03 | 10,0 | 10,1 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,47 | 1,23 | 1,04 | 0,99 | 0,97 | 0,97 |

В периодической системе данные элементы располагаются во второй группе главной подгруппе. Общая электронная конфигурация невозбужденных атомов – ns². Атомы металлов имеют два валентных электрона на внешнем энергетическом уровне, что определяет валентность, равную 2, и степень окисления, равную +2, и объясняет типичный характер восстановительных реакций. С увеличением атомного номера энергии ионизации атомов уменьшаются, радиусы атомов и ионов увеличиваются, относительная электроотрицательность уменьшается, металлические признаки химических элементов усиливаются.

Характер химической связей в соединениях

Химическая связь в соединениях s-элементов II группы ковалентная полярная. Максимальную ковалентность, равную 4, проявляет бериллий, при химическом взаимодействии его атом возбуждается и один из 2s-электронов промотирует на 2p-орбиталь, т. е. две связи образуются по обменному механизму и две – по донорно-акцепторному. В соединениях атом данного металла помимо степени окисления +2 (устойчивая – соответствует электронной структуре инертного газа) проявляет степень окисления +1 (неустойчивая).

Истинный ионный радиус бериллия – наименьший среди металлов. Наибольшее значение потенциалов ионизации у данного элемента соответствует его малому радиусу, характеризует бериллий как слабо отдающий свои электроны металл, что определяет степень химической активности элемента, образование того или иного типа химической связи при соединении бериллия с другими элементами, в которые вступает магний. В невозбужденном состоянии два его валентных электрона находятся на 3s-орбиталях. В силу этого ионизационный потенциал магния меньше, чем у бериллия, а потому соединения магния характеризуются большей долей ионности связи. На внешнем энергетическом уровне атома магния содержатся два электрона, которые он легко отдаёт для образования стабильной восьми-электронной конфигурации, в результате чего образуются двухвалентные положительно заряженные ионы магния. Поэтому химически магний очень активен, на воздухе окисляется, но образующаяся при этом на поверхности оксидная пленка препятствует дальнейшему окислению.

Комплексообразование

С точки зрения электроотрицательности бериллий, наряду с алюминием, рассматривается как типичный переходный элемент между электроположительными атомами металлов, легко отдающих свои электроны, и типичными комплексообразователями, имеющими тенденцию к образованию ковалентной связи. Таким образом, по характеру своих химических свойств, определяемых особенностями строения электронных оболочек атома, бериллий относится к типичным амфотерным элемен-

там: для него характерны комплексные ионы как катионного, так и анионного типа. Для Be(II) наиболее характерно координационное число 4 (sp^3 –гибридизация валентных орбиталей).

Сравнительная характеристика 2s-элементов с 1s-элементами, с элементами других семейств

По сравнению с 1s-элементами различие в свойствах между элементами IIА- и IIВ- групп меньше.

Сходство с d-элементами II группы:

- степень окисления всех элементов +2;
- в соединениях преобладает ковалентная связь;
- металлический магний образует твердые растворы с кадмием;
- магний как d-элементы образует двойные соли типа щёнитов.

Нахождение в природе

Из-за большой химической активности все элементы в природе встречается только в виде соединений (сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и т. д.) в различных минералах. Содержание в земной коре бериллия – $6 \cdot 10^{-4}\%$, магния – 1,9 %, кальция – 3,4 %, бария – 0,05 %, стронция – $3,4 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Магний состоит из трех стабильных изотопов: ^{24}Mg (78,60 %), ^{25}Mg (10,11 %), ^{26}Mg (11,29 %). Большая часть его находится в воде Мирового океана. В каждом кубометре морской воды содержится около 4 кг магния, всего в водах Мирового океана растворено более $6 \cdot 10^{16}$ т этого металла. Земля также богата магнием – каждый пятидесятый атом земной коры – атом магния. Такие элементы, как кислород, кремний, алюминий, железо, кальций и калий, встречаются чаще магния. Соединения кальция в качестве продуктов выветривания всегда содержатся в почве, в большинстве природных вод. В органической природе кальций встречается в виде фосфата, образует твердое вещество костей, а в виде апатита – твердую часть зубной эмали. В состав яичной скорлупы, раковин и кораллов входит карбонат кальция.

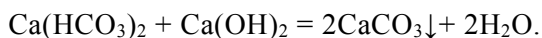
Человеческий организм содержит 0,7–1,4 вес. % кальция. Около 99 % его количества приходится на костную и зубную ткани, а остальная часть распределяется между различными органами и кровью.

Жесткость воды

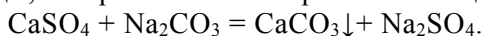
Ионы магния Mg^{2+} и кальция Ca^{2+} определяют жесткость воды. Содержание в природной воде солей кальция и магния оценивают по «жесткости». Различают жесткость карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную). Первая обусловлена присутствием $Ca(HCO_3)_2$, реже $Mg(HCO_3)_2$. Временная может быть устранена кипячением воды, при этом разрушаются бикарбонаты, нерастворимые продукты их распада (карбонаты Ca и Mg) оседают на стенках сосуда в виде накипи. Постоянная жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния, не дающих осадка при кипячении. Это сульфаты и хлориды, из которых особое значение имеет малорастворимый $CaSO_4$, который оседает в виде очень плотной накипи, из-за чего, например, становится неэкономичной работа парового котла (слой накипи толщиной 1 мм повышает расход топлива приблизительно на 5 %). Изолированные от воды слоем накипи стенки котла нагреваются до высоких температур, что приводит к постепенному окислению железа, из-за чего стенки теряют прочность, это может привести к взрыву котла.

Такая вода затрудняет стирку белья, мытье волос и т. п. Это обусловлено растворимостью кальциевых и магниевых солей, взаимодействующих с органическими кислотами моющих средств.

Поскольку очистка воды от растворенных солей при помощи перегонки дорога, в местностях с жесткой водой для ее «умягчения» пользуются химическими методами. Карбонатную жесткость обычно устраняют, прибавляя к воде $Ca(OH)_2$. При этом весь бикарбонат переходит в нормальный карбонат и осаждается:



От некарбонатной жесткости освобождаются добавлением к воде соды, которая вызывает образование осадка:



Воду отстаивают, после чего пользуются ею для питания котлов или в производстве. Для умягчения небольших количеств жесткой воды (в прачечных и т. п.) обычно добавляют к ней немного соды. При этом кальций и магний полностью осаждаются в виде карбонатов, а остающиеся в растворе соли натрия употреблению мыла не мешают. В технике стараются применять именно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ как более дешевый продукт.

Рассмотрим важнейшие минералы.

О к с и д ы

Бромеллит – редкий минерал оксида бериллия (98,02 % BeO).

Берилл (и его разновидности – изумруд, аквамарин, гелиодор, воробьевит, ростерит, бацит): $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ – 14,0 % BeO.

Фенакит: $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ – 45,5% BeO.

Берtrandит: $4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 36,5 % BeO.

Гельвин: $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$ – 11–14,2 % BeO.

Серпентин: $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – водный силикат магния.

Цирролит: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Льюисит: $5\text{CaO} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{TiO}_2$.

Су л ь ф а т ы

Эпсонит ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) встречается в Соликамском и Штасфуртском (Германия) в калийных месторождениях. Его употребляют в качестве утяжелителя хлопка и шелка, как протраву при крашении тканей, в качестве наполнителя бумаги, для пропитки любых материалов с целью уменьшить их горючесть, как удобрение.

Кизерит: MgSO_4 .

Гипс (селенит): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его разновидность – алебастр. Безводный сульфат кальция CaSO_4 – *ангидрит* всегда встречается с каменной солью.

Сингенит: $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$.

Полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Барит (персидный шпат) BaSO_4 содержит 65,7 % BaO, встречается в виде гранул или бесцветных прозрачных трубча-

тых кристаллов (иногда окрашенных примесями в желтый, коричневый, красный, серый, голубой, зеленый или черный цвет) с плотностью 4,3–4,7 г/см³ и твердостью 3–3,5 по шкале Мооса. В природе встречаются разновидности барита, которые содержат сульфат стронция (баритоцелестин), сульфат свинца и радия. Барит применяют в химической промышленности для получения солей бария, используемых в пиротехнике, в производстве красок и лаков, бумажной промышленности, для приготовления фотобумаги, цементирования твердых пород во время бурения нефтяных скважин.

Целестин (SrSO₄) встречается в виде гнезд и залежей в толщах осадочных пород (доломитах, известняках, мергелях). Известны также месторождения гидротермального типа, где он часто ассоциирует со стронцианитом, минералами кальция и бария.

Карбонаты

Магнезит (впервые обнаружен в районе греческого города Магнезии) – почти чистый карбонат магния (MgCO₃). Цвет минерала: снежно-белый, бесцветный, прозрачный, сероватобурый и желтоватый. 90 % добываемого магнезита используется в качестве огнеупорного материала для производства жженого магнезита (технический MgO), магнезитового и хромомагнезитового кирпича. Месторождения магнезита встречаются на Среднем Урале (Саткинское) и в Оренбургской области (Халиловское).

Доломит – CaMg(CO₃)₂ – самый распространенный из магнийсодержащих минералов. Породообразующий минерал белого, сероватого или другого цвета. Кроме производства магния, доломит применяется также в качестве огнеупорного материала и флюса в металлургии и химической промышленности, стекольном производстве и других областях промышленности. Доломиты встречаются в Донбассе, Московской и Ленинградской областях и во многих других местах.

Известняк и мел, мрамор – CaCO₃ – образует горные кряжи.

Натрокальцит: Na₂CO₃ · CaCO₃ · 5H₂O.

Ураноталлит: $2\text{CaCO}_3 \cdot \text{UO}_2(\text{CO}_3) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Витерит (BaCO_3) содержит 77,7 % BaO. Встречается в небольших количествах в России, Англии, Японии, США. Это белая масса с сероватым или желтым оттенком; твердость 3–3,5 по шкале Мооса, плотность 4,25–2,35 г/см³. В витерите часто содержатся карбонат кальция и карбонат стронция: $\text{BaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{BaCO}_3 \cdot \text{SrCO}_3$.

Стронцианит (SrCO_3) накапливается в биосфере, в осадках солёных озёр. Встречается в Архангельской области, Верхнем и Среднем Поволжье, Башкирии, Якутии, Таджикистане, Крыму. Имеет промышленное значение, является источником стронция и его солей.

Н и т р а т ы

Известковая селитра (нитрокальцит): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ф о с ф а т ы

Патит: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$.

Свабит: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$.

Фосфорит: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Монит: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Монетит: CaHPO_4 .

Гердерит: $\text{CaBe}(\text{F}, \text{OH}) \text{PO}_4$ (редкий).

Х л о р и д ы

MgCl₂ (0,13 % магния) содержится в водах океана, в соленых озерах и источниках.

Карналлит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бесцветный, бурый или красный (цвет зависит от наличия примесей) минерал. Применяется в качестве сырья для получения металлического магния и хлора, в качестве удобрения (преимущественно для подзолистых почв). Крупнейшее в мире месторождение его находится в районе города Соликамска (Свердловская область).

Тахгидрит: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Полевые шпаты

Цельзиан (бариевый полевой шпат) – $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ – встречается редко (в Швеции, России, Англии) в виде бесцветных, прозрачных или окрашенных в красный и черный цвета оксидами железа и марганца кристаллов.

Другие минералы

Бериллий встречается также в виде примесей к минералам других элементов, особенно алюминия. Он содержится в глубинных осадках морей и золе некоторых каменных углей.

Асбест – «горный лен». В его состав наряду с кремнием, кислородом, железом и другими элементами входит магний. Его используют в производстве искусственного асбеста.

Оливин: $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$.

Форстерит: Mg_2SiO_4 .

Бруцит: $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Шеелит: (шеелевский шпат, тунгштейн) CaWO_4 .

Берцелит: $(\text{Mg}, \text{Ca})_3(\text{AsO}_4)_2$.

Атопит: $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Бариевый брюстерит ($\text{SrBa}[\text{Al}_2\text{S}_2\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), *бариевый апатит* ($\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$), *бариевая селитра* ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), *ураноцирцит* ($\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и др. Все они разбросаны по земной поверхности, промышленные залежи редки. Соединения бария найдены в силикатных и известняковых породах, подземных, морских водах, на солнце. Стронций в виде изоморфной примеси входит в состав кристаллической решётки кальциевых, калиевых и бариевых минералов.

Получение

Mg

1. Электролиз расплавленного карналлита или MgCl_2 (основной).

2. Электротермические методы.

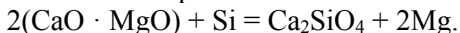
2.1. Карботермический ($\text{MgO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Mg}$) основан на обратимости данной реакции. Равновесие при очень высоких температурах (выше 2100°C) смещено вправо. Практически

процесс проводят, накаливая тесную смесь MgO (получается обжигом природного магнезита) с измельченным антрацитом в дуговой электрической печи. Выделяющиеся пары при выходе из печи разбавляют большим объемом сильно охлажденного водорода, благодаря чему температура их сразу снижается до $150\text{--}200\text{ }^{\circ}C$ и равновесие не успевает сместиться влево. Осаждающийся в виде пыли металлический магний (содержащий примеси MgO и C) переплавляют. В конденсаторе образуется твердый порошкообразный магний – «пуссьера».

Недостатки метода в сравнении электролитическим:

- 1) низкий удельный расход электричества;
- 2) периодичность стадий процесса (электролитический непрерывен);
- 3) операции по переработке взрывоопасной пуссьеры в компактный магний сложны и трудоёмки.

2.2. Силикотермический.



Применяют ферросилиций с содержанием не менее 75 % Si . Сырьё – обожженный доломит с кремнием, их смесь накачивают (температура выше $1200\text{ }^{\circ}C$). Пары магния – летучий продукт. Данный способ производства магния применяется в промышленности со Второй мировой войны. В настоящее время метод применяется в электротермических автоматизированных установках.

Преимущества метода:

1. Применение дешевого магниевых сырья (магнезит, доломит).
2. Резкое сокращение пути от руды до металла.
3. Безвредность производства, отсутствие необходимости в постоянном токе и др.

Основной недостаток – большой суммарный расход электроэнергии (ввиду большого расхода ее на производство восстановителя – ферросилиция).

Поэтому наиболее применяемый метод – электролитический. С каждым годом значение термических методов получения магния возрастает.

Ca

1. Электролиз расплавленного CaCl_2 .

Техническое получение осуществляют электролизом расплавленного хлористого кальция в смеси с фтористым кальцием и хлористым калием.

2. Алумотермия (метод Хакшпилля).

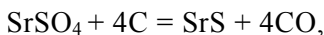
Кальций высокой чистоты получают нагреванием хлористого кальция с металлическим алюминием в вакууме или защитной атмосфере. Хлорид алюминия испаряется, кальций подвергают дальнейшей очистке перегонкой.

Sr

1. Электролитический метод.

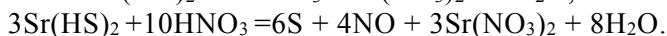
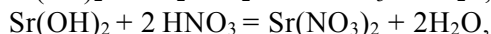
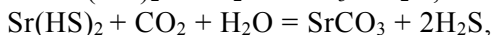
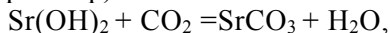
Получение стронция электролизом не получило широкого распространения из-за низкого выхода и неудовлетворительной чистоты получаемого металла (получение стронция из расплава, содержащего 85 % SrCl_2 и 15 % KCl , при этом процессе выход по току невелик, а металл загрязнен солями, нитридом и окисью). В промышленности электролизом с жидким катодом получают сплавы стронция, например с оловом.

2. Из целестиновой руды. Руду дробят, обогащают сухим или мокрым способом, флотацией. Полученный концентрат содержит 98,6 % SrSO_4 . Концентрат перерабатывают на соли стронция (обычно карбонаты или сульфаты). Для этого SrSO_4 «вскрывают» путём восстановительного обжига с углём при температуре около 900 °C:



$2\text{SrS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{Sr}(\text{HS})_2$ (выщелачивание горячей водой).

Из полученного раствора осаждают карбонаты (пропуская CO_2) или выделяют нитраты (добавляя HNO_3 и упаривая образовавшийся раствор):



3. Алумотермическим разложением в вакууме:



$4\text{SrO} + 2\text{Al} = 3\text{Sr} + \text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ ($t = 1150^\circ\text{C}$) (порошок).

Процесс проводится в электровакуумных аппаратах (при 1н/м^2 (10^{-2} мм. рт. ст.)) периодического действия. Пары стронция конденсируются на охлажденной поверхности вставленного в аппарат конденсатора. По окончании восстановления аппарат заполняют аргоном и расплавляют конденсат, который стекает в изложницу.

Ва

1. Электролиз расплавленного хлорида бария (смесей BaCl_2 и NaCl , BaCl_2 и BaF_2) или насыщенного раствора $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на ртутном катоде.

Электролитический метод вследствие трудоемкости мало используется в промышленности.

2. Электротермические методы.

2.1. Металлотермическое восстановление оксида или хлорида бария (продукты переработки барита или витерита).

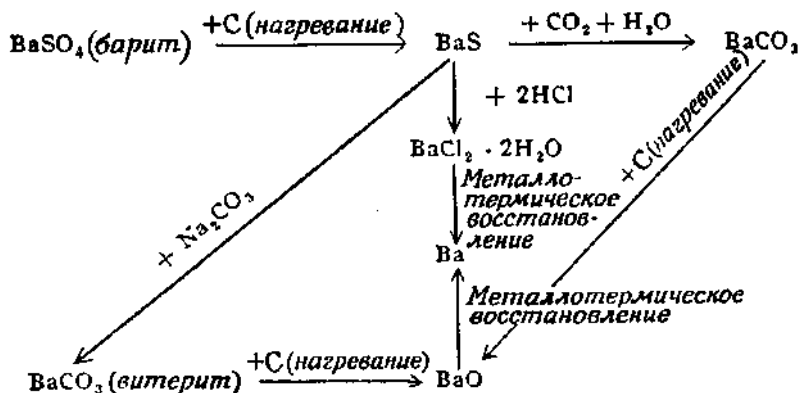
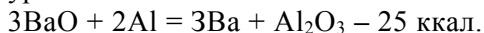
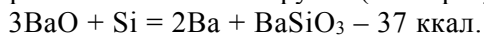


Рис. 3.1. Металлотермическое восстановление окиси или хлорида бария

2.1.1. Порошком металлического алюминия (избыток) при температуре $1200\text{--}1250^\circ$:



2.1.2. Кремнием в стальной трубке (температура 1200°):



2.1.3. Магнием (промежуточный пероксид Ba_2O):



2.1.4. Натрием, калием, цинком (образуются сплавы бария с натрием, бария с калием и бария с цинком).

2.1.5. Нагревание карбида кальция CaC_2 , образуется сплав бария и кальция.

2.2. Термическое разложение гидрида бария ($900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$), нитрида бария ($160\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$).

Сырой металлический барий очищают перегонкой в вакууме ($1\text{--}1,5\text{ мм рт. ст.}$, температура $800\text{ }^\circ\text{C}$).

Физические свойства

Металлы серебристо-белого цвета, мягкие, пластичные (режутся ножом). Бериллий отличается твердостью и хрупкостью. В отличие от многих металлов он диамагнетик. Все остальные s-металлы II группы – парамагнитны, являются хорошими проводниками тепла и электричества. Стронций проводит электрический ток в 6–7 раз хуже кальция и магния. Барий – ковкий металл, при загрязнении ртутью становится хрупким. По твердости металл близок к свинцу, но при разрезании крошится, разделяясь на отдельные кристаллы.

В лабораторных условиях металлы хранят в средах, не содержащих в свободном состоянии кислород и хлор, таких как бензин, керосин и минеральные масла. При хранении в обычных условиях они сравнительно быстро окисляются, покрываясь тончайшей пленкой. Эта пленка оксида предохраняет их от дальнейшего окисления.

Таблица 3.2

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | Бериллий | Магний | Кальций | Стронций | Барий |
|---|----------|--------|---------|----------|-------|
| Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | 2970 | 1104 | 1470 | 1375 | 1687 |
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | 1283 | 650 | 847 | 770 | 718 |
| Плотность, г/см^3 | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2.63 | 3.76 |

Магний горит ярко-белым пламенем. При внесении полоски магния во влажный хлор она воспламенится даже при обычной температуре. Горение магния сопровождается выделением большого количества теплоты (605 кДж/моль).

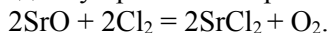
Кальций в виде летучих соединений (например, в виде хлорида) вызывает характерное окрашивание бунзеновской горелки. Соли кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

Стронций – металл красных огней. Так называл его академик А.Е. Ферсман. Летучие соли стронция окрашивают пламя в яркий карминово-красный цвет. Причина этого следующая. На пяти электронных оболочках атома стронция 38 электронов. Заполнены целиком три ближайшие к ядру оболочки, а на двух последних есть «вакансии». В пламени горелки электроны термически возбуждаются и, приобретая более высокую энергию, переходят с нижних энергетических уровней на верхние. Но такое возбужденное состояние неустойчиво, и электроны возвращаются на более выгодные нижние уровни, выделяя при этом энергию в виде световых квантов. Атом или ион стронция излучает преимущественно кванты с такими частотами, которые соответствуют длине красных и оранжевых световых волн. Отсюда кармино-красный цвет пламени. Это свойство летучих солей стронция сделало их незаменимыми компонентами различных пиротехнических составов. Красные фигуры фейерверков, красные огни сигнальных и осветительных ракет – всё это стронций.

Чаще в пиротехнике используют нитрат, оксолат, карбонат. Предпочтение отдают нитрату: он не только окрашивает пламя, но и одновременно служит окислителем. Разлагаясь, выделяет кислород:



Оксид стронция окрашивает пламя лишь в розовый цвет. Поэтому в пиротехнические составы вводят хлор в том или ином виде (обычно в виде хлорорганических соединений), чтобы его избыток сдвинул равновесие реакции вправо:



Излучение монохлорида стронция интенсивнее и ярче излучения оксида.

Радий – серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе. Решётка кубическая объёмноцентрированная, расчётная плотность 5,5 г/см³. По разным источникам, $t_{пл}$ составляет 700–960 °С, $t_{кип}$ около 1140 °С.

Химические свойства

Таблица 3.3

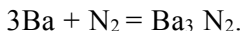
Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|----------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|
| E^0 (Э ²⁺ р-р/Э), В | –1,847 | –2,37 | –2,866 | –2,888 | –2,906 |

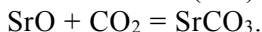
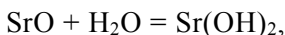
Все металлы химически активны, являются сильными восстановителями, их стандартный электродный потенциал имеет отрицательное значение. Потенциал бериллия наименее отрицателен, поэтому из элементов IIА-группы бериллий наименее активен. По химической активности близок к алюминию ($E^0 = -1,67$ В). Наиболее активным является барий, его хранят в герметичных сосудах под петролевым эфиром или парафиновым маслом. Все металлы на воздухе теряют блеск, покрываются различными пленками. Чаще всего эта пленка оксидов металлов:



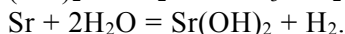
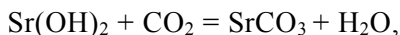
У бария кроме оксида в состав оксидной пленки входит нитрид:



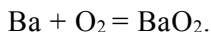
У стронция образовавшийся на поверхности оксид взаимодействует с углекислым газом и влагой воздуха:



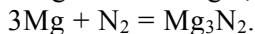
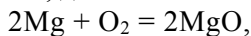
При этом гидроксид вступает во взаимодействие с углекислым газом с выделением воды, которая воздействует на металл:



При нагревании металлы взаимодействуют с кислородом, образуются пероксиды металлов:



Кроме того, магний при нагревании на воздухе сгорает с образованием смеси оксида и нитрида магния. Реакции сопровождаются большим выделением тепла (чтобы нагреть стакан ледяной воды до кипения, достаточно 4 г магния) и света:



Верхний температурный предел устойчивости магния в кислороде лежит в интервале 350–400 °С.

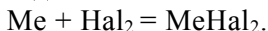
Все металлы энергично реагируют с водой с образованием гидроксидов (Be и Mg при нагревании):



С галогенами с образованием галогенидов металлов взаимодействуют:

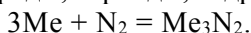
– при комнатной температуре – барий,

– при нагревании до 300–400 °С – кальций, стронций:

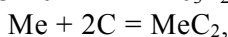
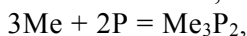
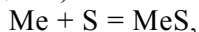


При нагревании кальция с расплавами его галогенидов образуются моногалогениды CaX , которые стабильны только выше температур плавления дигалогенидов.

При нагревании реагируют с азотом, серой, фосфором, углеродом и водородом (сухой ток), при этом образуются нитриды, сульфиды, фосфиды, карбиды, гидриды металлов:



Нитрид Ca_3N_2 известен в двух кристаллических формах – высокотемпературной α (плотность 2,63 г/см³) и низкотемпературной β (коричневого цвета).



$\text{Me} + \text{H}_2 = \text{MeH}_2$ (бериллий H_2 до 1300 °С не взаимодействует).

Со смесью углерода и азота при повышенной температуре образуют цианиды:



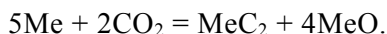
С аммиаком:

$\text{Me} + \text{NH}_{3(\text{r})} = 2\text{Me}(\text{NH}_2)_2$, при $t > 25^\circ\text{C}$ образуется амид металла.

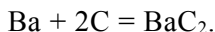
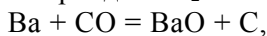
Магний с водным раствором аммиака почти не реагирует, он растворим при действии на него растворов солей аммония: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow$.

$\text{Ba} + 6\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{Ba}(\text{NH}_3)_6]$, $t = -40^\circ\text{C}$ – аммиакат бария в присутствии платинового разлагается: $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_6] \rightarrow \text{Ba}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2$.

С углекислым газом взаимодействуют при обычной температуре:



При высокой температуре барий восстанавливает оксид углерода (II), а выделяющийся свободный углерод реагирует с барием с образованием карбида BaC_2 :



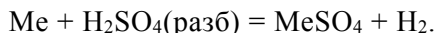
Восстанавливают другие металлы:

$\text{Sr} + \text{Na}_2\text{O} = \text{SrO} + 2\text{Na}$ (стронций восстанавливает все металлы кроме лития).

Металлы восстанавливают оксиды, галогениды и сульфиды многих металлов до соответствующего металла. Для них характерно образование интерметаллидов, например в системе BaAl , BaAl_2 , NaAl_3 . *Бериллиды* ряда d-элементов состава MBe_{12} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$), MBe_{11} ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) и другие имеют высокую температуру плавления и не окисляются при нагревании до $1200\text{--}1600^\circ\text{C}$.

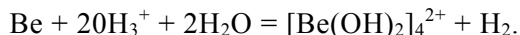
Бериллий в жидком состоянии растворяется во многих металлах, например в W , Cu , Fe , Co , Ni , Zn , не растворим в Mg . Твердые растворы образует лишь с некоторыми металлами; наиболее растворим в сплавах с Cu (2,75 % по массе), Ni (2,7 %), Sr (1,7 %), растворимость сильно уменьшается с понижением температуры.

С разбавленными кислотами образует соли (искл. HF – у магния на поверхности образуется пленка из трудно растворимого в воде MgF_2):



Бериллий взаимодействует при нагревании с HNO_3 и H_2SO_4 . Магний в концентрированной H_2SO_4 почти не растворяется.

Бериллий реагирует с кислотами с образованием катионных комплексов:



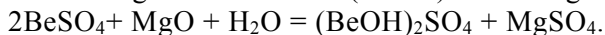
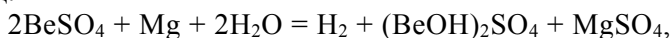
Бериллий взаимодействует с растворами щелочей с выделением водорода, образуя и анионные комплексы:

$\text{Be} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2$. Образуются бериллаты состава $\text{M}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$.

С расплавами щелочей образуют бериллаты M_2BeO_2 .

В вакууме выше 700°C бериллий восстанавливает KOH , при 270°C – BaO , при 1075°C – MgO , при 1400°C – TiO_2 до соответствующих металлов.

$[\text{Be}(\text{OH})_2]_4\text{SO}_4$ растворяет металлический магний и его оксид:



Радий по химическим свойствам Ra больше всего похож на барий, но более активен. При комнатной температуре Ra соединяется с кислородом, давая оксид RaO , с азотом – нитрид Ra_3N_2 . С водой Ra бурно реагирует, выделяя H_2 , образуется сильное основание $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, йодид, нитрат и сульфид радия, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат, оксалат.

Применение

Авиационное, ракетная (детали сверхзвуковых самолетов, оболочки ракет и др.) и **ядерная техника** (отражатели, замедлители нейтронов)

Используются при изготовлении высококалорийного горючего.

Mg – в виде магниевых порошков, в составе сплавов, в газонесителях.

Ва. Сплав Ва с Al (сплав альба, 56 % Ва) – основа геттеров (газонаполнителей). Для получения собственно геттера барий испаряют из сплава высокочастотным нагревом в вакуумной колбе прибора, в результате на холодных частях колбы образуется так называемое бариевое зеркало (или диффузное покрытие при испарении в среде азота). Активной частью подавляющего большинства термоэмиссионных катодов является ВаО.

Также применяется в составе защитных материалов в рентгеновских установках и ядерных реакторах.

Sr. В производстве атомных электрических батарей для космических ракет и искусственных спутников Земли применяются радиоизотопы стронция. Принцип действия таких батарей основан на способности стронция-90 излучать электроны, обладающие большой энергией, преобразуемой затем в электрическую. Препараты стронция-90 применяют также в дефектоскопах, в устройствах для борьбы со статическим электричеством, в некоторых исследовательских приборах.

Автомобильная и железнодорожная промышленность
(детали для автомобилей)

Mg. Магниевого сплавы используют также при изготовлении корпусов автомобилей. Состав этих сплавов, кроме магния, включает в себя алюминий, цинк, марганец. Каждый элемент выполняет в сплаве строго определенные функции: магний придает сплаву легкость, алюминий и цинк – прочность, марганец, в свою очередь, повышает антикоррозийную стойкость сплава в целом.

Магний и его сплавы обладают очень высокой хладостойкостью. Долгое время считалось, что область возможного применения магния ограничивается его легкой воспламеняемостью. Небольшие кусочки магния воспламеняются на воздухе при температуре 550 °С. Однако изделия из магния и магний в слитках неопасны, так как магний имеет очень высокую теплопроводность и нагреваемый участок быстро распространяет тепло по всей детали. Были попытки применения магния для изготовления двигателей внутреннего сгорания; в испытаниях он хорошо выдерживал тепло, но оказался недостаточно

стойки к агрессивному воздействию продуктов сгорания. Поэтому магниевые поршни используются редко.

При создании разнообразных транспортных средств используется высокая вибрационная прочность сплавов.

Са. На железных дорогах для изготовления подшипников применяют сплав свинца с 0,7 % кальция, 0,6 % натрия и 0,04 % лития. Используется в гоночных машинах и в технике специального назначения.

Sr. На машиностроительных предприятиях (бета-реле) используется для контроля подачи заготовок на обработку, проверки исправности инструмента, правильности положения детали и т. п. Принцип действия: микрозаряд радиоактивного стронция, излучение которого в двести раз ниже санитарных норм, покоится в свинцовой ампуле с крохотным окошком, прозрачным для бета-излучения (потока электронов), до тех пор пока в поле зрения бета-лучей находится деталь или инструмент, т. е. пока автоматическая система спокойна. Если, например, сверло внезапно сломалось, бета-лучи, не встречая на своем пути преграды, попадают на газоразрядный приемник излучения. Реле срабатывает, останавливая механизмы, а на пульте диспетчера вспыхивает сигнальный огонек, указывающий, где произошло повреждение.

Электротехника (материалы для электродов)

Mg служит материалом для анодов при катодной защите от коррозии стальных и железных сооружений, находящихся во влажном грунте, благодаря высокому электроотрицательному электродному потенциалу.

Ва. Сплавы Ва с Ni служат для изготовления электродов запальных свечей в двигателях внутреннего сгорания и в радиолампах. ^{140}Ba (12,8 дней) – изотопный индикатор, используемый при исследовании соединений бария.

Mg. Применяется в синтезе полупроводниковых соединений благодаря глубокой очистки магния от примесей. Используется в производстве деталей для приборов, а также различных бытовых предметов и аппаратуры. Магнелиевые детали очень хорошо поглощают вибрацию. Их удельная вибрационная прочность почти в 100 раз больше, чем у лучших алюминелиевых

сплавов, и в 20 раз больше, чем у легированной стали. Магние-
вые сплавы превосходят сталь и алюминий по удельной жест-
кости и поэтому применяются для изготовления деталей, под-
вергающихся изгибающим нагрузкам (продольным и попереч-
ным). Магние-вые сплавы немагнитны, совершенно не дают иск-
ры при ударах и трении, легко обрабатываются резанием (в 6–
7 раз легче, чем сталь, в 2–2,5 раза – чем алюминий).

Магний используется в изготовлении объективов оптиче-
ских инструментов (линзодержатели), электроизмерительных
приборов.

Sr. В самом конце 60-х г. XX в. в большинстве промыш-
ленно развитых стран наблюдалось явление стронциевого бума:
резко возросли добыча стронциевых минералов и практическое
использование некоторых его соединений. Этот подъем был
вызван возросшей потребностью в оксидах стронция и его кар-
бонате в производстве цветных телевизоров (до килограмма
 SrO на каждый цветной телевизор) и появлении новых керами-
ческих материалов для производства ферритов. В составе этих
керамик карбонат стронция заменил карбонат бария, благодаря
чему значительно улучшились магнитные свойства этих компо-
зиций.

Нужны были магнитные материалы для производства
портативных электромоторов. Поэтому полагается, что массо-
вое производство электромобилей может вызвать в недалеком
будущем еще один стронциевый бум.

Sr применяется при оксидировании катодов электронных
ламп, синтезе соединений.

В вакуумной технике применяются газонаполнители, в
частности при изготовлении диэлектриков и сегнетоэлектриков.

Миниатюрные атомные батарейки из радиостронциевых
элементов (размером со спичечную коробку) способны безот-
казно служить без перезарядки 15–25 лет. Их применяют в те-
лефонии и радиотехнике.

Швейцарские часовщики используют стронциевые бата-
рейки для питания электрочасов.

Вечные источники тока незаменимы на автоматических
метеостанциях, расположенных в пустынных, полярных и вы-

сокогорных районах нашей планеты. Так, в Канаде, на северном острове Аксель-Хейберг, в труднодоступном месте действует атомная метеорологическая станция, рассчитанная на работу без обслуживания в течение двух-трех лет. Источником энергии для аппаратуры станции служит изотоп стронция (всего 400 г), помещенный в специальный трехслойный сплав и защищенный свинцовым экраном. Теплота, образующаяся при радиоактивном распаде стронция, превращается в электрический ток, который питает приборы для измерения температуры, атмосферного давления, скорости и направления ветра. Полученные данные фиксируются самопишущими приборами и передаются по радио с помощью двух транзисторных передатчиков на расстояние свыше 1500 км. Вся аппаратура смонтирована в стальном цилиндре высотой 2,5 м, диаметром 0,65 м и общей массой около тонны.

Термоэлектрическая стронциевая батарея «Тристан» разработана учеными фирмы «Сименс» (ФРГ) для проведения подводных исследований. Высокоэффективные термоэлектрические элементы преобразуют энергию распада стронция-90 в электрический ток. Размеры батареи невелики, масса – 1,4 т, она снабжена толстым свинцовым экраном, который надежно защищает обитателей морских вод и людей от радиации (ее уровень вблизи «Тристана» в пять раз меньше допустимого).

С применением стронция разработан изотопный генератор электрической энергии для питания автоматических метеостанций. Гарантийный срок службы «Бета-С» (так назван генератор) – 10 лет, в течение которых он способен снабжать электрическим током нуждающиеся в нем приборы. Обслуживание его заключается лишь в профилактических осмотрах – раз в два года. На Лейпцигской ярмарке этот генератор был удостоен золотой медали. Первые образцы его установлены в Забайкалье и в верховьях таежной речки Кручины.

Изотоп стронция применяется также в толщиномерах для контроля и управления процессом производства бумаги, тканей, тонких металлических лент, пластмассовых пленок, лакокрасочных покрытий; в приборах для измерения плотности, вязкости и других характеристик вещества; в дефектоскопах, дозиметрах, сигнализаторах.

В Таллинском порту есть высокая красная «свеча» – атомный маяк «Таллин». Его особенность – радиоизотопные термоэлектрические генераторы, в которых в результате распада стронция-90 возникает тепловая энергия, преобразуемая затем в световую. Несколько раз в год специалисты посещают его для осмотра аппаратуры. Недавно там же построен еще один такой маяк.

При производстве материалов, являющихся изоляторами (бумага, ткани, искусственное волокно, пластмассы и т. д.), вследствие трения возникают электрические заряды, создающие напряжение до нескольких тысяч вольт, – в результате может произойти искровой разряд и возникнуть пожар. Чтобы избежать этого, до недавнего времени применяли сложную, громоздкую и дорогую аппаратуру, позволяющую с помощью ультрафиолетовых или рентгеновских лучей ионизировать окружающий воздух и тем самым снимать электростатические заряды. Сейчас для этой цели пользуются стронциевыми ионизирующими источниками – они недороги, не требуют установки высоковольтной аппаратуры, просты в эксплуатации, компактны и долговечны. Новые приборы позволили в несколько раз повысить производительность прядильных и ткацких станков, резко сократить брак и простои из-за обрыва нитей.

Ра. В небольших количествах радий используется при приготовлении нейтронных источников (в смеси с бериллием) и при производстве светосоставов (в смеси с сульфидом цинка).

Изготовление рентгенотехники

Ве. Изготавливают окошки рентгеновских трубок, так как он проницаем для рентгеновских лучей. Изотоп ^7Be – радиоактивный индикатор. Бериллий в смеси с препаратами Ra служит источником нейтронов (испускает нейтроны при действии α -частиц, около 15 % γ -излучения) и дейтронов в результате ядерных реакций.

Улучшение свойств различных материалов

Ве. Добавка бериллия в медных (бериллиевые бронзы), никелевых, железных, магниевых и других сплавах, приобретающих благодаря бериллию высокую прочность и твердость, хорошую электрическую проводимость, теплопроводность и

коррозионную стойкость. Насыщение поверхности стальных деталей бериллием (бериллизация) повышает их коррозионную стойкость.

Mg. Введение небольшого количества металлического магния в чугун значительно улучшает его механические (в частности, пластические) свойства.

Сплавы магния:

– «Электрон» (магний, 6 % алюминия, 1 % цинка и 0,5 % марганца). В настоящее время под техническим названием «электрон» понимаются вообще все сплавы, в которых магний является главной составной частью. Входит в состав данного сплава благодаря своей легкости (самый легкий из конструкционных металлов) и невысокой механической прочности. Этот, а также многие другие сплавы на основе магния широко применялись в авиа- и автостроении. Эти сплавы резко изменяют свои механические свойства при повышении температуры, и они были признаны непригодными. Было создано множество новых сплавов, отличавшихся значительно лучшими механическими и антикоррозийными свойствами, а также повышенной жаропрочностью. В эти сплавы вводились небольшие добавки различных элементов – циркония, тория, цинка, серебра, меди, бериллия, титана и др. Подобного рода сплавы нашли широкое применение в авиации и ракетостроении.

– «Магналий» – сплав алюминия с 5–30 % магния. Здесь данный металл не является главной составной частью. Магналий тверже и прочнее чистого алюминия, легче последнего обрабатывается и полируется. Как «магналий», так и «электрон» на воздухе покрываются защитной окисной пленкой, предохраняющей их от дальнейшего окисления.

Ряд элементов (литий, бериллий, кальций, церий, кадмий, титан и др.) способны значительно улучшить магниевые сплавы. Добавки этих элементов повышают пластичность и жаропрочность сплава, а также его устойчивость против окисления. Ухудшить свойства магниевых сплавов могут только три элемента: железо, кремний и никель, поэтому эти элементы тщательно удаляют на всех стадиях выплавки магниевых сплавов.

Ca. Металлический кальций применяют при получении сплавов свинца.

Sr. Первые глазури появились на заре гончарного производства. Если покрыть гончарные изделия взвесью тонко измельченного песка, поташа и мела в воде, затем высушить их и обжечь в печи, то грубый глиняный порошок покроется тонкой пленкой стекловидного вещества и станет гладким и блестящим. Стекловидное покрытие – глазурь закрывает поры и делает сосуд непроницаемым для воздуха и влаги. Позже изделия из глины стали покрывать красками, а затем глазурью, которая долго не даёт краскам тускнеть и блекнуть. Затем глазури пришли в фаянсовое и фарфоровое производство. В наши дни глазурью покрывают керамику и металл, фарфор и фаянс, различные строительные изделия. Основу глазурей составляют различные оксиды.

Щелочные (поташные) глазури в основе имеют оксиды кремния, калия, натрия, кальция, свинцовые – те же и оксид свинца. Позже стали широко использовать глазури, содержащие добавки свинца и бора, придающие глазурям зеркальный блеск, лучше сохраняющие подглазурные краски. Однако соединения свинца ядовиты, а бор дефицитен. В 1920 г. американец Хилл впервые применил матовую глазурь, в состав которой входили оксиды стронция (система Sr-Ca-Zn). Однако этот факт остался незамеченным, и только в годы Второй мировой войны, когда свинец стал особо дефицитен, вспомнили об открытии Хилла. Стронциевые глазури безвредны и доступны (SrCO_3 в 3,5 раза дешевле свинцового сурика). Все изделия, покрытые такими глазурями, приобретают дополнительную твердость, термостойкость, химическую стойкость.

На основе оксидов кремния и стронция готовят эмали – непрозрачные глазури. Непрозрачными их делают добавки оксидов титана и цинка. Изделия из фарфора, особенно вазы, часто украшают глазурью «каркле». Основа технологии «каркле» – разные коэффициенты термического расширения глазури и фарфора.

Металлургия (в качестве восстановителя)

Mg. Магнийтермия – способ получения других металлов вытеснением их магнием из соединений. В 1965 г. Н.Н. Бекетов впервые применил магний для вытеснения с его помощью алю-

миния из расплавленного криолита. Благодаря большому химическому сродству к кислороду магний способен отнимать его у многих оксидов, также как и хлор у хлоридов. Например, этот способ является основным в производстве таких металлов, как бериллий и титан. С помощью магниетермии были получены такие трудно восстанавливаемые металлы, как ванадий, хром, цирконий и др. Магний используется для рафинирования вторичного алюминия от примеси магния путем переплавки металла с жидкими хлоридными флюсами, содержащими криолит. В этом случае магний из металлической фазы переходит в солевую в форме фтористого магния.

Ва. Металлический барий – сильный восстановитель. С его помощью при восстановлении хлорида америция (1100°) и фторида кюрия (1300°) были получены элементы америций (№ 95) и кюрий (№ 96).

Пиротехника и военная промышленность

Mg. Для изготовления осветительных ракет используется свойство как при съемках в фотографии. Металл смешивается с веществами, легко отдающими кислород. Ракетный осветительный состав, например, может содержать 45 % Mg, 48 % NaNO_3 и 7 % связующего органического вещества.

Производство веществ (синтез сложных веществ)

Mg. С помощью магниорганических соединений был синтезирован витамин А.

Используется при изготовлении тары и насосов для перекачки плавиковой кислоты, поскольку магний совершенно устойчив к плавиковой кислоте и другим соединениям фтора, так как при контакте с ним образуется слой MgF_2 – прочная сплошная пленка. Применяется для обезвреживания (анилина и спирта) и очистки веществ.

Хранение различных веществ

Mg. Магний стоек и при контакте с другими галогенами, в отличие от алюминия, спокойно переносит сухой хлор и стремительно разрушается во влажном. На стойкости магния в броме и йоде основано применение его для изготовления резервуаров для их хранения. Также он устойчив в бензине, керо-

сине, смазочных маслах, жирах и т. п., из него делают емкости для хранения нефти и нефтепродуктов и бензобаки.

Пищевая промышленность (сахарное производство)

Sr. Раньше использовался для извлечения сахара из свекольной патоки – мелассы. В настоящее время нашелся более дешевый исполнитель этой роли – кальций. В последнее время ставится вопрос о возрождении стронциевого метода обессахаривания мелассы, так как выход сахара в этом случае примерно на 20 % выше.

Стекольная промышленность

Sr – заменитель дорогостоящих материалов при изготовлении стекловолокна и стекол различного назначения. Синтетические кристаллы титаната стронция по игре и блеску граней способны конкурировать с бриллиантами.

Производство строительных материалов

Sr. Присутствие стронция в портландцементе повышает его влагуостойчивость, что особенно важно при строительстве гидросооружений.

Стронциевые соединения входят в состав люминофоров, малярных красок, консистентных смазок, отличающихся высокой стойкостью.

Биологическая роль

Be. Пыль, содержащая бериллий и его соединения, очень токсична, обладает аллергическим и канцерогенным действием, раздражает кожу и слизистые оболочки, вызывает дерматозы, конъюнктивиты, назофарингит и другие заболевания кожи и слизистых, заболевания легких и бронхов – трахеобронхит, пневмонию и опухоли легких. Попадая в легкие, бериллий и его соединения вызывают боль, затем при больших дозах – «бериллиоз», общее отравление организма, часто кончающееся летальным исходом. Заболевания могут возникнуть через 10–15 лет после прекращения контакта с бериллием. Для бериллия и его соединений (в пересчете на бериллий) ПДК 0,001 мг/м³, в питьевой воде 0,0002 мг/л.

Mg. В человеческом организме количество магния составляет всего несколько десятых или сотых долей процента. Недостаток магния в организме способствует инфаркту миокарда. Недостаточное количество магния в крови – признак переутомления или стрессового состояния.

Основные продукты, содержащие магний – это абрикосы, персики, цветная и белокочанная капуста, помидоры, картофель. Потребность взрослого организма в магнии составляет 300–500 мг/день. Обычно магний в достаточном количестве поступает с пищей, в случае нехватки его недостаток проще всего восполнить, потребляя минеральную воду. Организмом усваивается менее 40 % поступающего в него магния, так как его соединения плохо всасываются кишечником. Магний усиливает процессы обмена углеводов в мышцах, укрепляет кости; если в организме нарушено магние-кальциевое равновесие, то почти весь магний включается в состав костных тканей, вытесняя оттуда кальций. Это ведет к заболеванию рахитом.

В нервной системе содержатся большие количества магния, особенно в спинном мозге. При инъекции магния в кровь человек или животное впадает в состояние, близкое к наркотическому. Это свойство магния используется в медицине.

В организмах некоторых животных содержание магния сравнительно высоко. Так, например, в организме известковой губки содержится 4 % магния, в талломе некоторых водорослей – больше 3 %. Магний входит в состав хлорофилла и, следовательно, играет незаменимую роль в фотосинтезе и в газообмене планеты; общее содержание магния в тканях растений на Земле, по некоторым оценкам, составляет порядка 10^{11} т. Кроме хлорофилла, магний во всех тканях растений участвует также в образовании жиров, в превращении фосфорных соединений. Особенно много магния в соке каучуконосных растений. Нехватка магния приводит к уменьшению количества хлорофилла и к побледнению и смене окраски листьев на красную и желтую.

Входит магний и в состав организма человека. Магний найден в крови (врачи хорошо знают, что переутомление чаще всего вызвано снижением количества магния в крови человека), в зубах и в мозгу. Фермент, способствующий переносу фосфора

в нашем организме, содержит магний. С течением времени сложные молекулы ферментов неизбежно разрушаются. Поэтому в живом организме должны непрерывно создаваться новые ферментные молекулы. Отсюда вытекает постоянная потребность организма в магнии.

Избыток в пище коров кальция и магния приводит к появлению потомства женского пола. Давно уже выяснено, что скорлупа куриных яиц тем прочнее, чем больше в пище несусек магния.

Са. Средняя суточная потребность человека в кальции составляет около 1 г. У старых людей она больше, чем у молодых. Поступающее в организм количество этого элемента сильно зависит от рода пищи. Оно сравнительно мало при преимущественно растительной диете, выше при мясной и особенно велико при молочной. Повышение содержания кальция в пище животных сопровождается лучшим ее усвоением и ведет к более быстрому росту и удлинению жизни.

На баланс кальция в организме заметно влияет состояние невесомости: оно стимулирует переход этого элемента из костей в кровь и затем потерю его с жидкими выделениями. Это учитывают при организации длительных космических полетов.

Как показали исследования физиологов, содержащийся в крови ион Ca^{2+} играет важнейшую роль в возбуждении и регулировке работы сердца. Если вырезанное из тела сердце (например, лягушки) оmyвается близким к солевому составу крови раствором (9 г NaCl , 0,42 – KCl , 0,24 – CaCl_2 , 0,2 – NaHCO_3 и 1 г глюкозы на литр воды), то такое изолированное сердце некоторое время продолжает работать и вне организма, непрерывно перекачивая оmyвающий его раствор. Изменение состава раствора сказывается на процессе: введение избытка K^+ вызывает ослабление или даже полную остановку сердечной деятельности, избытка Ca^{2+} , наоборот, ее резкое усиление. Введение раствора KCl (1:2000) вызывает полную остановку сердца. Напротив, при введении раствора CaCl_2 (1:5000) сердце оживает, а затем начинает пульсировать энергичнее, чем в случае раствора нормального состава.

Таким образом, ион Ca^{2+} играет роль возбудителя сердечной деятельности, а роль иона K^{+} противоположна. Их совместное присутствие в кровяной жидкости способствует поддержанию нормальной работы сердца, причем увеличением концентрации одного иона действие другого может быть полностью или отчасти парализовано. Подобные отношения при физиологических процессах носят название антагонизма (враждебности) ионов.

Лишенная Ca^{2+} кровь не свертывается на воздухе. Ионы кальция выполняют в животном организме важнейшую защитную роль, при их отсутствии организм погиб бы от малейшей царапины (вследствие истечения крови). С другой стороны, запасаемую для переливаний кровь приходится от них освободить (путем обработки подходящим ионитом). Соотношение солей кровяной сыворотки (содержащей, в частности, около 0,1 г/л кальция) близко к их соотношению в морской воде, т. е. той среде, в которой, по-видимому, зародилась жизнь.

Sr. В результате цепной ядерной реакции из атомов плутония и урана образуются около 200 радиоактивных изотопов, один из них стронций-90, период полураспада которого 27,7 года. Стронций-90 – чистый бета-излучатель. Стронций, как кальций, активно участвует в обмене веществ и вместе с кальцием откладывается в костной ткани. Под действием облучения в живом веществе происходят химические изменения. Нарушаются нормальная структура и функции клеток, что приводит к серьезным нарушениям обмена веществ в тканях, развитию смертельно опасных болезней – рака крови (лейкемия) и костей. Излучение действует на молекулы ДНК, влияет на наследственность.

Стронций-90 попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся в процессе взрыва и разносимой ветром на большие расстояния (опаснее). Источником заражения служат питьевая вода, растительная и молочная пища. Проникновению стронция через пищевую систему препятствует фактор «дискриминация стронция в пользу кальция» (при одновременном присутствии кальция и стронция организм предпочитает кальций). Соотношение $\text{Ca}:\text{Sr}$ в растениях вдвое больше, чем в

почвах. В молоке и сыре содержание стронция в 5–10 раз меньше, чем в траве, идущей на корм скоту.

Радиоактивный стронций нашел применение в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов. Этим методом в опытах с животными установили, как ведет себя стронций в живом организме: где преимущественно он локализуется, каким образом участвует в обмене веществ. Изотоп – источник излучения при лучевой терапии. Аппликаторами со стронцием-90 пользуются при лечении глазных и кожных болезней.

Ra – используют в медицине, поскольку он является источником радона при лечении радоновыми ваннами.

Из естественных радиоактивных изотопов наибольшее биологическое значение имеет долгоживущий ^{226}Ra . Он неравномерно распределён в различных участках биосферы. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием Ra. Накопление радия в органах и тканях растений подчиняется общим закономерностям поглощения минеральных веществ и зависит от вида растения и условий его произрастания. В корнях и листьях травянистых растений радия больше, чем в стеблях и органах размножения; больше всего данного элемента в коре и древесине. Среднее содержание радия в цветковых растениях $0,3 - 9,0 \times 10^{-11}$ кюри/кг, в морских водорослях $0,2 - 3,2 \times 10^{-11}$ кюри/кг.

В организм животных и человека радий поступает с пищей, в которой он постоянно присутствует (в пшенице $20 - 26 \times 10^{-15}$ г/г, в картофеле $67 - 125 \times 10^{-15}$ г/г, в мясе 8×10^{-15} г/г), с питьевой водой. Суточное поступление в организм человека ^{226}Ra с пищей и водой составляет $2,3 \times 10^{-12}$ кюри, потери с мочой и калом $0,8 \times 10^{-13}$ и $2,2 \times 10^{-12}$ кюри. Около 80 % поступившего в организм радия (он близок по химическим свойствам Ca) накапливается в костной ткани. Содержание элемента в организме человека зависит от района проживания и характера питания. Большие концентрации его в организме вредно действуют на животных и человека, вызывая болезненные изменения в виде остеопороза, самопроизвольных переломов, опухо-

лей. Содержание радия в почве свыше 1×10^{-7} – 10^{-8} кюри/кг заметно угнетает рост и развитие растений.

Важнейшие соединения

Оксиды

Получение.

BeO

1. Термическое разложение BeSO_4 или $\text{Be}(\text{OH})_2$:
– при температуре выше 800°C (в зависимости от температуры прокаливания плотность технического продукта колеблется в интервале $2,26$ – $3,02 \text{ г/см}^3$),
– при 1000 – 1200°C получают негигроскопичный BeO.
2. Разложением оксиацетата $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6$ выше 600°C получают BeO высокой чистоты.

MgO (встречается в природе в виде минерала периклаза) – обжиг магнезита (MgCO_3) (800 – 900°C): $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$.

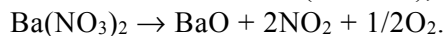
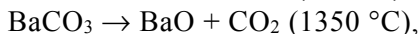
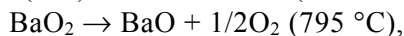
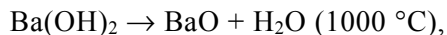
CaO (едкая известь, жженая известь).

1. Горение кальция на воздухе.
2. Прокаливание гидроксида, нитрата или других кислородсодержащих солей кальция. В основном получают из карбоната кальция. Для технического получения исходным продуктом служит известняк, который нагревают в шахтных печах, а в более крупном масштабе – в кольцевых печах (до 800°): $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

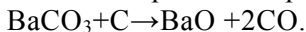
Для того чтобы разложение происходило при указанной температуре, нужно отводить выделяющийся CO_2 . Обжиг при слишком высокой температуре, помимо лишней затраты топлива, вызывает спекание извести, если известняк содержал примесь глинистых веществ, что сильно затрудняет последующее гашение такой извести («пережог»). Совершенно чистая окись кальция плавится чрезвычайно трудно.

BaO

1. Синтез из элементов: $\text{Ba} + 1/2\text{O}_2 = \text{BaO} + 133,1 \text{ ккал}$.
2. Термическое разложение гидроокиси, перекиси, карбоната или нитрата бария:



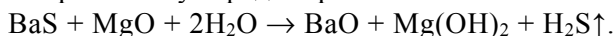
3. Прокаливание смеси карбоната бария с углем:



4. Прокаливание сульфата бария с односернистым железом:



5. Нагревание сульфида бария с окисью магния и водой:



SrO получают длительным прокаливанием карбоната (давление диссоциации у SrCO_3 ниже, чем у CaCO_3 – 1 атм лишь при 1100 °C).

Физические свойства.

BeO – бесцветные кристаллы, имеют две модификации: α – с гексогональной решеткой (устойчива до 2100 °C), β – с тетрагональной решеткой (2100–2578 °C). Отличается высокой энергией кристаллической решетки и высокой энергией Гиббса образования ($\Delta G_f^\circ = -582$ кДж/моль). Диамагнитен.

MgO (жженная магнезия) – рыхлый порошок белого цвета, тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2800$ °C), кристаллохимического строения типа NaCl. При хранении на воздухе постепенно превращается в смесь $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 .

CaO – рыхлый аморфный порошок.

SrO (стронциан) белая аморфная масса удельного веса 3,93–4,61, можно получить в кристаллическом состоянии.

BaO – кубические (решетка типа NaCl) или гексагональные бесцветные кристаллы (или белый аморфный порошок), очень гигроскопичные, с твердостью 3,3 по шкале Мооса. BaO люминесцирует под действием ультрафиолетовых лучей и фосфоресцирует в рентгеновских лучах. Растворяясь в воде, окись бария дает гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Химические свойства.

Взаимодействие с водой

BeO практически не растворяется в воде (5×10^{-4} моль/л). Непрокаленный BeO гигроскопичен, адсорбирует до 34 % H_2O

(прокаленный при 1500 °С – около 0,18 %). Выше 1000 °С реагирует с парами воды с образованием газообразного гидроксида.

MgO, BaO легко взаимодействуют с водой: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$.

CaO – легко реагирующий с водой порошок даже в том случае, когда его получали при очень высокой температуре. Реакция жженой извести с водой – «гашение» извести. Она сопровождается выделением значительного количества тепла.

SrO взаимодействует с водой в виде аморфной массы, образует гидроксид.

Кисотно-основные свойства

BeO – амфотерный оксид. При сплавлении взаимодействует с основными и с кислотными оксидами.

$\text{BeO} + \text{SiO}_2 = \text{BeSiO}_3$ (основные).

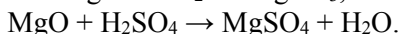
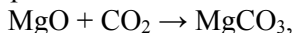
Взаимодействует с кислотами (не выше 500 °С, с HF при 727 °С, с горячей концентрированной H_2SO_4).

$\text{BeO} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{BeO}_2$ (кислотные).

Вступает в реакцию взаимодействия с растворами щелочей при 400 °С (труднее, чем с кислотами), с расплавами щелочей и пиросульфатов щелочных металлов.

MgO – основной оксид. Взаимодействует с водой: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$.

Мелкокристаллический MgO химически активен, хорошо растворим даже в слабых кислотах, например уксусной, в отличие от BeO не растворяется в щелочах:



При смешивании оксида магния с концентрированным раствором хлорида магния получается магнезиальный цемент («цемент Сореля»): $\text{MgO} + \text{MgCl}_2 = \text{Cl} - \text{Mg} - \text{O} - \text{Mg} - \text{Cl}$. Но сильно прокаленный MgO становится очень твердым, теряет химическую активность.

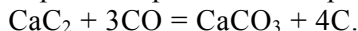
В ряду **BeO, MgO, CaO, SrO, BaO** наблюдается усиление основных свойств, ослабление кислотных.

Окислительно-восстановительные свойства

BeO. С F₂ реагирует при температуре около 400 °С, с Cl₂ – выше 600 °С, с В – при 1100 °С, с С – выше 2000 °С, с Si – выше 1200 °С.

BeO устойчив к воздействию расплавов Li, Na, K, Ni и Fe. При 1000 °С восстанавливается Mg и Ca.

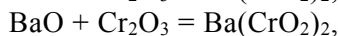
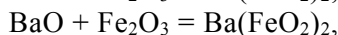
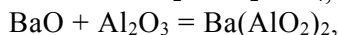
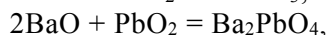
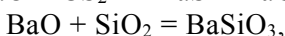
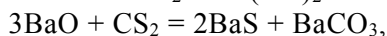
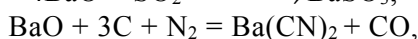
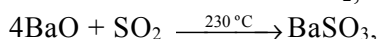
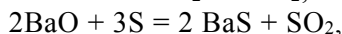
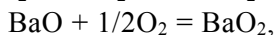
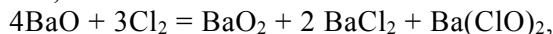
CaO. При внесении оксида кальция в пламя гремучего газа дает очень яркий свет («друммондов свет»). Расплавленный в электрической печи оксид кальция при застывании образует кристаллы удельного веса 3,40. Если оксид углерода в смеси с водяным паром пропускать через окись кальция, нагретую до 400°, то получается карбонат кальция и выделяется водород: $\text{CO} + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$. Сильно нагретый карбид кальция также присоединяет окись углерода с образованием карбоната:



При нагревании до высокой температуры в присутствии угля CaO образует карбид, который широко применяется в технике.

BaO

Как оксид магния, в отличие от оксидов кальция и стронция, поглощает при температуре 500 °С в заметных количествах CO₂. На холоде оксид взаимодействует с хлором, при нагревании – с кислородом, серой, азотом, углеродом, двуокисью серы, сероуглеродом, двуокисью кремния, двуокисью свинца, окисью железа, хрома, а также с солями аммония:



При нагревании окись бария восстанавливается магнием, цинком, алюминием, кремнием и цианидами щелочных металлов.

Применение.

BeO

1. Для изготовления тиглей, высокотемпературных изоляторов, труб, чехлов для термопар, специальной керамики и др. Используется как химически стойкий и огнеупорный материал (в инертной атмосфере или вакууме тигли из BeO могут применяться при температурах до 2000 °С).

2. Катализатор дегидрогенизации, например при получении CH_2O из CH_3OH .

3. Компонент стекол, хорошо пропускающих УФ-лучи и обладающих малым коэффициентом преломления.

4. Замедлитель и отражатель нейтронов в ядерных реакторах.

5. Материал матриц.

6. Компонент дисперсионного ядерного горючего.

7. Изделия из BeO устойчивы к тепловому удару (резкое изменение температуры).

MgO

1. Из-за высокой температуры плавления применяется при изготовлении огнеупоров.

2. В производстве магния, в качестве наполнителя в производстве резины.

3. Для очистки нефтепродуктов.

4. В производстве строительных материалов и др.

CaO

1. Приготовление известкового раствора (гидроокиси кальция).

2. Материал для футеровки печей.

3. Основная добавка при плавке металлов.

4. В стекольном производстве.

5. Удобрение.

6. Осушитель, одновременно поглощающий CO_2 .

7. В медицине используется чистый оксид кальция как средство для уничтожения бородавок.

SrO используется как исходное вещество для получения других соединений стронция.

BaO

1. Изготовление стекла, эмалей и термочувствительных катализаторов.
2. Получение цементов с исключительной устойчивостью по отношению к воде, содержащей сульфат-ионы (замещение в цементе окиси кальция окисью бария).

Пероксиды

MgO₂

Получение – взаимодействие свежесосажденного Mg(OH)_2 с 30 % H_2O_2 при 0 °С.

Свойства: бесцветное микрокристаллическое вещество, малорастворимое в воде и постепенно разлагающееся при хранении на воздухе.

Применение:

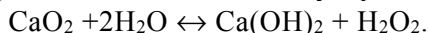
1. Содержащие перекись используются при отбелке тканей, в дезинфекции.
2. В медицине (при некоторых желудочно-кишечных заболеваниях). Их иногда вводят также в состав зубных порошков.

Перекись CaO_2 , надперекись CaO_4

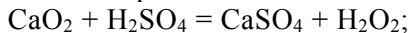
Физические свойства: CaO_2 – белая перекись, CaO_4 – желтая надперекись.

Химические свойства.

В воде растворяются плохо. Вследствие гидролиза их водные растворы имеют сильно щелочную реакцию:

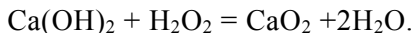


Перекись кальция при осторожной обработке кислотами дает только перекись водорода, надперекись выделяет, кроме того, молекулярный кислород:



Получение:

1. Мокрым путем – действие перекисью водорода на гидроксид:



Этот метод синтеза соответствует нейтрализации основания двухосновной кислотой (подтверждение того, что перекиси являются солями перекиси водорода).

2. Безводный CaO_2 получают обезвоживанием октагидрата $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который получают действием перекиси водорода или перекиси натрия на известковую воду. Безводный CaO_2 образуется при непосредственном осаждении из горячих растворов. Кислород он выделяет лишь при значительно более сильном нагревании.

BaO_2

Получение:

1. Сильное прокаливание BaO , нитрата или карбоната бария в токе воздуха в присутствии следов воды: $\text{BaO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{BaO}_2 + 12,1 \text{ ккал}$.

2. Дегидратация кристаллогидрата $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при 120°C .

3. Синтез из элементов при нагревании: $\text{Ba} + \text{O}_2 = \text{BaO}_2 + 145,7 \text{ ккал}$.

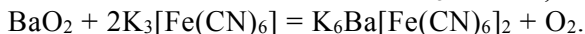
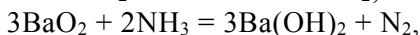
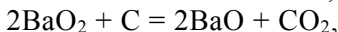
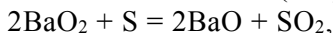
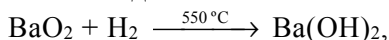
4. Прокаливание оксида бария с оксидом меди: $\text{BaO} + \text{CuO} = \text{BaO}_2 + \text{Cu}$.

5. Нагревание оксида бария с хлоратом калия: $3\text{BaO} + \text{KClO}_3 = 3\text{BaO}_2 + \text{KCl}$.

Физические свойства: белый парамагнитный порошок с плотностью $4,96 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 450°C .

Химические свойства.

Разлагается до BaO (600°C) или до кислорода (795°C), устойчив при обычной температуре (может храниться годами), плохо растворяется в воде, спирте и эфире, растворяется в разбавленных кислотах. Перекись бария реагирует при нагревании с водородом, серой, углеродом, аммиаком, солями аммония, феррицианидом калия и т. д.:



Реагирует с концентрированной соляной кислотой:
 $\text{BaO}_2 + 4\text{HCl}_{\text{конц.}} = \text{BaCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Перекись бария восстанавливает соли благородных металлов (обладающие малой химической активностью) до соответствующего металла.

Применение: получение перекиси водорода, в зажигательных бомбах, а также в качестве катализатора крекинга процесса.

SrO₂

Получение: действие перекиси водорода на раствор гидроксида стронция – $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Физические свойства.

$\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ имеет изоморфное соединение, соответствующее соединению бария. Безводная перекись стронция образуется при умеренном нагревании (до 100–130 °С) октагидрата или при непосредственном осаждении из горячих растворов. Кислород выделяет лишь при значительно более сильном нагревании выше точки плавления, выше температуры красного колена.

Химические свойства.

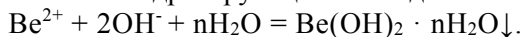
В воде растворяется с трудом. Кислоты разлагает с выделением перекиси водорода: $\text{SrO}_2 + 2\text{HCl} = \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Гидроксиды

Получение.

Be(OH)₂, Mg(OH)₂

При действии на растворы солей бериллия, магния щелочи выпадает белый гелеобразный осадок Be(OH)_2 , содержащий большое количество гидратирующей его воды:



Ca(OH)₂ – взаимодействие оксида кальция с водой.

Sr(OH)₂. Аморфная форма оксида соединяется с водой, выделяя значительное количество тепла, и образует гидроксид, который с избытком воды дает гидраты; наиболее богатый водой октогидрат Sr(OH)_2 , который может переходить в моногидрат. Растворимость в воде увеличивается с возрастанием температуры.

Физические свойства.

Mg(OH)₂ – кристаллическое вещество со слоистой структурой. Встречается в природе (минерал брусит).

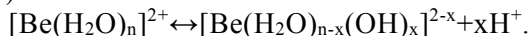
Ca(OH)₂ (гашеная известь) – пылеобразный аморфный порошок белого цвета, теряет воду только при температуре выше 100 °С. Кристаллическая гидроксид кальция выделяется в виде гексагональных пластинок при упаривании ее водного раствора; эта форма Ca(OH)₂ гораздо менее реакционноспособна, чем гидрогель, полученный обычным способом – гашением жженой извести. Последний содержит поэтому всегда больше воды, чем соответствует формуле Ca(OH)₂, и даже при сильном понижении давления не отдает всю воду, прочно удерживаемую за счет абсорбции. Коллоидный характер оказывает определенное влияние на реакционную способность Ca(OH)₂ и в связи с этим на качество полученного из нее цемента.

Ba(OH)₂ – белый порошок.

Химические свойства.

Взаимодействие с водой

Be(OH)₂ – полимерное соединение, поэтому не растворяется в воде (рПР = 22). Соли бериллия сильно гидролизуются: малый по размерам ион Be²⁺ сильно поляризует окружающую его гидратную воду и превращает ее в довольно сильную кислоту (рК_а ≈ 2):



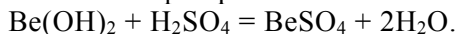
Mg(OH)₂ плохо растворяется в воде (рПР = 11).

Ca(OH)₂ в воде растворяется довольно трудно, с небольшим положительным тепловым эффектом (2,8 ккал). Присутствие солей щелочных металлов, и особенно хлористого аммония, несколько повышает его растворимость. Водный раствор гидроксида кальция (известковая вода) имеет сильно щелочную реакцию, но все же более слабую, чем эквимольный раствор гидроксид калия. При реакции с тростниковым сахаром Ca(OH)₂ образует сахара́ты, которые могут содержать 1–6 молекул CaO на 1 молекулу тростникового сахара. Поэтому гидроксид кальция растворяется в растворах тростникового сахара гораздо лучше, чем в чистой воде: так, в 100 см³ 8 %-ного раствора тростникового сахара растворяется 22,4 г CaO.

Ba(OH)₂ растворяется в воде, труднорастворим в ацетоне и метилацетате. При растворении Ba(OH)₂ в воде получается бесцветный раствор с сильно щелочной реакцией – баритовая вода, которая в присутствии двуокиси углерода быстро покрывается поверхностной пленкой карбоната бария. Известны кристаллогидраты Ba(OH)₂ · 8H₂O, Ba(OH)₂ · 7H₂O, Ba(OH)₂ · 2H₂O и Ba(OH)₂ · H₂O.

Кислотно-основные свойства

Be(OH)₂ – слабое амфотерное основание:



Щелочь растворяет гидроксид бериллия. Взаимодействие со щелочью протекает не так быстро, как растворение Be(OH)₂ в кислотах, что объясняется иной природой реакции. Амфотерность гидроксида, как и гидроксидов других многозарядных катионов, обладающих большим поляризующим действием, обусловлена комплексообразованием:



Гидроксид бериллия полимеризован, при этом гидроксильные ионы, выполняя мостиковую функцию, принадлежат одновременно двум катионам Be²⁺. Эти мостики носят название «оловых». Оляция обуславливает превращение мономера в полимер $n[\text{Be(OH)}_2] \leftrightarrow [\text{Be(OH)}_2]_n$, которое сопровождается понижением растворимости гидроксида и выпадением осадка. Важно учитывать, что оловые мостики легко подвергаются «старению» вследствие дегидратации.

Процесс замены оловых мостиков на кислородные (оксоструктуры), называемый оксоляцией, приводит к старению гидроксидов – понижению их растворимости и уменьшению реакционной способности во времени. Растворение гидроксида бериллия в избытке щелочи происходит в результате деполимеризации $[\text{Be(OH)}_2]_n$ при замене гидроксильных (оловых) мостиков на немостиковые гидроксильные ионы избыточной щелочи. В результате каждый ион Be²⁺ приобретает четыре «собственных» гидроксильных иона вместо четырех мостиковых (оловых) групп OH⁻. В результате полимерная структура $[\text{Be(OH)}_2]_n$ превращается в мономерную (островную) $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$, и растворимость гидроксосоединения резко повышается.

Связывание бериллием четырех ионов OH^- , происходящее при растворении гидроксида бериллия в щелочи, – комплексообразование: координационная сфера в соответствии с характерным для Be^{2+} КЧ = 4 в бериллат-ионе $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ полностью насыщена.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы ($\text{pK}_2 = 3$), не растворяется в щелочах. Растворяется в кислотах и в растворах солей аммония (важно для аналитической химии): $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При этом образуется малодиссоциированный (особенно в присутствии избытка NH_4Cl) гидроксид аммония. Хотя для гидроксида магния кислотная функция совершенно не характерна, однако взаимодействием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с 65 %-ным раствором NaOH при 100 °С получается бесцветный кристаллический гидроксомагnezат натрия – $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$. Известны соединения $\text{Э}_2[\text{Mg}(\text{OH})_6]$, где Э – Sr, Ba. Все эти соединения гидролизуются полностью. Известны для магния гидроксиды этоксидные производные $\text{Э}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Этоксид магния может быть получен взаимодействием его амальгамы со спиртом. Это белый порошок, растворимый в спирте и разлагаемый водой.

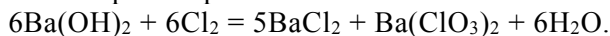
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид.

$\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильное основание. С тростиковым сахаром он образует сахарат. Сахарат стронция $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}2\text{SrO}$ растворяется труднее, чем сахарат кальция, и поэтому более выгоден для выделения сахара из мелассы.

Окислительно-восстановительные свойства

$\text{Ba}(\text{OH})_2$

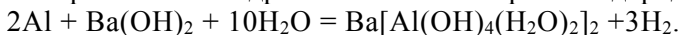
Пропускание хлора через баритовую воду сопровождается образованием хлорида, хлората и очень незначительных количеств гипохлорита бария:



Баритовая вода реагирует при 100 °С с сероуглеродом:



Металлический алюминий взаимодействует с баритовой водой с образованием гидроксоалюмината бария и водорода:



Выше 1000 °С гидроокись бария подвергается термической диссоциации:



Применение.

Ca(OH)₂

1. В строительном деле в виде известкового раствора.
2. В сахароваренном производстве для выделения сахара из мелассы, черной патоки, остающейся после выделения сахарного песка. Избыток гидроксида кальция осаждает часть сахара в виде сахарата кальция.

3. Изготовление хлорной извести.

4. В технике в качестве дешевого основания в очень многих производствах:

- для выделения аммиака, для каустификации соды;
- в качестве едкого вытравливающего средства, например в кожевенном производстве для удаления волос со шкур или для обезвреживания гниющих органических веществ.

5. В виде известковой воды Ca(OH)₂ применяют также в медицине, например как средство против ожогов или противоядие при отравлениях серной или щавелевой кислотами.

6. Известковое молоко, которым белят потолки, представляет собой суспензию гидроксида кальция в известковой воде.

Sr(OH)₂ – исходное вещество для получения других соединений стронция.

Ba(OH)₂

Баритовая вода Ba(OH)₂ применяется в качестве очень чувствительного химического реактива на двуокись углерода.

Соли

BeF₂

Получение:

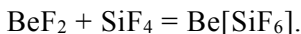
1. Разложение (NH₄)₂BeF₄ при 800–1100 °С.
2. Взаимодействием BeO с газообразным HF (реже).

Свойства.

BeF₂ – кристаллическое или аморфное вещество, гигроскопичен, растворяется в воде (846 г/л при 25 °С), не растворяется в

этаноле. Гидролизуется растворами щелочей и водой при нагревании (из водных растворов выделяется в виде $5\text{BeF}_2 \cdot 2\text{BeO}$, что свидетельствует о его гидролизе), взаимодействует с H_2SO_4 . Дифторид BeF_2 , как и кремнезем, легко переходит в стеклообразное состояние.

При взаимодействии BeF_2 с кислотными фторидами образуются соли бериллия:



С фторидами щелочных металлов и аммония BeF_2 образует фторобериллаты.

Тетрафторобериллат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ – кристаллы; при нагревании разлагаются последовательно на NH_4BeF_3 и BeF_2 ; растворяются в воде и растворах NH_4F . Получают взаимодействием BeO с водными растворами HF или NH_4HF_2 с последующим добавлением NH_3 и выпариванием; реакцией BeO или $\text{Be}(\text{OH})_2$ с безводным NH_4HF_2 при 100–200 °С.

Тетрафторобериллат лития – Li_2BeF_4 – кристаллы, $t_{\text{пл}} = 459,1$ °С; умеренно растворимы в воде; получают сплавлением Be с LiF .

Тетрафторобериллат натрия – Na_2BeF_4 – кристаллы; растворимы в воде. Получают спеканием бериллиевых концентратов Na_2SiF_6 и Na_2CO_3 при 750–800 °С; в лаборатории – взаимодействием $\text{Be}(\text{OH})_2$ с фтористоводородистой кислотой и Na_2CO_3 .

Тетрафторобериллаты по кристаллической структуре и растворимости во многом напоминают однотипные тетраоксо-сульфаты, что объясняется одинаковой тетраэдрической структурой и близкими размерами ионов BeF_4^{2-} и SO_4^{2-} . Кроме BeF_4^{2-} иона возможны полимерные фторобериллат-ионы, представляющие собой цепные анионы. Из них построен, например, NaBeF_3 .

Структурное сходство между BeF_2 и SiO_2 распространяется и на их производные. Полимерные фторобериллаты по структуре аналогичны оксосиликатам; например, NaBeF_3 имеет однотипное строение с CaSiO_3 ; Na_2BeF_4 – с Ca_2SiO_4 ; NaLiBeF_4 – с CaMgSiO_4 ; Li_2BeF_4 – с Zn_2SiO_4 и т. д. Сходны также диаграм-

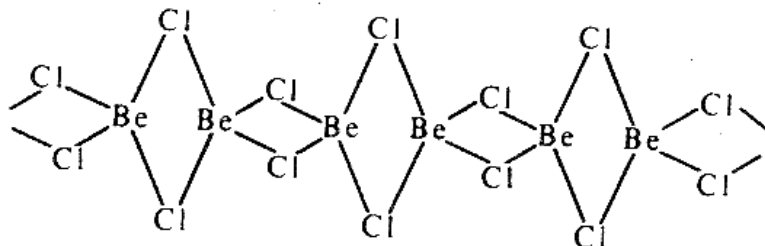
мы плавкости соответствующих систем. Полимерные фторобериллаты могут находиться в стеклообразном состоянии.

BeCl₂

Получение: действием хлора на смесь BeO с углем при 800 °С.

Свойства.

Это гигроскопичное, легко гидролизующееся соединение. Волокнистая орторомбическая модификация BeCl₂ – типичный неорганический полимер с мостиковыми связями:



Атом бериллия подвергается sp^3 -гибридизации, фрагменты структуры лежат в разных плоскостях. Ковалентность бериллия в соединении равна 4: две связи образованы по обменному механизму за счет двух неспаренных электронов атома бериллия (после промотирования) и двух электронов от двух атомов хлора; две другие связи осуществляются по донорно-акцепторному механизму за счет двух вакантных 2p-орбиталей бериллия (акцептор) и двух неподеленных электронных пар атомов хлора. В качестве мостиковых функционируют атомы хлора. Склонность образовывать катионные и анионные комплексы проявляется и при расплавлении его соединений. Так, расплавленный BeCl₂ состоит из ионов BeCl⁺ и BeCl₃⁻, $BeCl_2 + BeCl_2 \leftrightarrow BeCl^+ + BeCl_3^-$.

Галогениды BeBr₂ и BeI₂ гигроскопичны и на воздухе расплываются; при их растворении в воде выделяется теплота; они растворимы также в органических растворителях.

MgCl₂

Получение.

Большинство солей магния выделяется из растворов в виде кристаллогидратов: MgCl₂ · 6H₂O и т. д. При их нагревании

происходит отщепление части галогеноводородной кислоты и остаются труднорастворимые в воде основные соли. Реакции присоединения характерны главным образом для фторидов, образующих комплексы преимущественно типов $M[ЭГ_3]$ и $M_2[ЭГ_4]$, где M – одновалентный металл.

Производные одновалентного магния не получены. В качестве промежуточных продуктов ионы Mg^+ образуются при анодном окислении этих металлов:



С этим связана частичная (порядка одного атома на 100 молекул) растворимость магния.

CaF₂ (в природе распространен в виде плавикового шпата – флюорита)

Получение: нейтрализацией карбоната кальция разбавленной плавиковой кислотой, CaF₂ выпадает в виде студенистого осадка.

Свойства.

Он трудно растворим в воде (16 мг/л при 18 °С), образует коллоидные растворы. С HF дает растворимую кислотную соль $CaF_2 \cdot 2HF \cdot 6H_2O$. Некоторые другие вещества также повышают его растворимость. Безводный CaF₂ – порошок, плавящийся без разложения. Теплота образования CaF₂ высокая, при высоких температурах он очень устойчив к действию восстановителей, прежде всего расплавленных металлов. Это одно из немногих веществ, которое не разъедается расплавленным ураном. Поэтому тигли и формы для получения металлического урана для атомных реакторов изготавливают из шлакующего фторида кальция («фторидного шлака»). Процесс изготовления такой посуды: CaF₂ обрабатывают крахмалом или метилцеллюлозой до тестообразного состояния. Тесто формуют и после высушивания при 800–900 °С шлакуют. Шлакование проводится только фторидом кальция высокой чистоты. При нагревании реагирует с концентрированной серной кислотой: $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$. В разбавленных сильных кислотах фторид кальция почти нерастворим.

CaCl₂

Получение:

1. Растворы CaCl₂ – отходы производства при многих химических процессах (чаще при получении соды по методу Сольве).

2. Кипячением с едкой известью таких растворов – технический CaCl₂.

3. Чистый хлорид – растворение чистого карбоната кальция (мрамора) в соляной кислоте.

4. Безводный CaCl₂ получают из кристаллогидрата хлорида кальция при нагревании выше 260 °С. (Осторожно! При слишком быстром нагревании происходит частичный гидролиз, сопровождающийся отщеплением HCl.)

Свойства.

CaCl₂ безводный – белая, гигроскопичная масса, плавящаяся при 780 °С и возгоняющаяся при температуре белого каляния. При растворении безводного CaCl₂ выделяется тепло (17,41 ккал), что связано с его гидратацией. Гексагидрат CaCl₂ · 6H₂O (наиболее известный) кристаллизуется при испарении раствора CaCl₂ при комнатной температуре – это гексагональные призмы удельного веса 1,65. Растворение происходит с поглощением тепла (его молярная теплота растворения равна – 4,31 ккал). Поэтому часто его используются для приготовления охлаждательных смесей.

CaCl₂ образует пересыщенные растворы. Кроме гексагидрата, существуют еще два тетрагидрата: ди- и моногидрат.

Применение. В качестве бань для лабораторного нагрева, в качестве жидкости для затворов и для приготовления охлаждающих смесей. Растворы хлорида кальция применяют для пропитки дерева, тканей и других материалов, которые благодаря этому становятся негорючими, используются для тушения огня. Витринные стекла, смоченные раствором хлорида кальция, не запотевают. Используется как осушитель, так как обладает сильной гигроскопичностью. Для этой цели его применяют большей частью в виде пористых кусков, получаемых неполным обезвоживанием (при этом не следует допускать его плавления). Чистый хлорид кальция применяют в медицине. Также

применяют в производстве плавиковой кислоты, при травлении стекла, в эмалевой промышленности в качестве средства для глушения эмалей (придания им непрозрачности), как антисептик, в небольших дозах вместе с другими солями кальция для лечения костных заболеваний.

SrF₂

Получение:

1. При нейтрализации гидроксидов или карбоната плавиковой кислотой.
2. При осаждении иона Sr ионами F.

Свойства.

SrF₂ образует белый осадок, растворимость в воде 117 мг/л при 18 °С, при более высокой температуре выделяется в кристаллическом состоянии (в виде правильных октаэдров).

SrCl₂

Получение: растворение карбоната стронция в соляной кислоте.

Свойства.

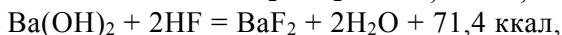
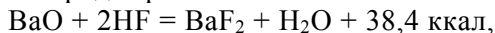
Из раствора при температуре ниже 60 °С кристаллизуется в виде гексагидрата SrCl₂ · 6H₂O (гексагональные иглы, расплывающиеся на воздухе), образуется дигидрат в виде прямоугольных табличек. В воде растворяется легко, растворы имеют острый, горький вкус. Плохо растворяется в этиловом спирте (при нагревании хуже, чем на холоде). Присоединяет аммиак.

SrBr₂, SrI₂ – легко растворяются в спирте. Применяются в медицине.

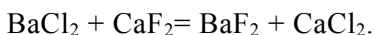
BaF₂

Получение:

1. Синтез из элементов: Ba + F₂ = BaF₂ + 278,9 ккал.
2. Действие фтористого водорода на оксид, гидроксид, карбонат или хлорид бария:



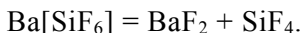
3. Обработка баритовой воды фтористо-водородной кислотой:



4. Обработка нитрата или хлорида бария фторидом натрия или калия.

5. Сплавление хлорида магния с фторидом кальция или магния в атмосфере CO_2 .

6. Термическое разложение гексафторосиликата бария в атмосфере инертного газа:



Свойства.

BaF_2 – бесцветные кубические кристаллы, малорастворимы в воде (1,63 г/л при 18 °С), растворяются во фтористоводородной, соляной и азотной кислотах.

Применение: для изготовления эмалей и оптических стекол.

BaCl_2

Получение:

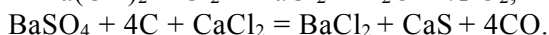
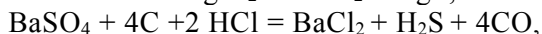
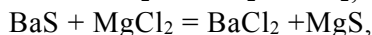
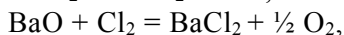
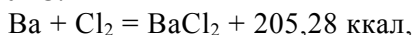
1. Прямой синтез из элементов.

2. Действие хлора на оксид или гидроксид бария.

3. Взаимодействие соляной кислоты с оксидом, карбонатом, сульфатом бария или с прокаленной смесью сульфата бария и угля.

4. Обработка сульфида бария концентрированным раствором хлорида магния или кальция.

5. Прокаливание сульфата бария с хлоридом кальция или аммония до 1000 °С.



Свойства.

При высокой температуре смесь кислорода и двуокиси углерода реагирует с хлоридом бария: $2\text{BaCl}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{BaCO}_3 + 2\text{Cl}_2 + 23,7 \text{ ккал}$.

С физиологической точки зрения хлорид бария представляет собой сильный сердечный яд.

Применение: получения металлического бария.

Карбиды

С углеродом бериллий дает метанид **Be₂C** (как Al_4C_3) и, подобно щелочно-земельным металлам, ацетиленид **BeC₂**.

MgC₂

Получение: нагревание порошкообразного Mg до 500 °C в токе этана, Mg₂C₃ – до 600 °C в токе пентана.

Свойства.

Водой MgC₂ разлагается с выделением ацетилена, а Mg₂C₃ – аллилена (CH₃ – C = CH) и аллена (H₂C = C = CH₂). MgC₂ выше 550 °C, Mg₂C₃ выше 750 °C распадаются на элементы. Mg₂C₃ – единственное соединение этого класса, содержащее в своей структуре анионы [C=C=C]⁴⁻.

CaC₂ (ацетирид кальция, карбид).

Получение:

1. Нагревание жженой извести с коксом или древесным углем в электрических печах (технический карбид). Electrodes состоят из больших угольных брусков, через которые пропускают ток до 50 000 А. В технических масштабах на каждый килограмм 85 %-ного карбида расходуется около 1 кг едкой извести, 0,7 кг кокса и 2,8–3,5 квт·ч электроэнергии.

2. В плавильном тигле средней величины стачивают наждачным кругом дно, так что образуется отверстие, через него вставляют уголь дуговой лампы толщиной 13 – 15 мм.

Верхнюю часть угля вдвигают приблизительно на 2 мм в тигль, укрепляют его в этом положении при помощи глины и соединяют через сопротивление и амперметр с отрицательным полюсом электрической сети. Анод – твердый заостренный уголь длиной 10–15 см, толщиной 7 мм, укрепленный зажимом на стеклянном штативе, который снабжен зубчатым механизмом (для удобства передвижения угля вверх и вниз). Реакционную смесь готовят перемешиванием 15 г тонкоизмельченного порошка древесного угля. Сначала насыпают очень немного этой смеси и включают ток силой примерно 12–14 А (кроме постоянного тока можно пользоваться и переменным). Во время опыта (10–15 мин) подсыпают смесь. Тигель закрывают асбестовым листом с проделанным в нем отверстием. Расстояние между углями сна-

чала равно 1 см, во время опыта его доводят до 5–6 см. Таким образом, получается количество карбида, достаточное для приготовления нескольких литров ацетилена.

Свойства.

В чистом виде CaC_2 – бесцветная кристаллическая масса удельного веса 2,22, не растворим ни в одном из обычных растворителей. Из оксидов металлов он выделяет при высокой температуре свободные металлы или взаимодействует с ними с образованием карбидов соответствующих металлов и оксида кальция. С азотом карбид кальция при нагревании переходит в цианамид кальция CaCN_2 .

Франк показал, что чистый CaC_2 обладает решеткой иной структуры, чем загрязненный примесями технический карбид, который кристаллизуется с образованием тетрагональной гра-нецентрированной решетки. Карбид кальция содержащий CaCN_2 , образует другую решетку. Чистый CaC_2 легко, а технический с большим трудом превращается в CaCN_2 .

Применение.

Применяется как восстановитель в металлургии, для получения цианамид кальция.

Ацетирид кальция используют для получения ацетилена. Под действием воды разлагается с образованием ацетилена (подобно гидролизу солей других слабых кислот): $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2 + 32\text{ккал}$.

CaCN_2 (цианамид кальция, азотистая известь)

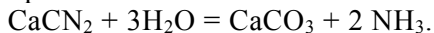
Получение: взаимодействием тонко измельченного карбида кальция с азотом при высокой температуре



Реакция открыта Роте в 1898 г., применена в промышленном масштабе Франком и Каро. Она приводит к (дивариантному) равновесию, которое с повышением температуры сдвигается влево. Нагревание (до температуры около 1100 °С) необходимо только в начальный момент. Так как реакция сильно экзотермична, она в дальнейшем идет сама по себе. Примесь сухого хлорида кальция ускоряет реакцию. Остаток карбида удаляют, обрабатывая продукт мелко распыленной водой. Цианамид кальция должен содержать по стандарту не более 0,1 % карбида.

Свойства.

Цианамид кальция – серый порошок. Это соединение производится от цианамид $\text{NC} \cdot \text{NH}_2$ при замене атомов водорода на кальций: $\text{NC} \cdot \text{NCa}$. Перегретым водяным паром оно разлагается, с образованием аммиака:



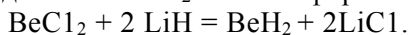
Такое же разложение водой постепенно (и через промежуточные продукты) протекает также при обычной температуре под влиянием почвенных бактерий. Поэтому цианамид кальция используют в качестве азотного удобрения.

Гидриды

BeH₂ – твердое полимерное вещество, по свойствам подобен AlH_3 . При его разложении водой выделяется водород. Сильный восстановитель. Гидрид бериллия ($\Delta G^0_f = 115,7$ кДж/моль) из простых веществ не образуется.

Получение:

1. Взаимодействие BeCl_2 с LiH в эфирном растворе:



2. Разложение бериллийорганических соединений.

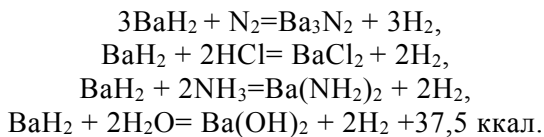
MgH₂ – белое твердое, нелетучее вещество, не растворим в эфире, имеет характер полимера (за счет водородных мостиков).

Устойчив на сухом воздухе, водой разлагается медленно. Термически разлагается MgH_2 при 300 °С. Как все гидриды металлов, MgH_2 – сильный восстановитель. Растворимость водорода в расплавленном металлическом магнии составляет около 50 см³ на 100 г Mg.

CaH₂ – бесцветное, твердое, нелетучее вещество. При разложении гидроксида образуется металл и остатки самого гидроксида. Поэтому давление его разложения снижается. В кристаллической решетке CaH_2 ионы кальция расположены в гексагональной плотнейшей упаковке. Ионы H^- расположены в наибольших пустотах между ионами металла. Каждый ион металла окружен 7 ионами H^- , расположенными на различных расстояниях. Плотность гидроксида составляет 1,90.

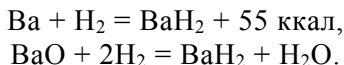
BaH₂ – серовато-белые кристаллы с плотностью 4,21 г/см³. Выше 675 °С подвергается термической диссоциации. Гидрид

бария разлагает воду и взаимодействует с азотом, соляной кислотой и аммиаком:



Гидрид бария применяют в качестве катализатора реакций гидрогенизации.

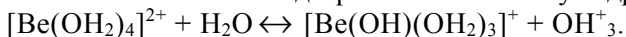
Получение: нагреванием металлического бария, сплавов «кадмий – барий», «ртуть – барий» или оксида бария в атмосфере водорода:



Соли кислородсодержащих кислот

Соли бериллия и кислородсодержащих кислот выделяются из растворов обычно в виде кристаллогидратов, которые по структуре и свойствам существенно отличаются от безводных производных. Большинство солей бериллия растворимо в воде, нерастворимы BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ и некоторые другие.

Вследствие относительно высокого поляризующего действия иона Be^{2+} все его соли подвергаются заметному гидролизу:

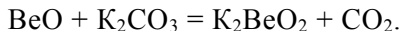


В зависимости от концентрации раствора и типа присутствующих в растворе анионов механизмы гидролиза существенно различаются. Например, образующиеся при гидролизе гидроксоаквакомплексы $[\text{Be}(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]^+$ $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ затем полимеризуются в многоядерные комплексы, например $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

Вследствие амфотерности бериллия он образует вид солей – бериллаты.

Получение:

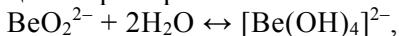
1. Получение в водных растворах.
2. Метод твердофазного синтеза – прокалывание соответствующих реагентов:



Бериллаты типа K_2BeO_2 – не комплексные соединениями, это соли, в которых содержится образованный бериллием оксоанион $[BeO_2]^{2-}$ – бериллат-ион (как гидроксокомплекс $[Be(OH)_4]^{2-}$), хотя строение бериллатов, полученных в растворе и синтезированных при прокаливании, существенно различается. Способность BeO при прокаливании со щелочными реагентами образовывать оксоанионы также подтверждает его амфотерность.

Современная трактовка явления амфотерности предполагает различный механизм проявления оксидами и гидроксидами элементов-металлов кислотных свойств в щелочных водных растворах и в твердофазных реакциях с участием оксидов более электроположительных элементов. В водных растворах значительная электроотрицательность бериллия, проявляющаяся в его высоком поляризующем действии, приводит к образованию анионных форм – гидроксокомплексов $[Be(OH)_4]^{2-}$. В твердофазных реакциях высокие электроотрицательность и поляризующее действие Be^{2+} приводят к образованию оксоаниона BeO_2^{2-} . В бериллате натрия кислотная функция бериллия проявляется в притягивании ионов кислорода O^{2-} к иону Be^{2+} , причем оксоанион BeO_2^{2-} – локальное образование, создающее анионную подрешетку в бериллате натрия. Ионы Na^+ образуют катионную подрешетку.

В водных растворах образование оксоаниона (бериллат-иона) маловероятно и потому, что окружающий оксоанион BeO_2^{2-} избыток молекул H_2O , являющихся донорами протонов, не может не смещать вправо равновесие



превращая бериллат-оксоанион в бериллат-гидроксокомплекс.

Растворимы только бериллаты s-элементов I группы.

При кипячении растворов бериллатов выпадает осадок гидроксида $Be(OH)_2$. Это происходит в результате усиления гидролиза солей и смещения равновесия в сторону образования полимерного гидроксида $[Be(OH)_2]_n$, который быстро стареет при повышенной температуре.

Нитраты

Be(NO₃)₂ – белое кристаллическое вещество. Безводный Be(NO₃)₂ при нагревании в вакууме возгоняется, образуя летучий оксонитрат Be₄O(NO₃)₆.

Нитрат бериллия кристаллизуется из воды в виде Be(NO₃)₂ · 4H₂O. При обычном давлении нагревание гидрата нитрата приводит к термолизу:



Выделить безводный нитрат обезвоживанием невозможно вследствие гидролиза.

Mg(NO₃)₂ легко растворим в воде, в спирте. Кристаллизуется в виде Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (*t*_{пл} = 90 °С). При нагревании выше температуры плавления он отщепляет воду и HNO₃, которая переходит в оксиды.

Безводный Mg(NO₃)₂ получают осторожным нагреванием в вакууме двойных соединений Mg(NO₃)₂ · N₂O₄ (образуется при взаимодействии безводного хлорида магния с азотноватым оксидом в присутствии этилацетата) – бесцветное твердое вещество.

Ca(NO₃)₂ (известковая селитра) образуется при гниении азотсодержащих органических соединений в присутствии извести (белые выцветы на стенах конюшен – стенная селитра). Раньше искусственно данным способом получали нитрат кальция в «селитряницах». В них забрасывали животные отбросы, смешивали их со строительным щебнем, известкой и т. п. и поливали эту массу навозной жижей, пока в ней не образовывалось в результате разложения органических веществ достаточное количество нитрата кальция и других азотнокислых солей, которые затем подвергали выщелачиванию. Сейчас его получают нейтрализацией карбоната (известняка) или гидроксида кальция технической азотной кислотой. Такую известковую селитру (изготавливали в Норвегии – «норвежская селитра») применяют в качестве удобрения. Гигроскопичность норвежской селитры, сильно препятствующая ее равномерному распределению в почве, устраняют добавлением едкой извести (образуется основная соль).

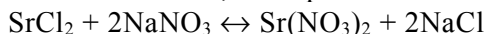
Ca(NO₃)₂ кристаллизуется в безводном состоянии в виде правильных октаэдров (точка плавления около 561 °С), из водных растворов он выделяется в виде тетрагидрата Ca(NO₃)₂ · 4H₂O, моноклинные призмы удельного веса 1,82 (плавятся при температуре 40 °С в своей кристаллизационной воде). При охлаждении таких растворов кристаллизация замедляется. Существуют низшие гидраты. При нагревании тетрагидрата выше 100 °С он легко переходит в безводную соль (очень гигроскопична, чрезвычайно легко растворяется как в воде, в спирте).

При нагревании выше точки плавления нитрат кальция сначала выделяет кислород, при более сильном прокаливании полностью разлагается на оксиды азота и оксид кальция. Растворы нитрата кальция сильнее абсорбируют аммиак, чем чистая вода (твердые продукты присоединения аммиака к нитрату кальция до сих пор не известны).

Sr(NO₃)₂

Получение:

1. Действие азотной кислоты на карбонат стронция.
2. Двойной обмен между хлоридом стронция и нитратом натрия. Метод основан на том, что в равновесии



соли, находящиеся в правой его части, менее растворимы, чем SrCl₂ и NaNO₃. Растворимость нитрата стронция составляет при: 0 °С – 39,5 г; 20 °С – 70,8 г; 100 °С – 101 г Sr(NO₃)₂ в 100 г воды. На холоде из водных растворов Sr(NO₃)₂ кристаллизуется его моноклинный тетрагидрат Sr(NO₃)₂ · 4H₂O, удельный вес 2,25. Тетрагидрат при нагревании до температуры выше 100 °С легко теряет всю воду. Sr(NO₃)₂ плохо растворяется в спирте (1 : 8500), хуже – в смеси равных объемов спирта и эфира (1 : 60000). Этим пользуются для отделения стронция от кальция.

Sr(NO₃)₂ применяют для приготовления красных бенгальских огней.

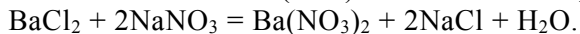
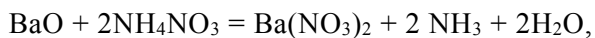
Ba(NO₃)₂

Получение:

1. Упаривание растворов оксидов, гидроксидов, сульфида или карбоната бария в разбавленной HNO₃.

2. Сплавление оксида бария с нитратом аммония.

3. Смешивание теплых растворов хлорида бария и нитрата натрия:



$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – бесцветные лучепреломляющие кубические кристаллы, плотность $3,245 \text{ г/см}^3$, плавятся при температуре 592°C , разлагаются вблизи температуры плавления, восстанавливаются водородом при высокой температуре, растворяются в воде и плохо растворяются в спирте и жидком SO_2 .

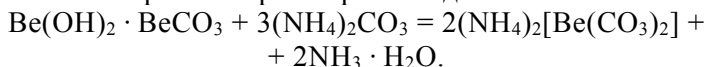
Карбонаты

При взаимодействии растворимых солей бериллия с содой Na_2CO_3 образуется осадок основного карбоната бериллия переменного состава $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$. Соотношение $x : y$ в основном карбонате зависит от концентрации растворов, порядка их смешения, скорости и времени перемешивания. Однако обычно $x > y$, так как исходные растворимые соли бериллия (II) сами по себе сильно гидролизуются, а добавление к ним такого сильного щелочного реагента, как Na_2CO_3 (pH раствора > 10), приводит к резкому усилению гидролитического «расщепления» BeSO_4 , BeCl_2 и других растворимых солей бериллия.

Если вместо Na_2CO_3 использовать $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, где концентрация ионов OH^- на несколько порядков ниже (соль слабого основания), то в таких растворах конкурентоспособность карбонатных ионов как лигандов по отношению к OH^- будет значительно выше. Первые порции $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, добавленные к раствору соли бериллия, вызывают осаждение основного карбоната. В простейшем случае, когда молярные доли BeCO_3 и $\text{Be}(\text{OH})_2$ в основном карбонате равны, уравнение реакции имеет вид:

$$2\text{BeCl}_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeCO}_3 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO}_2.$$

Избыток реагента растворяет осадок:



Растворение первоначально образующегося основного карбоната $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$ в избытке $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ происходит вследствие комплексообразования. Маленький ион Be^{2+} с большой плотностью положительного заряда координирует два

бидентатных иона CO_3^{2-} , в результате чего ион Be^{2+} окружает себя четырьмя атомами кислорода, принадлежащими двум карбонат-ионам.

MgCO₃ получают в присутствии в растворе большого избытка CO_2 . В другом случае осаждается практически нерастворимая основная соль $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, которая образуется при действии на соли магния растворами углекислых щелочей. Нагреванием с раствором KHCO_3 их переводят в нормальные карбонаты, для которых характерен кристаллогидрат $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Основная соль приблизительного состава $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – белая магнезия – находит медицинское использование (при повышенной кислотности желудочного сока) и вводится иногда в состав зубных порошков. Нормальные карбонаты 500°C разлагаются на углекислый газ и воду: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$.

CaCO₃ в природе встречается в виде известняка, мела и мрамора. Кристаллизующийся в гексагональной системе карбонат кальция – кальцит (известковый шпат). Известковый шпат иногда встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов (большой частью ромбоэдров), иногда попадаются очень крупные кристаллы известкового шпата. Известковый шпат (удельный вес 2,72) обнаруживает двойное лучепреломление, что особенно заметно на больших и совершенно прозрачных ромбоэдрических кристаллах, встречающихся в Исландии (исландский шпат). Реже встречается в природе арагонит – неустойчивая ромбическая модификация кристаллического карбоната кальция (удельный вес 2,93). При 970°C кальцит переходит в модификацию, которая также относится к гексагональной системе. Арагонит при высокой температуре испытывает аналогичное превращение. Неустойчивая модификация CaCO_3 – ватерит.

В воде карбонат кальция малорастворим, образует белый осадок. При осаждении из горячих разбавленных растворов осадок сначала состоит из очень мелких кристаллов арагонита, которые на холоду медленно переходят в кристаллы кальцита. Из холодных растворов карбонат кальция выпадает в виде аморфной массы, которая в соприкосновении с раствором постепенно переходит в кристаллы кальцита. Известняк и мрамор также со-

стоят из мелких кристаллов кальцита. Чистый карбонат кальция – белое (бесцветное) соединение. Пестрая окраска мрамора обусловлена присутствием примесей оксидов железа, желтоватая или серая окраска известняка – наличием примесей, среди которых главную роль играет глина. Известняки, содержащие значительные количества глины – мергеля; в зависимости от содержания глины их подразделяют на глинистые и известковые мергеля. Мел представляет собой мягкую модификацию известняка, состоит из остатков оболочек микроскопических моллюсков древних геологических формаций и из раковин.

Растворимость карбоната кальция в воде при 25 °С 4–1,4 мг CaCO_3 в 100 г воды, возрастает при добавлении солей аммония. При кипячении с раствором хлорида аммония карбонат кальция полностью разлагается:



Соли щелочных металлов не приводят к подобному разложению CaCO_3 . Они также не повышают его растворимость в воде. CaCO_3 легко соединяется с избытком угольной кислоты и переходит растворимый бикарбонат:



От содержания в воде бикарбоната кальция зависит ее временная (устраняемая) жесткость. Если такую воду прокипятить, образуется углекислый газ, равновесие данной реакции смещается влево, нейтральный карбонат кальция выпадает в осадок. Подобное осаждение нейтрального карбоната кальция происходит в процессе испарения раствора при обычной температуре. На этом основано образование сталактитов в природе.

При прокаливании карбонат кальция разлагается:



оксид углерода в нем связан прочнее, чем в карбонате магния. При 897 °С давление CO_2 над карбонатом кальция достигает атмосферного.

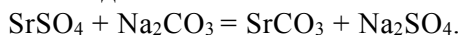
Применение. Служит для приготовления строительной извести. Обжигом известняков в смеси с глиной (или естественных известняков, содержащих большой процент глины) изготавливают цемент. Для использования в технике (для приготовления штукатурного раствора – белой меловой краски или

школьного мела) природный мел обычно подвергают очистке отмучиванием. Отмученный мел используют для приготовления зубного порошка, замазки и различных порошков для чистки. Чистый карбонат кальция в виде очень тонкого порошка при осаждении его из водного раствора применяют в медицине, например против изжоги. Используют его также для понижения излишней кислотности вина.

SrCO₃ встречается в природе в виде ромбического стронцианита, изоморфного арагониту и витериту, поэтому минерал содержит примесь карбоната кальция, а иногда и карбоната бария.

Получение:

1. Из стронцианита.
2. Сплавлением целестина SrSO₄ в револьверных печах с кальцинированной содой:



3. Осаждением растворов солей стронция карбонатом аммония получают чистый SrCO₃.

SrCO₃ очень плохо растворим в воде. Раствор имеет щелочную реакцию (частичный гидролиз). Присутствие в воде угольной кислоты значительно повышает его растворимость. При прокаливании SrCO₃ разлагается труднее, чем CaCO₃. В технике его перерабатывают на оксид и гидроксид стронция, которые применяют для извлечения сахара из мелассы.

BaCO₃ (в природе минерал витерит)

Получение. Действие диоксида углерода на оксид или гидроксид бария при обычной температуре в присутствии влаги:



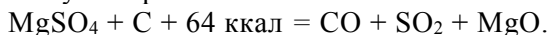
BaCO₃ – ромбические кристаллы, плотность 4,43 г/см³, температура разложения 1450 °С. Кристаллы плохо растворяются в воде.

Сульфаты

BeSO₄ из водных растворов всегда выделяется в виде кристаллогидрата BeSO₄ · 4H₂O (аквакомплекс [Be(H₂O)₄]SO₄ с

тетраэдрическим строением). Сульфаты щелочных металлов с BeSO_4 образуют двойные соли типа $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые можно представить в виде малостойких комплексов $\text{Me}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

MgSO_4 в природе встречается в виде минералов горькой соли ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и кизерита ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Кристаллогидрат магния полностью обезвоживается при 200°C . Кизерит растворяется очень медленно даже при нагревании (после перехода в более богатый водой кристаллогидрат). Природный кизерит – хороший материал для получения MgO и SO_2 , так как при накаливании с углем разлагается по схеме:



Горькая соль применяется в текстильной и бумажной промышленности, используется в медицине как слабительное. MgSO_4 образует двойные соли – щениты состава $\text{M}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где М – одновалентный катион. Щенитом $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пользуются в качестве калийного минерального удобрения.

CaSO_4 распространен в природе в виде дигидрата – гипса (селенит) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и в безводном состоянии – ангидрита (карстенит, муриацинт).

В питьевой воде он содержится в растворенном состоянии и обуславливает постоянную (неустранимую) жесткость воды (не исчезает после кипячения). Растворимость сульфата кальция в воде при 18°C составляет 202 мг в 100 г воды (небольшая) и незначительно изменяется с изменением температуры. Присутствие других сульфатов понижает, а наличие в воде других солей, кислот (серная кислота) повышают растворимость сульфата кальция. С серной кислотой CaSO_4 образует растворимые в воде продукты присоединения, например $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, которые были выделены в свободном состоянии. С сульфатами щелочных металлов CaSO_4 образует труднорастворимые двойные соли, которые встречаются в природе, например глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ и сингенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из водных растворов при 66°C сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), образующего

шестигранные моноклинные призмы удельного веса 2,32. Кристаллы гипса склонны к образованию двойников (в форме ласточкиного хвоста). Гипс распространен в природе в очень больших количествах. Встречается в виде больших, красивых, правильных кристаллов, чаще это порода, состоящая из мелких и мельчайших кристаллов и имеющая волокнистое, зернистое или совершенно плотное строение. Разновидности гипса: мариенглас (фрауенглас) и алебастр – похож на белый мрамор, вследствие незначительной теплопроводности не дает при прикосновении, подобно мрамору, ощущения холода. Чистый гипс бесцветен (кристаллический – белый). Примеси придают ему серую, желтоватую или красноватую, черную окраску.

При нагревании до 100 °С гипс отщепляет $\frac{3}{4}$ своей кристаллизационной воды и переходит в метастабильный семигидрат (полугидрат) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, который при обычной температуре поглощает воду с разогреванием. В смеси с водой (жидкое тесто) быстро застывает, образуя твердую массу, состоящую из тонковолокнистых, переплетенных между собой кристаллов гипса. Поэтому его используют в строительном деле, при изготовлении скульптур (для отливок).

Природный безводный сульфат кальция (*ангидрит*) не способен «схватываться» – связывать воду. При очень длительном выдерживании в присутствии воды ангидрит переходит в гипс. Значительная часть встречающегося в природе гипса образовалась таким путем. Иногда природный ангидрит образуется из гипса. Если гипс или ангидрит нагреть выше 1000 °С, они начинают выделять оксид серы (VI). Продукт (твердый раствор CaO в CaSO_4) отличается способностью поглощать воду, при замешивании с небольшим количеством воды он скорее, чем раствор из извести и песка, образует очень твердую, плотную массу, устойчивую к выветриванию. Такой гипс, обожженный при высоких температурах (1300 °С), применяют для изготовления цементирующих растворов (гипс для строительных растворов, гипс для затирки каменных полов), которые были известны еще древним египтянам. «Штукатурный гипс» – пористый, поэтому его применяют для изготовления форм для керамических изделий – для литья фарфора.

BaSO₄ (в природе минерал барит)

Получение: обработка растворов солей бария серной кислотой или раствором сульфатов щелочных металлов.

BaSO₄ – бесцветные ромбические (выше 1149 °С – моноклинные) кристаллы, плотность 4,5 г/см³, разлагаются при 1580 °С, флуоресцируют в рентгеновских или катодных лучах. Они плохо растворяются в воде, в хлорной воде, бромистоводородной и йодистоводородной кислотах.

BaSO₄ используется в качестве белого пигмента в масляных красках, для производства фото- и писчей бумаги, линолеума. Смесь сульфатов бария и цинка, называется литопоном.

Фосфаты

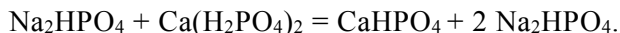
Ca₃(PO₄)₂ (нормальный, трехзамещенный фосфат кальция), трикальцийфосфат – двойное соединение с CaF₂ и CaCl₂ – апатит, фосфорит (главные запасы фосфора в природе). В небольших количествах он содержится всюду в почве. Он необходим для роста растений, жизни животных.

Ca₃(PO₄)₂ плохо растворим в воде, медленно его разлагается с образованием гидроксиапатита Ca₅(PO₄)₃(OH) или 3Ca₃(PO₄)₂ · Ca(OH)₂, которые также малорастворимы.

При добавлении к нейтральному раствору соли кальция раствора двухзамещенного фосфата натрия выпадает белый осадок двухзамещенного фосфата кальция (гидрофосфат кальция). При длительном выдерживании под раствором осадок становится кристаллическим (блестящие бесцветные чешуйки CaHPO₄ · 2H₂O. CaHPO₄), плохо растворяется в воде, легко растворяется в кислотах, вода постепенно разлагает его с образованием гидроксиапатита и Ca(H₂PO₄)₂:

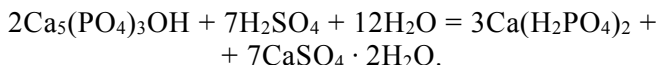
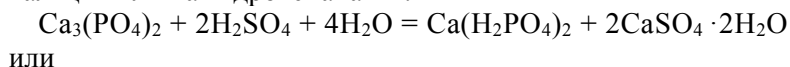


CaHPO₄, осаждающийся из нейтрального раствора соли кальция под действием Na₂HPO₄, вследствие гидролиза всегда загрязнен небольшим количеством гидроксиапатита. При кристаллизации двухзамещенного фосфата кальция гидроксиапатит остается в виде слизистых хлопьев. Если двухзамещенный фосфат кальция образуется при осаждении Ca(H₂PO₄)₂ раствором Na₂HPO₄, гидроксиапатит не образуется:



По данным Курмье, чистый $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно получить, если однозамещенный фосфат кальция в водном растворе обработать двухзамещенным фосфатом щелочного металла при комнатной температуре.

Однозамещенный фосфат кальция (монокальцийфосфат) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ хорошо растворим в воде. Он образуется при действии кислот, например серной, на трехзамещенный фосфат кальция или на гидроксиапатит:



Применяется при производстве искусственных удобрений (основная область). Из апатита изготавливают эмаль и матовые стекла, двухзамещенный фосфат – добавка к кормам (кормовой преципитат), используется в фармацевтической промышленности. Смесь двухзамещенного и однозамещенного фосфата можно использовать вместо винного камня (гидротартрата калия) для изготовления пекарного порошка.

Комплексные соединения

Электронная оболочка типа благородного газа, присущая атомам всех элементов 2-й группы, обуславливает преобладание в комплексных соединениях ионной связи Be^{2+} -лиганд. Ион Be^{2+} не имеет «пустых» энергетических ячеек, необходимых для образования донорно-акцепторной связи. У Be^{2+} нет электронных пар, пригодных для образования π -дативной связи. Таким образом, комплексные соединения элемента могут быть построены только за счет ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия центральных ионов и лигандов. Маленький размер и большая плотность заряда иона Be^{2+} делает возможным комплексообразование практически со всеми существующими лигандами. Более прочные связи Be^{2+} с кислорододонорными лигандами, а не с азотодонорными, хотя аммиачные комплексы бериллия состава $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ имеют высокую термо-

динамическую (термическую) устойчивость, они быстро разлагаются водой (кислорододonorный лиганд). Это явление объясняется большой полярностью воды в сравнении с аммиаком.

Комплексные соединения бериллия (II) с азотдонорными лигандами существуют за счет ион-дипольного взаимодействия, поэтому мало устойчивы. Ионное взаимодействие «жесткого» Be^{2+} и «жесткого» кислорода дает больший энергетический выигрыш. Поэтому для Be^{2+} более характерны комплексы с кислорододonorными лигандами.

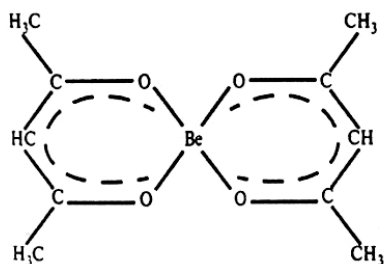
Комплексные соединения бериллия максимально прочны (устойчивы), если лиганд монодентатен. Гидроксокомплексы (бериллаты) образуются при растворении гидроксида бериллия в щелочи.

Бериллий образует карбонатные комплексные соединения, используемые при переработке берилла для отделения бериллия от алюминия; комплексы с фтором типа $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$, имеющие практическое значение в гидрометаллургии бериллия.

Вследствие наличия четырех вакантных орбиталей комплексы $\text{Be}(+2)$ характеризуются координационным числом 4:

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ и т.д.

В современной неорганической химии большое значение имеют комплексные соединения, образованные катионами элементов-металлов с полидентатными лигандами, хелатные комплексы с β -дикетонами, например, бисацетилацетонат бериллия (II), имеющей молекулярную структуру и обладающий по этой причине заметной летучестью при относительно невысокой температуре:



Катион Be^{2+} (в отличие от подавляющего большинства других катионов-комплексобразователей) не образует с комплексодами (полидентатными полиаминополикарбоновыми кислотами) хелатных соединений.

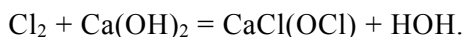
Безводные соли магния образуют комплексные аммиакаты. При обычных температурах их состав – $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (где X – одновалентный анион). Некоторые аммиакаты устойчивы по отношению к нагреванию. Например, давление аммиака над $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_{10}\text{H}_8)_2$ достигает атмосферного лишь при 227 °С. Интересен гидразиновый комплекс $[\text{Be}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{Cl}_2$.

Ион Ba^{2+} бесцветен, имеет устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию. Радиус иона 1,34 Å. Он обладает относительно большим объемом и слабо выраженной тенденцией к поляризации, поэтому не образует устойчивых комплексных соединений.

Другие соединения

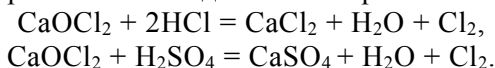
Хлорная известь

При пропускании хлора над гашеной известью образуется двойная кальциевая соль хлорноватистой и хлористоводородной кислот:

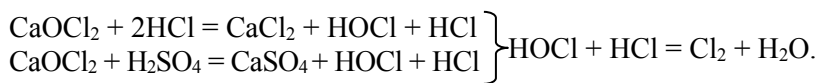


CaOCl₂ – главная составная часть хлорной извести, приготовляемой в технике в больших количествах.

Хлорная известь – белый зернистый порошок, обладающий своеобразным запахом (из-за хлорноватистой кислоты, освобождающейся благодаря действию двуокиси углерода, содержащейся в воздухе). Как все соединения хлорноватистой кислоты, хлорная известь легко отдает кислород, поэтому является сильным окислителем. Например, она окисляет оксид свинца и закись марганца или их соли в щелочном растворе до двуокисей PbO_2 и MnO_2 . При действии на хлорную известь соляной или серной кислот выделяется хлор:



Предполагают, что при этом сначала освобождается хлорноватистая кислота, которая, однако, моментально реагирует с соляной кислотой с выделением хлора:



На прямом солнечном свете на воздухе (в присутствии двуокси углерода) хлорная известь быстро отщепляет кислород. Такое же разложение происходит, когда растворы хлорной извести нагревают в присутствии некоторых оксидов и гидроксидов, действующих в качестве катализаторов, например окиси меди, окиси железа, гидроокиси никеля, гидроокиси кобальта. Эту реакцию можно использовать для получения кислорода в лаборатории.

Хлорную известь все в более широком объеме применяют в качестве отбеливающего средства для целлюлозы, бумаги и тканей. Редко применяют для стирки и в домашнем хозяйстве. Часто хлорную известь используют в качестве дезинфицирующего средства, для очистки сырой нефти.

4. Общая характеристика металлов третьей группы главной подгруппы (р-элементы)

Строение атома

B, Al, Ga, In, Tl – р-элементы III группы. Последние три элемента образуют подгруппу галлия.

Таблица 4.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | 4B | ${}^{13}Al$ | ${}^{31}Ga$ | ${}^{49}In$ | ${}^{81}Tl$ |
|---|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
| Атомная масса | 10,81 | 26,98 | 69,72 | 114,82 | 204,37 |
| Валентные электроны | $2s^2 2p^1$ | $3s^2 3p^1$ | $4s^2 4p^1$ | $5s^2 5p^1$ | $6s^2 6p^1$ |
| Радиус атома, нм: | | | | | |
| металлический | 0,097 | 0,143 | 0,139 | 0,166 | 0,171 |
| ковалентный | 0,088 | 0,126 | 0,127 | 0,144 | 0,147 |
| Радиус иона Э^{3+} , нм | 0,020 | 0,057 | 0,062 | 0,092 | 0,105 |
| Энергия ионизации, эВ $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{1+} + e$ | 8,298 | 5,986 | 5,998 | 5,786 | 6,11 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 2,07 | 1,50 | 1,87 | 1,54 | 1,47 |
| Степень окисления элементов* | -3, 0, +3 | (+3) | +1, (+3) | +1, +2, (+3)** | (1), +3 |

* В скобках обозначены наиболее устойчивые степени окисления.

** Известно больше соединений с такой степенью окисления.

С увеличением порядкового номера, радиусов атома и ионов значения энергии ионизации и относительной электроотрицательности уменьшаются.

Бор – неметаллический элемент (переходный элемент от металла – бериллия к неметаллу – углероду). Таллий – металл.

По сравнению с ранее рассмотренными элементами 2-го периода у бора наблюдается дальнейшее *ослабление признаков*

неметаллического элемента. В этом отношении он напоминает кремний (диагональное сходство в периодической системе): наблюдается близкая аналогия в свойствах простых и сложных соединений бора, имеющего меньшие размеры атома, но и меньшую степень окисления (+3), и кремния, имеющего большие размеры, но и большую степень окисления (+4).

Бор – *электронодефицитный элемент*, поэтому его соединения валентно ненасыщенны, склонны к реакциям присоединения и образованию полимеров с мостиковыми связями (борорганические соединения).

Неметаллические свойства гомо- и гетероатомных соединений обусловлены *большой прочностью связи* валентных электронов в атоме бора. Малые размеры атома бора способствуют повышению прочности связи валентных электронов с ядром атома, что делает кристаллический бор *полупроводником* (большая ширина разрешенной зоны), а в гетероатомных соединениях по той же причине осуществляется ковалентная связь бора с атомами-партнерами.

На свойства элементов подгруппы галлия оказывает большое влияние d-сжатие. При переходе от алюминия к галлию атомный радиус уменьшается, энергия ионизации возрастает. От индия к таллию атомные радиус и ионный увеличиваются незначительно, I, эВ тоже возрастает, что связано с f-сжатием. Это влияет на свойства галлия. Остальные свойства элементов данной подгруппы изменяются как в других подгруппах p-элементов.

С увеличением порядкового номера уменьшается участие s₂-электронов в образовании связей. Поэтому для галлия наиболее характерна степень окисления +3, для таллия +1. У индия чаще всего +3.

Характер химической связи в соединениях

Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов достаточно высокая, что говорит о преобладании ковалентных связей их в соединениях, степень ионности связей незначительна. Меньшая полярность связи наблюдается в соединениях бора (неметалл).

Комплексообразование

Координационные соединения бора: 3 (за счёт sp^2 гибридизации) – *плоско-треугольное строение*; 4 (за счёт sp^3 – гибридизации: третья $2p$ – энергетическая ячейка, не занятая электронами бора, заполнена электронной парой донора) – *тетраэдрическое строение*. Для него наиболее характерны катионные комплексы. Все остальные элементы (металлы) IIIA-подгруппы образуют катионные и анионные комплексы. Для алюминия координационное число равно 4 – тетраэдрическое строение, 6 – октаэдрическое.

Сравнительная характеристика 3p-элементов с 3d-элементами

В III группе наблюдается меньшая разница в свойствах IIIA- и III-B групп.

Сходство элементов А- и В- III подгрупп:

1. Проявляют одинаковую степень окисления +3.
2. Близкие химические свойства.

Отличие: элементы А-подгруппы – p-элементы (электронная конфигурация ns^2np^3), В-подгруппы – элементы d-семейства $((n-1)d^{10})$.

Бор. Соединения бора

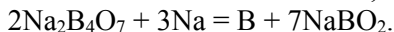
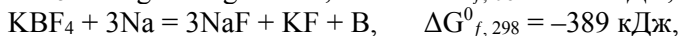
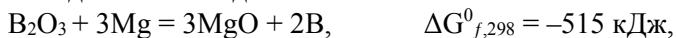
Нахождение в природе

Бор – довольно распространенный элемент на Земле. Его в 5 раз больше, чем свинца, и в 250 раз больше, чем серебра. Содержание бора в земной коре $1 \cdot 10^{-3}$ % по массе (28-е место). Бор, имея жёсткую электронную оболочку, образует термодинамически наиболее устойчивые соединения с жёстким кислородом. Поэтому бор литофилен и в природе встречается главным образом в форме кислородных соединений (бура – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, кернит – $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, сассолин – H_3BO_3). Важнейшие соединения бора встречаются в воде озёр Тибета (Китай), Тосканы (Италия), в некоторых горячих источниках. В вулканических местностях Италии борная кислота вместе с водяным паром выделяется из трещин земной коры. В окрестно-

стях гавани Пандермы на побережье Мраморного моря, в Китае, Калифорнии, в Южной Америке находятся большие залежи минералов, содержащих бор. Соединения бора входят в состав буровых вод нефтеносных месторождений и золы каменных углей. В незначительных количествах бор содержится в растительных (от 0,0001 до 0,1 % от веса сухого вещества) и животных организмах. Хотя запасы бора в природе и огромны (например, только в штате Калифорния их оценивают в 100 млн т), однако 1 кг металлического бора в США стоил в 1957 г. 550 дол., в то время как менее распространенный молибден – всего 6 дол. Причина подобного противоречия состоит в распыленности соединений бора.

Получение

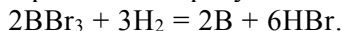
1. Металлотермия (чаще всего восстановлением магнием или натрием). Чаще всего из-за высокой энергии Гиббса образования большинства соединений бор получают в свободном состоянии данным методом.



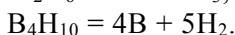
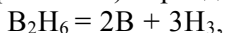
При этом выделяется аморфный бор, который перекристаллизацией в расплавленных металлах можно перевести в кристаллическое состояние. Однако этот метод дает продукт, загрязненный примесями.

2. Электролиз расплавленных фтороборатов. В результате образуется более чистый бор (99,5 %), чем в при металлотермическом способе получения неметалла.

3. Термическое разложение паров бромид бора на раскаленной танталовой проволоке в присутствии водорода:



4. Разложение (крекингом) борводородных соединений:



Физические свойства

Бор имеет более 10 аллотропических модификаций. Атомы бора в них объединены в группировки B_{12} , имеющие форму икосаэдра – двадцатигранника (рис. 4.1).

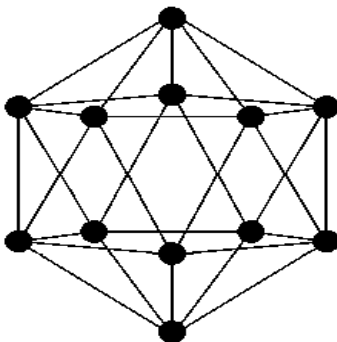
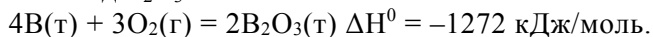


Рис. 4.1. Икосаэдрическая группировка атомов B_{12}

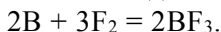
Кристаллы бора темно-серого цвета, тугоплавки ($t_{пл} = 2075\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} \sim 3700\text{ }^{\circ}\text{C}$), диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами, почти такой же твёрдостью, как алмаз.

Химические свойства

При нагревании в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты, причем образуется прочный оксид B_2O_3 :



В обычных условиях бор (подобно кремнию) весьма инертен и непосредственно взаимодействует только с фтором:



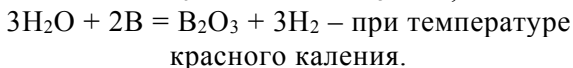
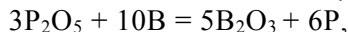
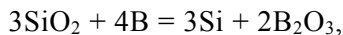
При нагревании ($400\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов.

С азотом (выше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) образует нитрид бора – BN .

С фосфором – фосфид BP .

С углеродом – карбиды различного состава (B_4C , $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$).

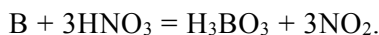
При сильном нагревании восстановительная активность бора проявляется и в отношении таких устойчивых оксидов, как SiO_2 , P_2O_5 и др.:



Это объясняется высоким значением энергии Гиббса образования оксида бора B_2O_3 :

$$(\Delta G^0_{f,298} = -1178 \text{ кДж/моль}).$$

На бор действуют лишь горячие концентрированные азотная и серная кислоты, а также царская водка, переводя его в H_3BO_3 :



Щелочи при отсутствии окислителей на бор не действуют.

Применение

Авиастроение, ракетная и ядерная техника

Бор используется в атомной энергетике, хотя он и не единственный элемент, хорошо поглощающий тепловые нейтроны, образующиеся при цепной ядерной реакции. Больше, чем у бора, способностью к захвату нейтронов обладают шесть элементов: самарий, европий, гадолиний, диспрозий, плутоний (изотопы ^{239}Pu и ^{241}Pu) и кадмий.

Электротехника

Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Сам бор и его соединения используются как полупроводниковые материалы и диэлектрики. Газообразный BF_3 используют в счетчиках тепловых нейтронов.

Стекольная промышленность

Около 50 % природных и искусственных соединений бора используют при производстве стекол (так называемые боросиликатные стекла), около 30 % – при производстве моющих средств.

Наконец, примерно 4–5 % соединений бора расходуется при производстве эмалей, глазурей, металлургических флюсов.

Биологическая роль

Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов.

В мышечной ткани человека содержится $(0,33-1) \cdot 10^{-4}\%$ бора, в костной ткани – $(1,1-3,3) \cdot 10^{-4}\%$, в крови – 0,13 мг/л. Ежедневно с пищей человек получает 1–3 мг бора. Бор принимает участие в углеводно-фосфатном обмене. Есть сведения, что бор взаимодействует с такими биологически активными соединениями, как углеводы, ферменты, витамины и гормоны.

При недостатке бора в почве заметно уменьшаются урожаи многих культур, причем особенно сильно нехватка бора сказывается на урожае семян. Полное отсутствие бора в почве ведет к гибели растений. В основе лежат нарушения окислительных и энергетических процессов в тканях, снижение биосинтеза необходимых веществ. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен в растениях. Вместе с урожаем культурных растений с каждого гектара почвы ежегодно уходит до 10 г бора. Особенно активно уносят его корнеплоды и кормовые травы. Эту естественную убыль приходится восполнять, внося в почву борные удобрения. В качестве таковых чаще всего применяют осажжденные бораты магния, борно-датолитовое удобрение, содержащее до 14,5 % водорастворимой борной кислоты, и суперфосфат с добавками соединений бора. Их вносят под многолетние травы, лен, хлопчатник, овощные, плодово-ягодные и многие другие культуры. Эффект от применения борных удобрений во много раз превосходит затраты на их производство и внесение в почву.

Борная кислота взаимодействует с водными растворами многоатомных спиртов и полифенолов с образованием эфиров, которые, как полагают, играют биологически важную роль. Образующиеся при гидролизе буры гидроксид натрия и борная кислота вызывают свёртывание белков клеток. Высокая раство-

римость борной кислоты обеспечивает быстрое её проникновение в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свёртывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель.

Однако избыток этого элемента также неблагоприятно отражается на жизнедеятельности. Большой избыток бора угнетает амилазы и протеиназы, уменьшает активность адреналина. Адреналин, как известно, является производным полифенола и может взаимодействовать с ортоборной кислотой. С таким взаимодействием и связывают снижение активности адреналина при избытке бора в организме. Токсичная для человека доза – 4 г. У животных (овец) является причиной воспаления кишок, известного под именем борного энтерита.

Борную кислоту (H_3BO_3) используют в качестве наполнителя формы при отливке стальных зубов в зубопротезном деле. Метаборат натрия (NaBO_2) входит в состав стоматологических паст. Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) применяется в качестве антисептика. Её фармакологическое действие обусловлено гидролизом соли с выделением борной кислоты.

Важнейшие соединения

Соединения бора (III)

Степень окисления +3 у бора проявляется в соединениях с более электроотрицательными, чем он сам, элементами, т. е. в галогенидах, оксиде, сульфиде, нитриде, гидридах и в соответствующих анионных борат-комплексах, простейшие из них:

| | | | | |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------|------------------------|
| BF_3 | B_2O_3 | BH_3 | BN | B_2S_3 |
| BF_4^- | BO_2^- | BH_4 | – | BS_2 |
| $[\text{BF}_3\text{OH}]$ | $[\text{B}(\text{OH})_4]$ | $[\text{BF}_3\text{H}]$ | – | – |

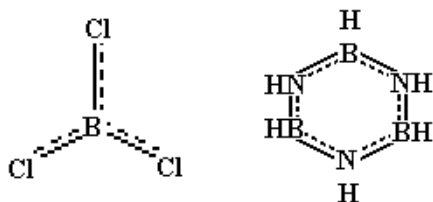
В зависимости от числа σ -связей координационное число бора (III) равно 4 или 3, что соответствует sp^3 - или sp^2 -гибридизации его валентных орбиталей.

Sp^2 -гибридизация валентных орбиталей бора определяет плоское треугольное строение молекул, комплексов и структурных единиц его соединений. Как и в случае углерода, sp^2 -

гибридное состояние стабилизируется за счет нелокализованной π -связи. Последняя образуется при участии свободной $2p$ -орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанных с ним атомов.

В результате возникает частичная двоевязанность, упрочняется связь и уменьшается межъядерное расстояние.

Так, длина связи d_{BO} при треугольном расположении (0,136 нм) на 0,012 нм короче, чем при тетраэдрическом (0,148 нм). Аналогично длина связи d_{BF} в BF_3 (0,129 нм) короче, чем в BF_4^- (0,143 нм).



В соответствии с устойчивыми координационными числами бора (III) из бинарных соединений галогениды $BHAl_3$ мономолекулярны, а оксид B_2O_3 , сульфид B_2S_3 , нитрид BN – полимерны. Весьма своеобразна структура гидридов бора. Бинарные соединения бора (III) кислотные. Об этом свидетельствует характер их сольволиза (гидролиза) и взаимодействия с основными соединениями.

B_2O_3 (ангидрид борной кислоты)

Получение: обезвоживание H_3BO_3 .

Физические свойства.

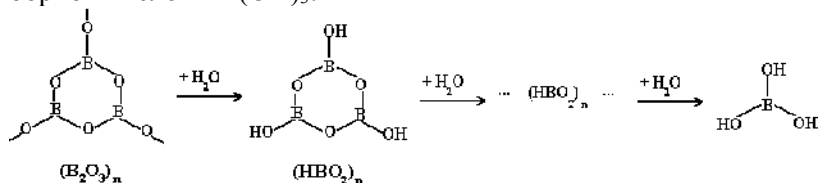
B_2O_3 существует в виде нескольких модификаций. В кристаллах B_2O_3 атомы бора находятся внутри равностороннего треугольника BO_3 либо тетраэдра BO_4 из атомов кислорода. Кристаллический B_2O_3 (плавится при $450^\circ C$ и кипит при $2250^\circ C$) легко переходит в стеклообразное состояние и очень трудно кристаллизуется.

В отличие от цепи $Si-O-Si$ цепь $B-O-B$ относительно легко разрывается при гидратации; в этом отношении кислородные соединения бора (III) сходны с соединениями фосфора. Пар борно-

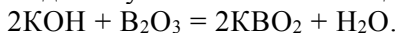
го ангидрида состоит из термически устойчивых молекул B_2O_3 , строение которых выражается формулой $O = B - O - B = O$, плоской угловой структурой.

Химические свойства.

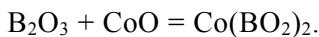
B_2O_3 обладает кислотными свойствами. Как кислотный оксид он энергично взаимодействует с водой с образованием борной кислоты $B(OH)_3$:



Легко взаимодействует с основными соединениями:

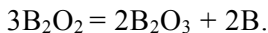


Расплавленный B_2O_3 при высоких температурах хорошо растворяет оксиды многих элементов, образуя окрашенные стекла:



B_2O_2 образуется в парах при нагревании смеси B_2O_3 выше $1000^\circ C$ с элементарным бором.

$(B_2O_2)_n$. При быстром охлаждении ниже $300^\circ C$ может быть получен белый твердый полимер. Он не имеет определённой точки плавления, рентгеноаморфен и весьма реакционно-способен, а при нагревании выше $300^\circ C$ диспропорционирует по уравнению:



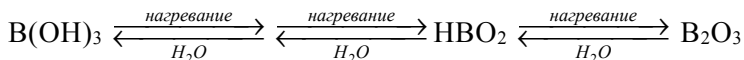
B_2O – низший оксид бора, имеет слоистую структуру типа графита.

Получение: под давлением около 60 тыс. атм. и при температуре порядка $1500^\circ C$ действие B_2O_3 с элементарным бором идет по схеме $B_2O_3 + B = 3B_2O$.

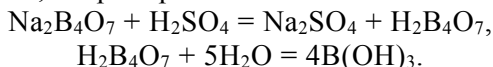
$B(OH)_3$ (ортоборная кислота, гидроксид)

Получение:

1. Гидролиз галогенидов, боранов и др. При нагревании ортоборат водорода теряет воду, переходя в полимерные метабораты водорода HBO_2 , а затем в B_2O_3 :



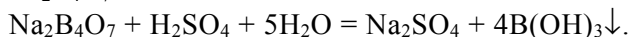
Полибораты водорода в растворе легко гидратируются, поэтому при действии на них кислот обычно выделяется ортоборная кислота, например:



Наоборот, при нейтрализации H_3BO_3 избытком щелочи (т. е. при выделении воды) характерные для бора связи $\text{B} - \text{O} - \text{B}$ возникают снова и опять образуются полибораты, выделяющиеся из растворов в виде кристаллогидратов, например:



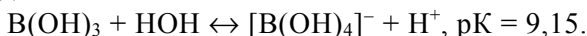
2. Реакция серной кислоты H_2SO_4 с бурой – тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



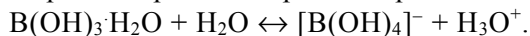
Физические свойства.

B(OH)_3 – белый кристаллический порошок, разлагается при нагревании (в интервале 70–160 °С превращается в метаборную кислоту HBO_2), перегоняется с водяным паром, окрашивает пламя газовой горелки в зеленый цвет. Умеренно растворим в воде.

Записывать формулу борной кислоты предпочтительно в виде B(OH)_3 , так как борная кислота проявляет свои кислотные свойства, не отщепляя при диссоциации катионов водорода, как это делают другие кислоты. В отличие от обычных кислот своими кислотными свойствами обязаны не отщеплению протона, а присоединению OH^- -ионов:

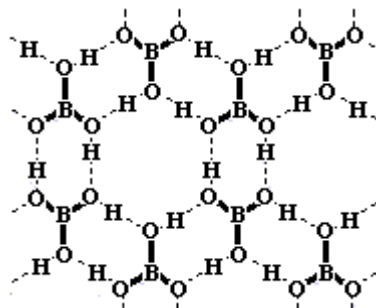


Гидратированная молекула борной кислоты B(OH)_3 в водном растворе подвергается обратимой реакции:



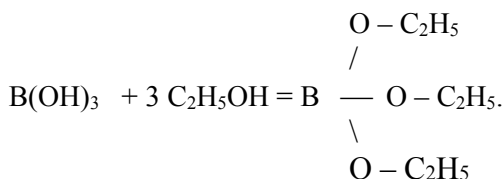
В растворе ортоборная кислота – *ортоборат водорода* имеет слоистую решетку, в которой молекулы B(OH)_3 связаны в плоские слои за счет водородных связей, а сами слои соединены друг с другом (на расстоянии 0,318 нм) межмолекулярными связями. Поэтому в твердом состоянии B(OH)_3 – чешуй-

ки, жирные на ощупь. Структура одного слоя кристалла $B(OH)_3$:



Химические свойства.

Борная кислота проявляет очень слабые амфотерные свойства. Известен, например, неустойчивый гидросульфат бора $B(HSO_4)_3$. При взаимодействии борной кислоты с этиловым спиртом образуется эфир:



Он легко воспламеняется и окрашивает пламя в зелёный цвет (качественная реакция на бор).

Борная кислота — очень слабая, концентрация катионов H^+ , носителей кислотности, в растворе очень мала. Разбавленные водные растворы борной кислоты не действуют раздражающе. А концентрированных растворов $B(OH)_3$ нет.

Применение.

Борная кислота — уникальное лекарственное средство (нельзя превышать ее дозировку). Вот почему растворы борной кислоты, которые просты в приготовлении и совершенно безопасны, нашли широкое применение для промывания глаз при воспалениях.

В быту буру или борную кислоту используют для уничтожения бытовых насекомых, в частности тараканов (бура,

попадая в органы пищеварения таракана, кристаллизуется, и образовавшиеся острые игольчатые кристаллы разрушают ткани этих органов).

Борный спирт – раствор борной кислоты в этиловом спирте – используется для лечения отита (ушное воспаление).

Соединения бора с неметаллами (бескислородные соли)

Галогениды типа **BHal₃** известны для всех галогенов. Их получают из простых веществ при нагревании.

Все они бесцветны. Молекулы BHal₃ имеют форму плоского треугольника с атомом бора в центре (sp²-гибридные орбитали). В обычных условиях BF₃ – газ, BCl₃ и BBr₃ – жидкости, BI₃ – твердое вещество.

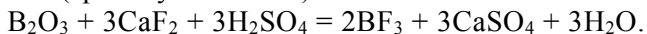
В твердом состоянии галогениды имеют молекулярные решетки. В соответствии с увеличением длины связи и уменьшением ее энергии в ряду BF₃-Cl₃-BBr₃-BI₃ устойчивость быстро уменьшается. Об этом свидетельствует также характер изменения их энтальпии образования и энергии Гиббса образования.

Наибольшее применение имеют BF₃ и BCl₃.

Получение.

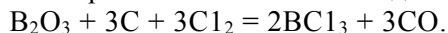
BF₃

Нагревание B₂O₃ с CaF₂ в присутствии концентрированной H₂SO₄ (ср. получение SiF₄):



BCl₃ (как и SiCl₄)

Хлорирование раскаленной смеси оксида и угля:



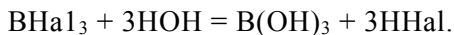
Тригалогениды бора – сильные акцепторы электронной пары, поэтому образуют комплексные соединения с монодентатными лигандами, например, присоединяют молекулу воды, аммиака, эфира, спирта и пр. (BF₃ · NH₃, t_{пл} = 163 °C).

BF₃ · NH₃ – вещество, хорошо растворимое в воде без заметного гидролиза. В продуктах присоединения орбитали атома бора находятся в состоянии sp³-гибридизации. Способность к донорно-акцепторному взаимодействию определяет применение

ние трифторида и трихлорида бора в органическом синтезе в качестве катализаторов.

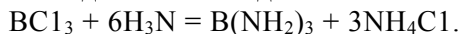
Кислотная природа тригалогенидов бора проявляется:

1. При их гидролизе, который протекает необратимо с образованием кислот:



Поэтому BCl_3 и BBr_3 во влажном воздухе дымят, взаимодействие BI_3 с водой протекает со взрывом.

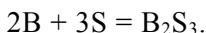
2. При взаимодействии с жидким аммиаком:



B_2S_3 (бесцветный сульфид бора)

Получение:

1. Нагревание бора выше 600°C в парах серы:



2. Накалывание аморфного бора в токе сухого H_2S .

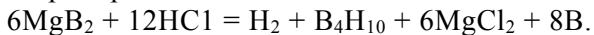
3. Перекристаллизация из раствора в PCl_3 . Получается в виде белых игл, плавящихся при 310°C и в токе H_2S легко возгоняющихся.

B_2S_3 – стеклообразное вещество, водой полностью разлагается. Молекула имеет плоское угловое строение.

Гидриды бора (бораны) по способу получения и по свойствам напоминают силаны.

Получение:

1. Действие кислот на некоторые химически активные бориды, например:

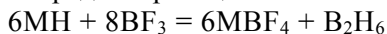


Друг от друга бораны могут быть отделены фракционной перегонкой (в отсутствие воздуха).

Получение диборана (B_2H_6)

2. Действие электрического разряда на смесь паров BCl_3 с водородом (под уменьшенным давлением).

3. В эфирной среде по реакции:



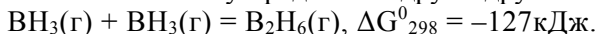
(где М – Li или Na).

4. Пропускание смеси пара BCl_3 с водородом над нагретыми металлами (Al, Mg, Zn, Na).

5. Взаимодействие паров галидов $BHAl_3$ с гидридами наиболее активных металлов (NaH , CaH_2).

6. При $1000^\circ C$ из элементов.

BH_3 ($\Delta G^0_{298} = 109$ кДж/моль) в обычных условиях не существует. Это объясняется его координационной ненасыщенностью и невозможностью образования делокализованной π -связи, которая стабилизировала бы sp^2 -гибридное состояние атома бора. Координационное насыщение атома бора возникает при сочетании этих молекул-радикалов друг с другом:



Из выделенных в свободном состоянии гидридов бора состава B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} простейшими представителями являются: B_2H_6 , B_4H_{10} – газы, B_5H_9 , B_6H_{10} , B_5H_{11} – жидкости, $B_{10}H_{14}$ – твердое вещество.

Таблица 4.2

Физические свойства гидридов бора

| Температура | B_2H_6 | B_4H_{10} | B_5H_{11} | B_5H_9 | B_6H_{10} | $B_{10}H_{14}$ |
|-----------------------|----------|-------------|-------------|----------|-------------|----------------|
| плавления, $^\circ C$ | -165 | -120 | -12 | -47 | -62 | +99 |
| кипения, $^\circ C$ | -93 | +18 | 63 | 60 | 108 | 213 |

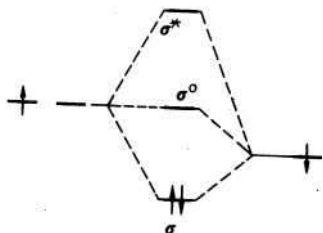


Рис. 4.2. Молекулярные орбитали B_2H_6

Для всех боранов $\Delta G^0 \gg 0$, поэтому их получают косвенным путем. Как нетрудно заметить, борводороды – соединения с дефицитом электронов. Например, в B_2H_6 общее число валентных электронов равно 12, т. е. их не хватает для образования восьми обычных двухэлектронных двухцентровых связей. В диборане B_2H_6 имеют место двух- и трех-

центровые связи. Две концевые группы BH_2 лежат в одной плоскости, а атомы водорода и бора связаны двухэлектронными связями. Два же центральных атома водорода расположены симметрично над этой плоскостью и под нею и объединены с атомами бора трехцентрковой двухэлектронной связью.

Трехцентровая связь возникает в результате перекрывания двух гибридных орбиталей бора (по одной от каждого атома) и одной *s*-орбитали атома водорода. Это соответствует образованию связывающей, несвязывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей. Пара электронов занимает связывающую орбиталь, что обеспечивает устойчивость молекулы B_2H . Эффективный заряд на мостиковых атомах водорода отрицательный (0,22–), а на атомах бора (0,22+) положительный.

В молекулах других боранов помимо двухцентровых (внешних) связей $B-H$ и трехцентровых (мостиковых) связей $B-H-B$ проявляются также связи $B-B$. В результате возникают довольно сложные структуры.

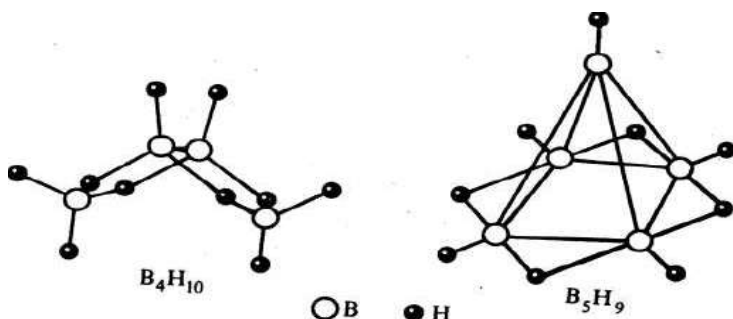


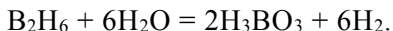
Рис. 4.3. Примеры структур гидридов бора

Так, в молекуле тетраборана B_4H_{10} шесть связей $B-H$, четыре трехцентровые связи $B-H-B$ и одна связь $B-B$. В молекуле пентаборана B_5H_9 электроны делокализованы в еще большей степени и образуют пятицентровую связь. В молекуле B_5H_9 из 24 электронов десять используются на образование пяти двухцентровых связей $B-H$, восемь – на образование четырех трехцентровых связей $B-H-B$, а остальные шесть электронов участвуют в построении пятицентровой связи, охватывающей остов из пяти атомов бора. Вследствие делокализации связи координационное число бора в пентаборане достигает шести (рис. 4.3).

Бороводороды химически весьма активны (относительно менее активен B_4H_{10} – декаборан).

Большинство боранов на воздухе самовоспламеняются и сгорают с выделением очень большого количества теплоты (например, для B_2H_6 2025 кДж/моль, тогда как для C_2H_6 1425 кДж/моль). Это позволяет использовать их в качестве ракетного топлива.

Гидриды бора разлагаются водой, спиртами и щелочами с выделением водорода. Наиболее активно гидролизуется диборан:



Применение: бороводороды – высококалорийное ракетное топливо.

Биологическая роль. Бороводороды являются нервными ядами. В организм они могут попадать не только через дыхательную систему, но и путем всасывания неповрежденной кожей. Минимально определяемое по запаху содержание их в воздухе имеет порядок тысячных долей 1 мг/л, что уже превышает токсическую концентрацию. Острое отравление может вызвать головную боль, тошноту, слабость, судороги, состояние сильного раздражения или, наоборот, психической депрессии. При хронических отравлениях страдают главным образом органы дыхания, печень и почки. В качестве мер индивидуальной защиты рекомендуются резиновые перчатки и специальные противогазы (с гопкалитом, силикагелем и алюминием в качестве фильтрующей массы). При случайном попадании борана на кожу ее следует тотчас же протереть разбавленным раствором NH_4OH .

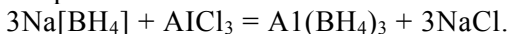
Фтороборат водорода HBF_4 не получен. Его водный раствор – сильная кислота. Получают ее растворением H_3BO_3 во фтороводородной кислоте:



Гидридобораты известны для многих элементов. Тетрагидридобораты щелочных и щелочно-земельных металлов являются преимущественно ионными соединениями, т. е. типичными солями. В твердом состоянии они вполне устойчивы ($t_{разл.} = 250–500\text{ }^\circ C$). В практике чаще всего используется $Na[BH_4]$ – бесцветная соль, хорошо растворимая в воде. При обычных температурах гидролизуется очень медленно.

Гидридобораты щелочных металлов можно получить взаимодействием соответствующего гидрида с дибораном в эфирном растворе (см. выше). Для получения $\text{Na}[\text{BH}_4]$ обычно используется реакция между гидридом натрия и метиловым эфиром ортоборной кислоты: $4\text{NaNH} + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 = \text{Na}[\text{BH}_4] + 3\text{CH}_3\text{ONa}$.

Тетрагидридобораты других металлов обычно получают обменной реакцией между $\text{Na}[\text{BH}_4]$ и соответствующим галогенидом, например:



$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ – в противоположность ионным ковалентные тетрагидридобораты типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ летучи, легкоплавки. В этих гидридоборатах (поскольку имеется дефицит электронов) связь между внешней и внутренней сферами осуществляется за счет трехцентровых связей.

Эти соединения являются смешанными гидридами. В гидридоборатах же щелочных и щелочно-земельных металлов (низкие энергии ионизации) дефицит электронов устраняется за счет перехода электронов атома металла к радикалу BH_4 , т. е. в этом случае связь между внешней и внутренней сферами становится преимущественно ионной. В отличие от ионных ковалентные гидридобораты (смешанные гидриды) так же реакционноспособны, как и гидриды бора, например взрываются на воздухе.

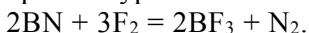
Нитриды

BN (нитрид бора) существует в виде двух модификаций (устойчивые координационные числа бора: 3 и 4).

Получение: взаимодействие простых веществ, при этом образуется модификация с гексагональной атомной-слоистой структурой типа графита.

Гексагональные кольца в нитриде бора содержат чередующиеся атомы В и N (на расстоянии 0,145 нм с углами 120 °С). Это соответствует sp^2 -гибридизации валентных орбиталей атомов бора и азота. Расстояние между слоями в нитриде бора равно 0,334 нм, т. е. короче, чем в графите (0,340 нм).

В отличие от графита BN – белого цвета («белый графит»), полупроводник ($AЕ = 4,6 - 3,6$ эВ), легко расслаивается на чешуйки, огнеупорен ($t_{пл} \sim 3000$ °С). Водой разлагается очень медленно при нагревании. Разложение усиливается при действии разбавленных кислот. При обычных условиях нитрид бора химически инертен – не реагирует с кислородом или хлором, кислотами или щелочами. Однако в токе фтора он самовоспламеняется и сгорает по уравнению:



Фтористоводородная кислота разлагает его с образованием NH_4BF_4 . Под действием горячих растворов щелочей (или паров воды при температуре красного каления) BN разлагается с выделением аммиака. Кислород и хлор начинают действовать на него лишь выше 700 °С. Гидробораты – сильные восстановители.

Применение: BN применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки.

Гидробораты широко используются для проведения различных синтезов, применяются как исходные вещества для получения различных гидридов и в особенности диборана: $3NaBH_4 + 4BF_3 = 2B_2H_6 + 3NaBF_4$.

Эту реакцию, протекающую в эфирной среде, можно рассматривать как реакцию вытеснения одним кислотным соединением (BF_3) другого (BH_3)₂.

Карбонаны

Карбораны (бороуглероды) – новые соединения в химии бора.

Применение. На их основе получены многочисленные производные, в том числе карборановые полимеры. Многие из них обладают ценными физико-химическими и физикомеханическими свойствами (высокая термическая стабильность, высокие диэлектрические свойства и пр.). Химия карборанов в настоящее время интенсивно изучается.

Бориды

Бинарные соединения бора с металлами называют *боридами*. Иногда такое название используют и применительно к бинарным соединениям бора с элементами-неметаллами (борид углерода или карбид бора и т. д.).

Получение: прямой синтез.

Некоторые из них нашли практическое применение.

Бориды элементов-металлов только в редких случаях представляют собой соединения, стехиометрию и строение которых можно рассмотреть в рамках обычных валентных отношений. Известно большое число боридов, строение которых можно объяснить, только рассматривая их как нестехиометрические фазы или соединения типа интерметаллидов.

Бориды разделяют на две группы:

1) соединения, содержащие много элемента-металла и мало бора (сохраняется кристаллическая структура металла, а в ее пустотах располагаются атомы бора);

2) соединения, содержащие много бора и мало элемента-металла. Эти соединения сохраняют структуру кристаллического бора, и в ее пустотах размещаются атомы элемента-металла.

Кроме указанных боридов известны соединения промежуточного типа, где бор и металл модифицируют кристаллическую структуру друг друга. В некоторых таких структурах чередуются плотноупакованные слои атомов бора и элемента-металла.

Бориды многих элементов-металлов обладают ценными для практики свойствами. Часто температура плавления боридов более чем на 1000 °С превышает температуру плавления соответствующих металлов. Бориды Zr, Hf, W принадлежат к числу наиболее тугоплавких соединений: ZrB ($t_{пл} = 2990$ °С), HfB ($t_{пл} = 3060$ °С), WB ($t_{пл} = 2920$ °С).

TaB₂ (диборид тантала) – «рекордист» по химической стойкости. На него не действуют никакие кислоты, даже кипящая царская водка.

Получение:

1. Прямой синтез из элементов.
2. Легирование сталей.

Применение. Бор вводят в сплавы цветных и черных металлов для повышения их износостойкости и жаропрочности. Минимальные добавки бора к стали (0,0005–0,005%) увеличивают глубину ее заковки и прочность. Бор лучше любого другого элемента очищает медь от растворенных в ней газов, после легирования бором свойства меди значительно улучшаются. Также насыщение поверхности многих металлов бором приводит к образованию боридов этих металлов – соединений твердых и прочных. Бориды некоторых элементов-металлов (главным образом наиболее электроположительных) используют для получения бороводородов, которые образуются при разложении боридов под действием кислот.

Карбиды

B₆C (карбид бора или борид углерода) – продукт частичного замещения атомов углерода в структуре алмаза на атомы бора.

Получение: в электродуговой печи путем взаимодействия бора и углерода или действием на углерод борного ангидрида.

B₆C (а также B₄C, B₃C) очень тверд, царапает алмаз. Он тугоплавок ($t_{пл} = 2350\text{ }^{\circ}\text{C}$), износоустойчив, химически более инертен, чем бор: до 1000 °C не реагирует с O₂, Cl₂.

Все вышеперечисленные свойства характеризуют его как отличный конструкционный материал.

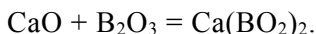
Применение. Используется как абразивный материал. В атомной энергетике карбид бора широко применяется в качестве материала стержней, регулирующих протекание ядерных реакций, так как он содержит в своем составе атомы изотопа бора ¹⁰B с очень большим сечением захвата нейтронов.

Соли борной кислоты

Примеры: **Me₂B₄O₇, MeBO₂, Na₂B₄O₇ · 10H₂O.**

Оксоборатные анионы, подобно оксиду бора, в большинстве своем полимерны.

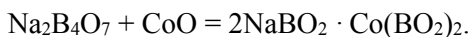
Получение безводных оксоборатов: сплавление B_2O_3 или $B(OH)_3$ с оксидами металлов:



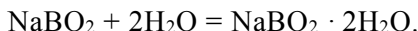
Метабораты щелочных металлов $LiBO_2$ ($t_{пл} = 833\text{ }^\circ C$), $NaBO_2$ ($t_{пл} = 966\text{ }^\circ C$) и KBO_2 ($t_{пл} = 947\text{ }^\circ C$) – термически устойчивы и при достаточном нагревании испаряются без разложения. Молекулы $LiBO_2$ и $NaBO_2$ в парообразном состоянии мономерны. В твердом состоянии они тримерны.

Полибораты легко переходят в стеклообразное состояние (как силикаты (IV) и фосфаты (V)).

Получение: прокаливание буры совместно с солями некоторых металлов – получение двойных высокомолекулярных полиметаборатов (стекла, часто окрашенные в характерные цвета, например: $NaBO_2 \cdot Cr(BO_2)_2$ – зеленый, $2NaBO_2 \cdot Co(BO_2)_2$ – синий):



BPO_4 представляет собой смешанный оксид со структурой типа SiO_2 . Смешанным сульфидом является BPS_4 , который изотипен SiS_2 . Большинство оксоборатов в воде не растворяется. Исключение составляют бораты s-элементов I группы. При растворении безводной соли происходит их переход в гидратированное состояние:



Её можно представить как соль тетрагидроксоборной кислоты – $Na[B(OH)_4]$. Гидролиз буры дает щелочную среду.

Наряду с солями полиборных кислот, являющихся изополикислотами бора, известны также производные некоторых его гетерополикислот, например $H_2[B(W_2O_7)_6]$. Последняя отвечает неизвестному в свободном состоянии гидрату H_9BO_6 (т. е. $B_2O_3 \cdot 9H_2O$).

Применение боратов.

На свойстве буры растворять оксиды металлов основано применение ее для образования эмалей, при пайке металлов, в аналитической практике для обнаружения ряда d-элементов.

Добавка $Na_2B_4O_7$ или $B(OH)_3$ (до 3–12 % B_2O_3) придает силикатному стеклу повышенную термическую и химическую стойкость. Боросиликатные стекла (*пирекс* – 81 % SiO_2 ; 2 %

($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$); 12 % B_2O_3 ; 0,5 % CaO ; 4,5 % Na_2O ; *иенское* – 76 % SiO_2 ; 5 % ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$); 7 % B_2O_3 ; 1 % CaO ; 4 % BaO ; 6 % Na_2O ; 1 % K_2O и др.) широко применяются для изготовления химической посуды, трубопроводов в химических производствах и т.д. В боросиликатных стеклах имеются группы BO_3 и BO_4 , включенные в силикатную решетку.

Многие соли различных *полиборных* кислот встречаются в природе и служат исходными продуктами для получения соединений бора. Таков, например, минерал гидроборатит – $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, производящийся от гексаборной кислоты ($n = 3$, $m = 2$).

Комплексные соединения В (III)

Комплексные гидроксосоединения – $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ – проявляют способность к комплексообразованию из-за амфотерности.

Из анионных комплексов бора (III) – боратов – наиболее просты по составу следующие: *фтороборат* $[\text{BF}_4]^-$, *фторогидроксобораты* $[\text{BF}_3\text{OH}]^-$, $[\text{BF}_2(\text{OH})_2]^-$, *фторогидридобораты* $[\text{BF}_3\text{H}]^-$, $[\text{BF}_2\text{H}_2]^-$ и *гидридоборат* $[\text{BH}_4]^-$. Все эти комплексы соответствуют sp^3 -гибридному состоянию атома бора и имеют тетраэдрическую структуру. Тетрафторобораты очень разнообразны. По кристаллической структуре и растворимости они очень близки к соответствующим перхлоратам. Относительно мало растворимы $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ и $\text{Cs}[\text{BF}_4]$; соли почти всех остальных металлов хорошо растворимы в воде.

Борорганические соединения

Боразол – бесцветная жидкость ($t_{\text{пл}} = 56^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 55^\circ\text{C}$). По структуре и ряду свойств близок к бензолу и потому его образно называют «неорганическим бензолом».

Получение: нагревание тетрагидридобората лития и хлорида аммония:



В другой модификации нитрида бора (боразон или эльбор) атомы бора и азота находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Эта модификация имеет кристаллическую решетку типа

алмаза. Она образуется из гексагональной при высоком давлении порядка 6–8 ГПа и нагревании (1800 °С). Превращение гексагонального нитрида бора в боразон аналогично превращению графита в алмаз. Кристаллы боразона окрашены от желтого до черного цветов или бесцветны. Боразон очень твердый и в этом отношении почти не уступает алмазу (некоторые образцы боразона даже царапают алмаз). В отличие от последнего он механически более прочен и термически более стоек. Например, при нагревании в вакууме до 2700 °С боразон совершенно не изменяется, при нагревании на воздухе до 2000 °С лишь слегка окисляется его поверхность, тогда как алмаз сгорает уже при 900 °С. Как и алмаз, боразон – диэлектрик. Указанные свойства определяют все возрастающее значение боразона для техники.

Алюминий. Элементы подгруппы галлия

Нахождение в природе

Al

По распространённости в природе алюминий занимает четвертое место (после О, Н и Si), на его долю приходится около 5,5 % общего числа атомов земной коры. В своей геохимической истории алюминий тесно связан с кислородом и кремнием. Главная его масса сосредоточена в алюмосиликатах. Из алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты. Главные их представители – минералы ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$, альбит $Na[AlSi_3O_8]$ и анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Распространены минералы группы слюд, например, мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Практическое значение имеет минерал нефелин $(Na, K)_2[Al_2Si_2O_8]$. Из природных форм нахождения алюминия наибольшее технологическое значение имеет боксит $(Al_2O_3 \cdot xH_2O)$ и криолит $(AlF_3 \cdot 3NaF)$.

Природный алюминий состоит только из атомов ^{27}Al .

Ga

Среднее содержание галлия в земной коре относительно высокое $1,5 \cdot 10^{-30}\%$ по массе, что равно содержанию свинца и

молибдена. Это типичный рассеянный элемент. Единственный минерал галлия – галдит $CuGaS_2$ очень редок. Он был обнаружен лишь в 1956 г. Позже были найдены еще два минерала, совсем редких.

Основная часть земного галлия заключена в минералах алюминия, что обусловлено сходством их физико-химических свойств. Основная часть галлия в литосфере заключена в минералах алюминия. Содержание его в бокситах и нефелинах колеблется от 0,002 до 0,01%. Повышенные концентрации этого металла наблюдаются также в сфалеритах (0,01–0,02 %), в каменных углях (вместе с германием), а также в некоторых железных рудах.

Состоит металл из двух стабильных изотопов с массовыми числами 69 (60,5 %) и 71 (39,5 %).

In

Индий – типичный рассеянный элемент, его среднее содержание в литосфере составляет $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. При магматических процессах происходит слабое накопление индия в гранитах и других кислых породах. Главные процессы концентрации индия в земной коре связаны с горячими водными растворами, образующими гидротермальные месторождения. Индий связан в них с Zn, Sn, Cd и Pb. Сфалериты, халькопириты и касситериты обогащены индием в среднем в 100 раз (содержание около $1,4 \cdot 10^{-3}\%$). Известны 3 минерала индия – самородный индий, рокезит ($CuInS_2$) и индит (In_2S_4), но все они крайне редкие. Практическое значение имеет накопление индия в сфалеритах (до 0,1 %, иногда 1 %). Обогащение индием характерно для месторождений Тихоокеанского рудного пояса.

Элемент состоит из смеси двух изотопов: ^{113}In (4,33 %) и ^{115}In (95,67 %); последний изотоп обладает очень слабой β -радиоактивностью (период полураспада $T_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$ лет).

Tl

Таллий относится к элементам, которые встречаются во многих местах, но почти всегда в очень незначительных количествах. Таллий часто содержится в обманках и колчеданах цинка, меди и железа. Кроме того, он часто встречается в калийных солях и слюдах. Обе эти области его распространения соответствуют его двойственной химической природе, согласно

которой он, с одной стороны, принадлежит к типичным тяжелым металлам, а с другой, – по многим реакциям относится к щелочным металлам.

Общее содержание таллия в земной коре не слишком мало – 0,0003 % – больше, чем золота, серебра или ртути. Но собственные минералы элемента можно пересчитать по пальцам: лорандит, гутчинсонит, урбаит, крокезит, авиценнит; последний, представляющий собой почти чистый оксид таллия, был найден в 1956 г. на территории Узбекской ССР и назван в честь великого врача и философа древности Авиценны. В природе эти минералы встречаются редко, и их нельзя использовать в качестве таллиевого сырья в промышленности.

Часто различные минералы встречаются вместе. Один из способов разделения основан на том, что измельченную смесь минералов помещают в жидкость с большой плотностью, тяжелые тонут, легкие плавают на поверхности такой жидкости. Муравьиномалоновокислый таллий представляет одну из этих жидкостей.

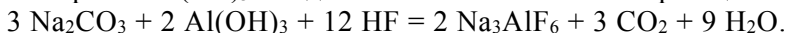
Получение

Al

Подготовка руд для получения алюминия

Очистка алюминия от примесей трудна, поэтому необходимо, чтобы чисты были сами исходные материалы для его получения.

Криолит обычно готовят искусственно путём совместного растворения $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соды в плавиковой кислоте по реакции:

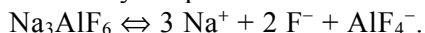


Природные бокситы, в состав которых входит 50–60 % Al_2O_3 и ряд примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 и др.), подвергаются предварительной химической переработке с целью выделения из них достаточно чистого сесквиоксида алюминия (содержит не более 0,2 % SiO_2 и 0,04 % Fe_2O_3). Методы такой переработки сильно зависят от состава исходного боксита и довольно сложны.

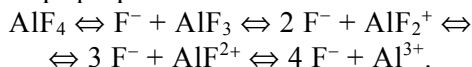
Электролиз раствора Al_2O_3 «глинозёма» в расплавленном криолите

Процесс ведут при температурах около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в специальных электрических печах, причём на аноде выделяется кислород, а на катоде – жидкий алюминий. Последний собирается на дне печи, откуда его периодически и выпускают.

В расплаве криолита ($t_{\text{пл}} = 1012\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет место главным образом равновесие по суммарной схеме:



Уже в гораздо меньшей степени протекает дальнейшая диссоциация тетрафторалюминат-иона:



Растворённый в криолите глинозём диссоциирует по схеме:



Так как между образующимися ионами возможны вторичные реакции (например, $F^- + AlO^+ \Leftrightarrow FAIO$), ионно-молекулярный состав раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите весьма сложен. Наинизшая температура плавления ($665\text{ }^{\circ}\text{C}$) достигается в рассматриваемой системе при следующем её составе: 58 % криолита, 37 % AlF_3 и 5 % Al_2O_3 .

Печь для выплавки алюминия состоит из железного ящика, внутренние стенки и дно которого выложены теплоизолирующим слоем из огнеупорных материалов и поверх него – толстой угольной обкладкой, служащей при электролизе катодом. В качестве анода применяется массивный угольный электрод. Процесс ведут при температуре около $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, напряжении около 5 В и силе тока около 140 тыс. А. Выделяющийся кислород образует с углём анода CO и CO_2 . Вследствие сгорания анода его приходится постепенно опускать вниз. Во время работы печи в неё периодически добавляется Al_2O_3 (и немного криолита), а расплавленный металл удаляется.

Выплавка алюминия весьма энергоёмка: тонна металла требует затраты около 10 тыс. кВт·ч электроэнергии. Первичная его очистка осуществляется продувкой хлора. Продажный металл содержит обычно 99,7 % алюминия. Наряду с другими примесями (главным образом Si и Fe) в нём имеются и следы галлия.

Очистка алюминия

Очистка технического алюминия производится обычно при 710–740 °С электролизом в системе из трёх жидких фаз: катодом служит чистый алюминий (плотность 2,35 г/см³), электролитом – обладающая плотностью 2,7 г/см³ расплавленная смесь солей (60 % BaCl₂, 23 % AlF₃, 17 % NaF), а анодом – исходный алюминий, к которому для повышения плотности добавляется до 25 % меди (что даёт плотность 3,3 г/см³). При этом трёхслойном электролизе металлы, располагающиеся в ряду напряжений правее алюминия (Cu, Ga и др.), в электролит не переходят, а располагающиеся левее – на катоде не выделяют-ся. Таким путём алюминий доводится до чистоты более 99,99 %, а дальнейшая его очистка может быть в случае надобности проведена методом зонной плавки.

Ga

Галлий приходится извлекать из очень небогатых им цинковых и алюминиевых руд. Поскольку состав руд и содержание в них галлия неодинаковы, способы получения этого элемента разнообразны.

In

Индий получают из отходов (или промежуточных продуктов) производства цинка, меди, олова, свинца. Используются пыли, возгоны, кеки (так называются твёрдые остатки, полученные после фильтрации растворов). Во всех этих веществах индия немного – от 0,1 до 0,01 %.

Индий – дорогой металл. В США в 1960 г. 1 кг индия стоил 40,2 дол. (1 кг серебра – 29,3 дол.).

Физические свойства

Таблица 4.3

Некоторые физические константы и характеристики

| <i>Характеристика</i> | <i>Al</i> | <i>Ga</i> | <i>In</i> | <i>Tl</i> |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Температура кипения, °С | 2,7 | 5,91 | 7,36 | 1,85 |
| Температура плавления, °С | 660 | 29,8 | 156,4 | 304 |
| Плотность, г/см ³ | 2520 | 2250 | 2040 | 1470 |

Al

Алюминий – серебристо-белый, довольно твёрдый металл с плотностью $2,7 \text{ г/см}^3$, плавящийся при 660°C и кипящий при 2520°C . Он характеризуется большой тягучестью и высокой электропроводностью, составляющей приблизительно 0,6 электропроводности меди. С этим связано его использование в производстве электрических проводов (которые при сечении, обеспечивающем равную электропроводность, вдвое легче медных). В парах алюминий одноатомен.

Ga

Галлий внешне похож на олово: серебристо-белый мягкий металл, на воздухе не окисляется и не тускнеет. Галлий – не самый легкоплавкий из металлов (даже если не считать ртути). Его температура плавления $29,75^\circ\text{C}$, а цезий плавится при $28,5^\circ\text{C}$; только цезий, как и всякий щелочной металл, в руки не возьмешь, поэтому на ладони, естественно, галлий расплавить легче, чем цезий.

Этот металл похож на графит (оставляет серый след на бумаге), на кварц (обладает электрической и тепловой анизотропностью), на воду (затвердевая, он расширяется, прирост объема заметный – $3,2\%$).

Расплавленный галлий может многие месяцы оставаться в переохлажденном состоянии при температуре ниже точки плавления. Это единственный из металлов, который остается жидкостью в огромном интервале температур от 30 до 2230°C , причем летучесть его паров минимальна. Даже в глубоком вакууме он заметно испаряется лишь при 1000°C . Пары галлия в отличие от твердого и жидкого металла одноатомны. Переход $\text{Ga}^2 \rightarrow 2\text{Ga}$ требует больших затрат энергии; этим и объясняется трудность испарения галлия.

Плотность твёрдого металла $5,904 \text{ г/см}^3$ (20°C), жидкого $6,095 \text{ г/см}^3$ ($29,8^\circ\text{C}$), т. е. при затвердевании объём галлия увеличивается; $t_{\text{пл}} 29,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 2230^\circ\text{C}$.

Отличительная особенность галлия – большой интервал жидкого состояния (2200°C) и низкое давление пара при температурах до $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Удельная теплоёмкость твёрдого металла $376,7 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, т. е. $0,09 \text{ кал/(г}\cdot\text{град)}$ в интервале 0--

24 °С, жидкого соответственно 410 Дж/(кг·К), т. е. 0,098 кал/(г·град) в интервале 29–100 °С.

In

Индий – белый блестящий мягкий металл. Легкоплавок ($t_{\text{пл}} = 156,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 2075\text{ }^{\circ}\text{C}$). Стандартный электродный потенциал $\text{In}^{3+}/\text{In} -0,34\text{ В}$. Его твёрдость всего 1,1–1,2 по шкале Мооса, он мягче, чем свинец. Индий тягуч и обладает малой прочностью на разрыв, пластичен (легко обрабатывается давлением, путём прокатки можно получить пластины толщиной 1,5 мм, а прессованием – пластинки, стержни или проволоку). Этот металл диамагнитен.

Летучесть индия меньше, чем у цинка и кадмия. Он сублимируется при нагревании в вакууме в атмосфере водорода. Электропроводность индия почти в 11 раз больше, чем у ртути; при 3,37 °С индий становится сверхпроводником.

Tl

Чистый таллий обладает синевато-белым цветом и металлическим блеском, несколько более серебристым, чем блеск свинца. Он мягок, чертится ногтем и даже свинцом, почти как натрий; ковок, благодаря малой вязкости, трудно вытягивается в проволоку; трудно пилится, так как вследствие мягкости легко засоряет инструмент; дает на бумаге синеватую черту с желтоватым рефлексом. Плавится таллий при 290 °С и при очень высокой температуре летуч; в струе водорода он может быть перегнан.

Химические свойства

Таблица 4.4

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | <i>Al</i> | <i>Ga</i> | <i>In</i> | <i>Tl</i> |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|---|
| $E^0, \text{В}$ | –1,66 | –0,52 | –0,34 | +0,72 (Э^{3+}) –0,34 (Э^+) |

По химическим свойствам галлий близок к алюминию.

На воздухе алюминий покрывается тончайшей, но очень плотной плёнкой оксида, предохраняющей металл от дальней-

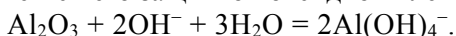
шего окисления. В связи с этим поверхность его обычно имеет не блестящий, а матовый вид. При прокаливании мелко раздробленного алюминия он энергично сгорает на воздухе. Аналогично протекает и взаимодействие его с серой.

Образующаяся на поверхности алюминия в атмосферных условиях плёнка оксида имеет обычно толщину менее 1 нм, но очень прочно связана с металлом. Искусственно получаемые действием окислителей плёнки значительно толще. Хорошая защитная плёнка может быть получена, например, погружением алюминия в раствор, содержащий 20 % Na_2SO_4 и 10 % HNO_3 . С помощью подобранных наполнителей таким плёнкам можно придавать различную окраску.

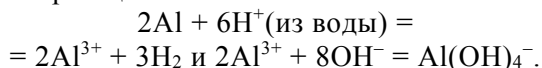
Напротив, после контакта алюминия с раствором HgCl_2 плёнка эта становится столь рыхлой, что уже не защищает металл от дальнейшего окисления. В результате он быстро образует «бородой» из водного оксида ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) и постепенно окисляется нацело. Получившийся водный оксид, и сам по себе, и после обезвоживания нагреванием, обладает высокой сорбционной активностью.

При нагревании стойкость оксидной плёнки значительно снижается.

Лёгкость растворения алюминия в сильных щелочах обусловлена снятием с него защитной оксидной плёнки по схеме:



Так как в ряду напряжений Al стоит значительно левее водорода, обнажение чистой поверхности металла тотчас сопровождается реакциями по схемам:



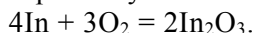
Равновесие первой из них всё время смещается вправо за счёт второй. Аналогично протекает растворение в щелочах и других активных металлов, гидроксиды которых амфотерны (Sn, Zn и т. п.). Переходу $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ отвечают нормальные потенциалы $-1,66\text{ В}$ (кислая среда) и $-2,31\text{ В}$ (щелочная среда).

Соединение алюминия с кислородом сопровождается громадным выделением тепла, значительно большим, чем в случае многих других металлов. Ввиду этого при прокаливании

смеси оксида такого металла с порошком алюминия происходит бурная реакция, ведущая к выделению из взятого оксида свободного металла.

В отличие от алюминия галлий сухим кислородом заметно окисляется лишь при температуре выше 260 °С (алюминий покрывается его защитной окисной пленкой и окисляется кислородом очень быстро).

С химической точки зрения металлический индий похож на галлий. На холоде и при обычной температуре индий устойчив на воздухе; он покрывается прозрачной плёнкой окиси In_2O_3 , которая играет защитную роль. Если раскалить его до температуры красного каления на воздухе или в кислороде, индий воспламеняется и горит голубым пламенем, образуя In_2O_3 :



При нагревании посредством паяльной трубки таллий окисляется, образуя красноватый пар и особый запах. При обыкновенной температуре металл тускнеет на воздухе, во влажном же воздухе окисляется очень быстро.

По отношению к воде алюминий практически вполне устойчив.

В отсутствие воздуха или кислорода горячая вода не действует на индий; холодная вода на него не действует вообще.

Сохраняют таллий в глицерине или в воде, которую он не разлагает при обыкновенной температуре. При доступе воздуха таллий растворяется в воде, превращаясь в гидрат закиси TlOH и в углекислый таллий – Tl_2CO_3 .

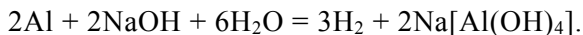
С водородом галлий образует гидриды, подобные гидридам бора. Алюминий не вступает с ним в реакцию, он растворяет водород.

С хлором и бромом алюминий реагирует при обычной температуре, а с йодом – при нагревании или в присутствии воды как катализатора.

Галлий, как алюминий, легко, даже на холоде, взаимодействует с галогенами (кроме йода).

Сильно разбавленные, а также очень крепкие HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий почти не действуют, тогда как при средних концентрациях этих кислот он постепенно растворяется. По

отношении к CH_3COOH и H_3PO_4 алюминий устойчив. Чистый металл довольно устойчив также и по отношению к соляной кислоте, но обычный технический в ней не растворяется. Алюминий легко растворим в сильных щелочах (NaOH , KOH) по реакции:



Галлий растворяется в серной и соляной кислотах, в плавиковой – быстро, в азотной кислоте на холоде устойчив с образованием амфотерного гидроксида.

Таллий взаимодействует с кислотами: азотной, серной (любой концентрации). Соляная кислота трудно растворяет металл. При взаимодействии таллия с серной кислотой выделяется водород.

Таллий осаждает из соляных растворов цинк, свинец, медь, ртуть, серебро и золото. Таллий, осажденный из раствора при электролизе или цинком Tl_2SO_4 , представляет собой или смесь листочков и игл, или только широкие, сильно блестящие пластинки; плавленный металл также кристалличен.

Алюмотермия

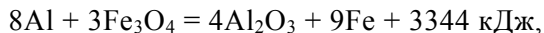
Этот метод восстановления при помощи Al часто применяется для получения некоторых элементов (Cr , Mn , V и др.) в свободном состоянии.

Теплота образования Al_2O_3 из элементов составляет 1672 кДж/моль. Сжиганием порошка алюминия в токе кислорода может быть получено пламя с температурой до 3500 °С.

Лабораторное получение свободных элементов методом алюмотермии проводят обычно в шамотном тигле, который ставят на слой песка. Внутри тигля закладывается смесь тонких порошков металлического алюминия и соответствующего оксида, а над ней – горка смеси $\text{Al} + \text{BaO}_2$, поджигаемая при помощи воткнутой в неё ленты металлического магния. Сверху всё засыпается порошкообразным CaF_2 , который в процессе реакции плавится и образует слой, изолирующий реакцию от внешнего пространства.

Алюмотермией иногда пользуются для сварки отдельных стальных частей, в частности стыков трамвайных рельсов.

Применяемая смесь («термит») состоит обычно из тонких порошков алюминия и железной окалины (Fe_3O_4). Поджигается она при помощи запала из смеси Al и BaO_2 . Основная реакция идёт по уравнению:



причём развивается температура около 2500°C . Помимо сварки, термит используется для переплавки стальных стружек (отходов металлообрабатывающей промышленности).

Расплавленный галлий при температурах выше 300°C взаимодействует со всеми конструкционными металлами и сплавами.

С такими металлами, как Pb , Sn , Ga , Zn , Cd , Cu , Ag , Au , Mg , Al , Tl , Mn , As , Sb , Bi , Hg и другие, индий образует легкоплавкие сплавы. Небольшие количества индия способствуют увеличению механической прочности и химической устойчивости металлов.

Таллий дает сплавы с другими металлами.

Применение

Машиностроение (авиа-, авто-, железнодорожная техника)

Al

Тонкий порошок алюминия служит в качестве добавки к некоторым реактивным топливам.

Значительно более обширно применение алюминия в виде различных *сплавов*, наряду с хорошими механическими качествами характеризующихся своей лёгкостью. Особенно важен так называемый *дуралюмин* (приблизительный состав: 94 % Al , 4 % Cu , по 0,5 % Mg , Mn , Fe и Si). Он ценен тем, что изделия из него при равной прочности в 3 раза легче стальных. Для авиационной промышленности лёгкость материала особенно важна, облегчение металлических конструкций имеет громадное значение для ряда областей техники. Это становится особенно наглядным, если принять во внимание, что, например, в гружёном товарном вагоне около трети всей массы приходится на материалы, из которых изготовлен сам вагон, а в пассажир-

ских вагонах на их собственную массу приходится до 95 % всей нагрузки. Очевидно, что даже частичная замена стали дуралюмином даёт громадный технико-экономический эффект. В связи с этим, а также ввиду наличия в природе практически неисчерпаемых запасов алюминия его иногда называют «металлом будущего». Возможность широкой замены им основного металла современной техники – железа – ограничивается главным образом сравнительно высокой стоимостью алюминия.

В технике используются и сплавы на основе алюминия: *силумин* (10–14 % Si; 0,1 % Na), применяемый для изготовления различных частей, и *гидроналий* (3–12 % Mg), устойчивый к действию морской воды. Обладающие очень высокой коррозионной стойкостью сплавы алюминия, содержащие одновременно Mg и Si, являются основным материалом для изготовления несущих винтов вертолётов.

In

Содержится в поверхностном слое свинцово-серебряных подшипников. На стальную основу наносят электролитическим способом тонкий слой серебра. Назначение этого слоя – придать подшипнику повышенное сопротивление усталости. Поверх серебряного слоя таким же образом наносят слой пластичного свинца, а на него – слой ещё более пластичного индия.

Но сплав свинца и индия прочнее и твёрже, чем каждый из этих металлов в отдельности. Поэтому четырёхслойный (если считать и стальную основу) подшипник нагревают – для лучшей диффузии индия в свинцовый слой. Часть индия проникает в свинец и превращает его в свинцово-индиевый сплав. Происходит и обратный процесс – диффузии свинца в слой индия. Толщина последнего слоя рассчитывается таким образом, чтобы и после прогрева рабочая поверхность подшипника была обогащённой индием. Такие подшипники устанавливают в авиационных и автомобильных двигателях. Четырёхслойная конструкция обеспечивает пятикратный срок службы таких подшипников по сравнению с обычными. В некоторых странах Европы производят также свинцово-бронзовые подшипники с индиевым поверхностным слоем.

Атомная энергетика

Ga

Предпринимались попытки применить галлий в атомных реакторах, но вряд ли результаты этих попыток можно считать успешными. Мало того, что галлий довольно активно захватывает нейтроны, он еще реагирует при повышенных температурах с большинством металлов.

Электротехника

Al

При 100–150 °С он настолько пластичен, что из него может быть получена фольга толщиной менее 0,01 мм. Подобная фольга применяется для изготовления электрических конденсаторов и для заворачивания некоторых продуктов.

Алюминий может быть использован для выпрямления переменного тока. Выпрямитель состоит из малого (по поверхности) алюминиевого и относительно большого свинцового (или железного) электродов, погруженных в раствор буры (или 10 %-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Подобная система пропускает ток только в одном направлении – при котором Al является анодом – и выдерживает напряжение до 40 В. Для выпрямления тока более высокого напряжения алюминиевые выпрямители включают последовательно (а для получения достаточной силы тока – параллельно).

Алюминий широко применяется для внешних обкладок электрических кабелей (вместо свинца) и т. д. Его высокая теплопроводность (почти в 3 раза превышающая теплопроводность железа) делает алюминий особенно пригодным для сооружения различных теплообменных установок.

Ga

Как элемент III группы, способствующий усилению в полупроводнике «дырочной» проводимости, галлий (чистотой не меньше 99,999 %) применяют как присадку к германию и кремнию.

Интерметаллические соединения галлия с элементами V группы – сурьмой и мышьяком – сами обладают полупроводниковыми свойствами.

Наиболее перспективно применение галлия в виде химических соединений типа GaAs, GaP, GaSb, которые могут использоваться в высокотемпературных транзисторах, солнечных батареях и других приборах, где может быть применен фотоэффект в запирающем слое, а также в приёмниках инфракрасного излучения.

«Сердцем» большинства полупроводниковых приборов считают так называемый $p - n$ -переход. Это граница полупроводников p -типа с дырочной проводимостью и n -типа с электронной проводимостью. Это обстоятельство лежит в основе технологии изготовления многих типов германиевых диодов. К пластинке германия n -типа прижимается контактная игла, покрытая слоем индия, который во время формовки вплавляют в германий, создавая в нём область p -проводимости. А если два шарика индия вплавить с двух сторон германской пластинки, то тем самым создаётся $n - p - n$ -структура – основа транзисторов. О прочих применениях элемента № 49 и его соединений обычно говорят, добавляя эпитет «возможные» или «потенциальные».

Например, легкоплавкий индий мог бы служить отличной смазкой для трущихся деталей, работающих при температурах выше 160 °С, но ниже 2000 °С. Такие температуры часто используются в современных машинах и механизмах.

Металлический «Мыльный пузырь» – тонкостенный полый шар или оболочка иной формы, изготавливается следующим образом. Из легкоплавкого индиевого сплава отливают изделие нужной формы и электролитически покрывают его нужным металлом. После этого изделие нагревают, индиевый сплав плавится и выливается, а в руках мастера остается тонкая оболочка.

Металлургия. Защита материалов от коррозии

Al

Важной областью использования Al является алитирование – насыщение поверхности изделий из стали или чугуна металлическим алюминием для придания им жаропрочности и предохранения от коррозии. Оно проводится обычно при 1000 °С в смеси, состоящей из порошкообразного алюминия (49 %), оксида алюминия (49 %) и хлористого аммония (2 %).

Алитированные изделия можно нагреть до 1000 °С, не опасаясь их окисления.

In

При нанесении мягкого индия на поверхность материалов, они становятся износостойкими. Металл уменьшает коэффициент трения. Например, стальные фильеры для волочения алюминия после покрытия индием изнашиваются почти в полтора раза медленнее, чем обычные. Индий применяют также для защиты острий контактов и графитовых щеток в электроприборах.

Железные и стальные изделия сначала покрывают тонким слоем (до 0,025 мм) цинка или кадмия, затем наносят индий и нагревают до температуры, чуть большей, чем температура плавления индия. За несколько часов выдержки при такой температуре индий и материал подслоя взаимно диффундируют. Образуется прочное, устойчивое к коррозии и истиранию покрытие.

Tl

Металлический таллий входит в состав некоторых сплавов, придавая им кислотостойкость, прочность, износоустойчивость. Чаще всего таллий вводят в сплавы на основе родственного ему свинца. Подшипниковый сплав – 72 % Pb, 15 % Sb, 5 % Sn и 8 % Tl превосходит лучшие оловянные подшипниковые сплавы. Сплав 70 % Pb, 20 % Sn и 10 % Tl устойчив к действию азотной и соляной кислот.

Производство веществ

Tl

Таллий, как и некоторые его соединения, используют в качестве катализатора, в частности при восстановлении нитробензола водородом.

Лакокрасочная промышленность

Al

Тонкий порошок алюминия служит для изготовления устойчивой к атмосферным воздействиям серебряной краски. Алюминиевым остриём можно наносить чёткие надписи на стекло (предварительно обезжиренное и слегка влажное).

Стекольная промышленность

Al

Чистая алюминиевая поверхность отражает около 90 % падающего на неё излучения (не только видимого, но также инфракрасного и ультрафиолетового). Поэтому нанесение на стекло алюминия (путём напыления в вакууме) позволяет получать высококачественные зеркала, очень равномерно отражающие лучи различных длин волн.

Ga

Добавка галлия в стеклянную массу позволяет получить стекла с высоким коэффициентом преломления световых лучей, а стекла на основе Ga_2O_3 хорошо пропускают инфракрасные лучи.

Жидкий галлий отражает 88 % падающего на него света, твердый – немногим меньше. Поэтому делают очень простые в изготовлении галлиевые зеркала – галлиевое покрытие можно наносить даже кистью.

Изготовление приборов

Ga

Галлий применяют для изготовления высокотемпературных термометров (для измерения температур 900–1600 °C), манометров, в диффузионных насосах, производстве зеркал с высокой отражательной способностью. Сплавы галлия с некоторыми другими металлами с температурой плавления ниже 60 °C используют в противопожарных устройствах.

Галлиевые термометры позволяют в принципе измерить температуру от 30 до 2230 °C. Сейчас выпускаются галлиевые термометры для температур до 1200 °C.

Tl

Несколько особняком стоит сплав таллия со ртутью – амальгама таллия, содержащая примерно 8,5 % таллия. В обычных условиях она жидкая и, в отличие от чистой ртути, остается в жидком состоянии при температуре до –60 °C. Сплав используют в жидкостных затворах, переключателях, термометрах, работающих в условиях Крайнего Севера, в опытах с низкими температурами.

Медицина

Ga

Галлий не стал атомным материалом. Правда, его искусственный радиоактивный изотоп ^{72}Ga (с периодом полураспада 14,2 часа) применяют для диагностики рака костей. Хлорид и нитрат галлия-72 адсорбируются опухолью, и, фиксируя характерное для этого изотопа излучение, медики почти точно определяют размеры инородных образований.

Ti

Общеизвестно, что загар на нашей коже появляется, главным образом, благодаря ультрафиолетовым лучам и что эти лучи обладают к тому же бактерицидным действием. Однако, как установлено, не все лучи ультрафиолетовой части спектра одинаково эффективны. Медики выделяют излучения эритемального, или эритемного (от лат. *aeritema* – «покраснение»), действия – подлинные «лучи загара». И, конечно, материалы, способные преобразовывать первичное ультрафиолетовое излучение в лучи эритемального действия, очень важны для физиотерапии. Такими материалами оказались некоторые силикаты и фосфаты щелочноземельных металлов, активированные таллием.

Другие отрасли

Al

Выдерживание тканей в высоком вакууме над жидким алюминием сопровождается их металлизацией (без потери проницаемости для воздуха). Помимо других применений, такие металлизированные ткани в сочетании с чёрными могут служить для регулирования температуры.

Пайка алюминиевых изделий после металлической зачистки поверхности может быть осуществлена при помощи сплава 60 % Sn с 40 % Zn или 60 % Zn с 40 % Cd. Хорошим флюсом служит при этом смесь из 8,6 % NH_4BF_4 , 5,0 % с $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2$ и 86,4 с триэтаноламина – $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (масло с $t_{\text{кип}} = 278^\circ\text{C}$ при 150 мм рт. ст.). Рекомендуются также предварительная протирка спаиваемых мест насыщенным раствором CuCl_2 , после чего пайка может проводиться обычным способом.

Добавкой к расплавленному алюминию подходящих вспенивающих веществ (например, MgH_2) и разливкой в формы образовавшейся пены может быть получен пеноалюминий («форулюм»). Он представляет собой микропористый металл с плотностью $0,4 \text{ г/см}^3$, хорошо поддающийся обработке резанием. Детали из него можно скреплять даже гвоздями.

Ga

Элемент № 31 идет на производство легкоплавких сплавов, используемых в сигнальных устройствах. Сплав галлия с индием плавится уже при 16°C . Это самый легкоплавкий из всех известных сплавов.

Иногда используют способность галлия хорошо смачивать твердые поверхности, заменяя им ртуть в диффузионных вакуумных насосах. Такие насосы лучше «держат» вакуум, чем ртутные.

In

Индий применяется в производстве некоторых сплавов, особенно легкоплавких. Сплав индия с галлием (соответственно 24 и 76 %) при комнатной температуре находится в жидком состоянии. Его температура плавления всего 16°C . Сплав, в состав которого вместе с индием входят висмут, свинец, олово и кадмий, плавится при $46,5^\circ\text{C}$, применяется для пожарной сигнализации.

Иногда индий и его сплавы применяют в качестве припоя. Будучи расплавленными, они хорошо прилипают ко многим металлам, керамике, стеклу, а после охлаждения «схватываются» с ними накрепко. Такие припои применяются в производстве полупроводниковых приборов и в других отраслях техники.

Биологическая роль

Al

Несмотря на наличие громадных количеств алюминия в почвах, растения, как правило, содержат мало этого элемента. Ещё значительно меньше его содержание в живых организмах. У человека оно составляет лишь десятитысячные доли процен-

та по массе. Биологическая роль алюминия не выяснена. Явно выраженной токсичностью соединения его не обладают.

In

О наличии индия в живых организмах пока ничего не известно. Можно только прогнозировать, что, попадая в организм, ионы индия по аналогии с алюминием могут накапливаться в костной и других тканях в виде малорастворимого фосфата.

Индий токсичен. ПДК в воздухе 0,1 мг/м³. Индиевая пыль вызывает воспалительные и склеротические воспаления легких, поражает печень и другие внутренние органы. Растворимые соединения индия раздражают кожу, глаза, слизистые оболочки.

Важнейшие соединения

Наиболее устойчивы трёхвалентные соединения галлия. Они близки по химическим свойствам соединениям алюминия. Кроме того, известны одно- и двухвалентные соединения.

Известны соединения, в которых индий является электроположительным трех-, двух- и одновалентным ионом. Наиболее устойчивы соединения трехвалентного индия. Соединения одно- и двухвалентного индия в водных растворах диспропорционируют на соединения трехвалентного индия и металлический индий:



Летучие соединения индия (например, хлорид) окрашивают пламя газовой горелки в синий цвет; спектральные линии, характерные для индия, соответствуют длинам волн 451,1 и 410,1 нм.

Соли индия применяют в качестве добавок к некоторым люминесцентным составам. Они уничтожают фосфоресценцию состава, после того как возбуждение снято. Если обычная люминесцентная лампа после выключения еще некоторое время продолжает светить, то лампа с составом, содержащим соли индия, гаснет сразу после выключения.

В своих соединениях таллий проявляет положительную одно- и трехвалентность.

Водные растворы солей таллия со слабыми кислотами вследствие гидролиза обладают щелочной реакцией.

Наиболее устойчивыми соединениями таллия являются соединения Tl (I).

Таллий является единственным элементом главных подгрупп периодической системы, не образующим с водородом простого соединения, которое можно было бы выделить в свободном состоянии. Гидрид таллия получается в форме двойных соединений, например $\text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$ и $\text{TlCl}(\text{AlH}_4)_2$. Однако эти двойные соединения очень малоустойчивы.

Соли таллия применяют, в частности, для удаления волос при стригущем лишае. Широкому применению солей таллия в медицине препятствует то обстоятельство, что разница между терапевтическими и токсичными дозами этих солей невелика. Токсичность таллия и его солей требует, чтобы с ними обращались внимательно и осторожно.

Соединения Me (III)

Соединения трехвалентного индия похожи на соединения алюминия.

Сходные свойства соединений индия и алюминия:

1. $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$ имеют амфотерный характер.
2. Соли алюминия и индия гидролизуются водой.
3. Сульфаты образуют с сульфатами щелочных металлов квасцы, изоморфные с алюминиевыми квасцами.

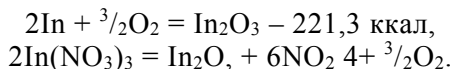
Соли трехвалентного индия бесцветны и легко растворяются в воде (за исключением оксалата, фосфата и сульфидов).

Оксиды металлов (III)

Получение.

In_2O_3

1. Нагревание металлического индия выше температуры плавления на воздухе или в кислороде (индий воспламеняется и горит фиолетовым пламенем).
2. Прокаливание гидроокиси, нитрата, сульфата или карбоната трехвалентного индия:



Tl₂O₃

1. Нагревание гидрата окиси в тонкоизмельченном состоянии с раствором, из которого было произведено осаждение.
2. Термическое разложение нитрата Tl₂O₃.

Физические свойства.

Al₂O₃ (сесквиоксид алюминия, природный (минерал корунд)) представляет собой белую очень тугоплавкую и нерастворимую в воде массу.

Ga₂O₃ – вещество белого цвета, нерастворимое в воде.

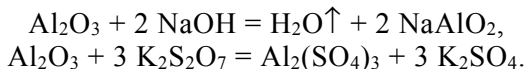
In₂O₃ – аморфный порошок или желтые (красно-коричневые при нагревании) тригональные кристаллы с плотностью 7,18 г/см³.

Tl₂O₃. Оксид по первому способу получения – порошок от темно-коричневого до черного цвета, по второму – черный в виде листочков с удельным весом 10,19 (при 22 °С).

Tl₂O₃ кристаллизуется в кубических кристаллах. При нагревании Tl₂O₃ распадается на Tl₂O и O₂. Мелко раздробленная окись уже ниже 100 °С отщепляет кислород, в то время как в компактном состоянии черная Tl₂O₃ заметно начинает выделять кислород только при температуре красного каления.

Химические свойства.

Al₂O₃ отличается большой твёрдостью и нерастворимостью в кислотах. В растворимое состояние сесквиоксид алюминия можно перевести сплавлением со щелочами или K₂S₂O₇ по реакциям:



Изделия из плавленного оксида алюминия имеют плотность 4,0 г/см³, обладают очень высокой механической прочностью и сохраняют её до 1800 °С. Исключительно велика и их химическая стойкость. Вместе с тем они хорошо проводят тепло и переносят температурные колебания.

Ga₂O₃ – соответствует гидроксид галлия (III).

In₂O₃ хорошо растворяется в кислотах.

Оксиды индия и галлия плавятся при 850 °С с разложением, трудно растворяются в воде, кислотах и щелочах и могут быть восстановлены до металлического индия и галлия нагреванием с водородом, натрием, магнием или углем.

С окислами некоторых двухвалентных металлов In_2O_3 образует соединения типа шпинелей.

Применение.

Al_2O_3

Напылением расплавленного сесквиоксида алюминия может быть создано эффективное защитное покрытие на металлах.

Сплавление равных по массе количеств Al_2O_3 и SiO_2 с последующим выдуванием их расплава было получено стекловолокно («файберфракс»), характеризующееся высокой термической устойчивостью и большой устойчивостью к химическим воздействиям. Оно не изменяет свои свойства до 1250 °С, плавится лишь выше 1600 °С и особенно пригодно для изготовления теплоизоляционных материалов.

На основе корунда был сконструирован сверхпрочный искусственный камень – «микролит». Он состоит из очень мелких (порядка микронов) зёрен корунда с небольшой добавкой связывающего стеклообразного материала. Микролитовые резцы сохраняют свою чрезвычайную твёрдость до 1200 °С и допускают поэтому очень большую скорость металлообработки.

Прозрачные кристаллы корунда, красиво окрашенные незначительными примесями других веществ, известны в качестве драгоценных камней: красного рубина (окраска от примеси хрома), синего сапфира (следы Ti и Fe) и др. В настоящее время драгоценные камни на основе оксида алюминия (рубины, сапфиры и др.) делают искусственно путём сплавления и последующей кристаллизации Al_2O_3 в присутствии соответствующих примесей. Подобные искусственные камни по своим качествам лучше природных.

In_2O_3

Стекло, содержащее окись индия (в отношении In_2O_3 к массе 1 : 2000), окрашено в янтарный цвет.

Гидроксиды Me (III)

Получение.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ получают косвенным путём (исходя из солей), так как его оксид нерастворим в воде.

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ – осаждением из растворов солей галлия.

$\text{In}(\text{OH})_3$ или $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1. Обработка солей трехвалентного индия щелочами, гидроокисью аммония, органическими основаниями.

2. Гидролитическое осаждение.

$\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают взаимодействием соли трехвалентного таллия с водным раствором аммиака.

Физические свойства.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – объёмистый студенистый осадок белого цвета, практически не растворимый в воде.

$\text{Ga}(\text{OH})_3$ – белый студенистый осадок.

$\text{In}(\text{OH})_3$ имеет вид желеобразного осадка.

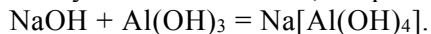
Химические свойства.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ легко растворяется в кислотах и сильных щелочах.

Гидроксид алюминия – *амфотерный*.

Основные и особенно кислотные его свойства выражены довольно слабо. В избытке NH_4OH гидроксид алюминия нерастворим.

При взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ с сильными щелочами образуются соответствующие алюминаты, например, по схеме:



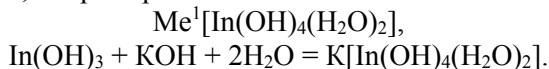
$\text{Ga}(\text{OH})_3$ имеет ярко выраженный амфотерный характер. При растворении в щелочах образуются галлаты (например, $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$), при растворении в кислотах – соли галлия ($\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, GaCl_3 и др).

Кислотные свойства у $\text{Ga}(\text{OH})_3$ выражены сильнее, чем у гидроокиси алюминия (интервал выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ лежит в пределах $\text{pH} = 10,6-4,1$, а $\text{Ga}(\text{OH})_3$ в пределах $\text{pH} = 9,7-3,4$).

В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$, гидроксид галлия растворяется не только в сильных щелочах, но и в растворах аммиака. При кипячении из аммиачного раствора вновь выпадает гидроксид галлия.

$\text{In}(\text{OH})_3$ трудно растворяется в воде и аммиаке, легко – в кислотах и избытке щелочей. Прокаливанием $\text{In}(\text{OH})_3$ можно перевести в In_2O_3 .

Растворяя $\text{In}(\text{OH})_3$ в щелочах, получают тетрагидроксодиаквоиндаты, например



$\text{Ti}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – красно-коричневый объемистый осадок, легко растворяющийся в кислотах. После высушивания при комнатной температуре осадок имеет приблизительную формулу $\text{Ti}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Соединения с неметаллами (соли бескислородных кислот) Me (III)

Гидриды Me (III)

$(\text{AlH}_3)_n$. Строение кристаллического $(\text{AlH}_3)_n$ (полимеризованный продукт основного состава) соответствует трёхмерной сетке, образованной мостиковыми связями $\text{Al} \cdots \text{H} \cdots \text{Al}$ с $d(\text{AlH}) = 172$ пм. Для энергии связи AlH в мономерной молекуле даётся значение 330 кДж/моль.

$(\text{InH}_3)_n$ – белое вещество, которое разлагается на элементы выше 80 °С.

Получение: треххлористый индий с эфирным раствором LiAlH_4 (–70 °С) дает гидрид индия и соединение состава $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$.

Галогениды Me (III)

AlF_3 в ряду бесцветных галогенидов алюминия сильно отличается по свойствам от своих аналогов.

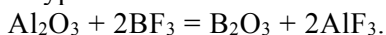
Полученный сухим путём (например, прокаливанием Al_2O_3 в парах HF) фтористый алюминий представляет собой тугоплавкий кристаллический порошок. В воде он практически не растворим.

Соединения алюминия с хлором, бромом и йодом легкоплавки, весьма реакционноспособны и хорошо растворяются не только в воде, но и во многих органических жидкостях. Взаи-

действие безводных галогенидов с водой сопровождается значительным выделением тепла. В растворе все они сильно гидролизуются. Будучи заметно летучи уже при обычных условиях, AlCl_3 , AlBr_3 и AlI_3 дымят во влажном воздухе (вследствие гидролиза).

С галогенидными солями ряда одновалентных металлов галогениды алюминия образуют комплексные соединения, главным образом типов $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$ и $\text{M}[\text{AlF}_4]$. Склонность к реакциям присоединения выражена у рассматриваемых соединений довольно сильно. Именно с этим связано важнейшее техническое применение AlCl_3 – в качестве катализатора при переработке нефти и при органических синтезах.

Интересным способом образования фтористого алюминия является нагревание Al_2O_3 до 450°C в токе фтористого бора, реакция идёт по уравнению:



Безводный AlF_3 практически нерастворим не только в воде, но и в жидком водороде.

Образующийся при взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ и HF водный фтористый алюминий малорастворим в воде и довольно сильно гидролизован. Из его раствора в водной HF выделяется обычно кристаллогидрат $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Из продуктов присоединения к фтористому алюминию лучше других изучены его комплексные соли с фторидами одновалентных металлов типов $\text{M}[\text{AlF}_4]$, $\text{M}_2[\text{AlF}_5]$ и главным образом $\text{M}_3[\text{AlF}_6]$. В виде кристаллогидратов $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ была выделена и отвечающая ему свободная гексафторалюминиевая кислота.

AlCl_3 . При кристаллизации расплавленного AlCl_3 наблюдается необыкновенно резкое уменьшение объёма (почти вдвое) и довольно значительное выделение тепла ($35,5$ кДж/моль). И то и другое обусловлено переходом хлористого алюминия от молекулярной структуры (в жидком состоянии) к ионной (в твёрдом).

Соли кислородсодержащих кислот Me (III)

Соли кислот, содержащих в кислотном остатке рассматриваемый Me (III)

Алюминаты наиболее активных одновалентных металлов в воде хорошо растворимы, но ввиду сильного гидролиза растворы их устойчивы лишь при наличии достаточного избытка щёлочи. Алюминаты, производящиеся от более слабых оснований, гидролизуются в растворе практически полностью и поэтому могут быть получены только сухим путём (сплавлением Al_2O_3 с оксидами соответствующих металлов). Большинство из них в воде не растворимо.

Осаждение гидроксида алюминия в процессе нейтрализации кислого раствора происходит при $\text{pH} \sim 4,5$. Характер осадка существенно зависит от условий его образования. Продукт осаждения из кислых растворов аммиаком на холоду аморфен и содержит много воды, а осаждённый при нагревании (или достаточно долго стоящий под жидкостью) приблизительно отвечает составу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при исследовании рентгеновскими лучами показывает наличие кристаллической структуры.

Микрокристаллическую структуру имеют и осадки состава $\text{Al}(\text{OH})_3$, получаемые из щелочных растворов (например, путём насыщения их CO_2). При очень медленном выделении из щелочных растворов отдельные кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3$ достигают иногда такой величины, что становятся различимы с помощью микроскопа. Кристаллические модификации гидроксида алюминия в форме минералов диспора (HAlO_2), бемита [$\text{AlO}(\text{OH})$] и гидраргиллита [$\text{Al}(\text{OH})_3$] составляют основу природных бокситов.

За исключением сред с $\text{pH} > 13$, где преобладают ионы AlO_2^- , щелочные растворы алюминатов содержат ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{1+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ и различные полимерные анионы. При выделении из таких растворов некоторые алюминаты сохраняют состав гидроксидов (примером может служить $\text{Sr}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$), а другие подвергаются частичной дегидротации.

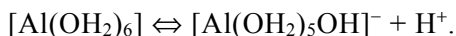
Например, для кристаллического алюмината калия характерен состав $2\text{KAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а не $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (т. е. $\text{KAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Получаемые сплавлением Al_2O_3 с оксидами или карбонатами соответствующих металлов безводные алюминаты по своему составу производятся от HAlO_2 . Их образование иногда сопровождается значительным выделением тепла. Примером может служить реакция по уравнению:



С кислотами $\text{Al}(\text{OH})_3$ образует соли, содержащие в растворе бесцветные ионы Al^{3+} . Производные большинства сильных кислот хорошо растворимы в воде, но довольно значительно гидролизированы, и поэтому растворы их показывают кислую реакцию. Ещё сильнее гидролизированы растворимые соли Al^{3+} и слабых кислот. Многие из них (например, Al_2S_3) полностью разлагаются водой.

В водной среде ион Al^{3+} непосредственно окружён шестью молекулами воды. Такой гидратированный ион несколько диссоциирован по схеме:



Константа его диссоциации равна $1 \cdot 10^{-5}$, т. е. он является слабой кислотой (близкой по силе к уксусной). Октаэдрическое окружение Al^{3+} шестью молекулами воды сохраняется и в кристаллогидратах ряда солей алюминия.

Сульфаты, дисульфато-кислоты, их соли Me (III)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ бесцветен и легко растворим в воде. Из растворов он выделяется обычно в виде кристаллогидрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. С сульфатами ряда одновалентных металлов сернокислый алюминий образует бесцветные комплексные соли типа $\text{M}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Будучи вполне устойчивы в твёрдом состоянии, эти соли (*квасцы*) в растворе сильно диссоциированы на отдельные составляющие их ионы. Помимо алюминия, комплексные сульфаты типа квасцов известны и для ряда других трёхвалентных металлов (Cr, Fe, V и др.). В качестве

одновалентных катионов (М) в их состав могут входить K^+ , Na^+ , NH_4^+ и некоторые другие. Растворимость сульфата алюминия в воде составляет 36,2 г сульфата алюминия на 100 г воды.

Применение.

Сульфат алюминия применяется для очистки воды. При добавлении к последней $Al_2(SO_4)_3$ и небольшого количества извести первоначально получается коллоидный раствор $Al(OH)_3$, который далее коагулирует, давая объёмистый студенистый осадок, захватывающий в процессе своего образования взвешенные в воде частицы и бактерии и увлекающий их затем на дно отстойника. Так как осветление воды идёт при этом быстро, размеры отстойника могут быть небольшими, что практически весьма важно. При очистке жёсткой воды добавление извести часто оказывается излишним.

$Ga_2(SO_4)_3$ важен практически, с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли типа квасцов, например $(NH_4)_2 Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

$In_2(SO_4)_3$

Получение: упаривание растворов индия, окиси индия In_2O_3 или гидроокиси индия $In(OH)_3$ в избытке серной кислоты.

$In_2(SO_4)_3$ – порошок, известны кристаллогидраты с 3, 5, 6, 9 и 12 молекулами воды. Известен кислый сульфат индия состава $InH(SO_4)_2 \cdot 3,5 H_2O$.

$Tl_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (кислый сульфат, комплексная дисульфатоталлиевая кислота).

Получение: взаимодействие окиси трехвалентного таллия с разбавленной серной кислотой.

$M^1[Tl(SO_4)_2]$ (дисульфатоталлат) – двойная соль дисульфатоталлиевой кислоты. Получение: смешивание растворов сульфата таллия и сульфата щелочного металла (иногда образуется с четырьмя молекулами воды).

$M^1_3[Tl(SO_4)_3]$ (ион трисульфатоталлия).

Получение: из растворов, содержащих сульфат одновалентного и трехвалентного таллия.

Квасцы Me (III)

Al

Квасцы обычно растворимы значительно хуже, чем отдельные составляющие их сульфаты. При повышении температуры растворимость в большинстве случаев увеличивается очень сильно.

In

Сульфат трехвалентного индия с сульфатами щелочных металлов образует квасцы общей формулы $\text{Me}^I\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$.

Нитраты Me (III)

Нитрат алюминия легко растворим в воде.

Для нитрата алюминия характерен кристаллогидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Его взаимодействием с N_2O_5 может быть получен аддукт $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$, при последующей возгонке дающий безводный $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Растворимость нитрата алюминия велика от 56 г при 0 °C до 120 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ на 100 г H_2O при 80 °C.

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Получение: упаривание раствора металлического индия или гидроокиси трехвалентного индия в избытке азотной кислоты.

Это бесцветные призматические игольчатые кристаллы, расплывающиеся на воздухе, растворимые в воде и спирте.

Нитрат индия с нитратами щелочных металлов и аммония образует нитраты общей формулы $\text{Me}_3[\text{In}(\text{NO}_3)_6]$ или $\text{Me}_2[\text{In}(\text{NO}_3)_5]$, где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$

Получение: при упаривании раствора окиси трехвалентного таллия с концентрированной азотной кислотой.

Это бесцветные блестящие расплывающиеся кристаллы. Состав выражается формулой $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Фосфаты Me (III)

Фосфат нерастворим в воде (и уксусной кислоте), но растворим в сильных кислотах и щелочах.

Нормальный фосфат алюминия AlPO_4 повторяет диоксид кремния по кристаллическим модификациям. Обусловлено это одинаковостью сумм зарядов $\text{Al}^{3+}\text{P}^{3+}$ и $\text{Si}^{4+}\text{Si}^{4+}$ при близких радиусах всех трёх элементов.

Комплексные соединения Me (III)

Комплексные соли трехвалентного таллия в большинстве случаев отвечают формуле $\text{M}^1[\text{TlX}_4]$ или $\text{M}^1_3[\text{TlX}_6]$. Таллий также легко образует соединения, содержащие металл Tl в одновалентном и трехвалентном состоянии. Эти соединения часто отличаются плохой растворимостью и более интенсивной окраской в сравнении с простыми соединениями. Потенциал пары $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+}$ составляет +1,21 В; это значит, что платиновая жезь, погруженная в раствор, содержащий одинаковое число ионов одновалентного и трехвалентного таллия, приобретает из-за тенденции ионов Tl^{3+} к переходу в ионы Tl^+ положительный заряд +1,21 В. В присутствии веществ, образующих комплексные соединения с ионами Tl^{3+} , окислительный потенциал снижается. Поэтому легче всего можно окислить соединения одновалентного таллия в соединения трехвалентного в присутствии веществ – комплексообразователей.

Соединения Me (I)

Соединения одновалентного талия наиболее устойчивы.

Соединения одновалентного талия во многом похожи на соединения щелочных металлов. Так, гидроокись TlOH легко растворяется в воде и является сильным основанием. Хорошо растворимый карбонат похож на соду и K_2CO_3 . Как и щелочные металлы, одновалентный таллий образует большое количество хорошо кристаллизующихся солей. Соли одновалентного талия в большинстве случаев бесцветны. При нагревании они относи-

тельно летучи. Многие из них кристаллизуются без воды, как соли тяжелых щелочных металлов.

По растворимости солей одновалентный таллий часто помещают в ряд, который ведет от калия к рубидию и цезию и далее ко все менее растворимым солям. Например, это свойство характерно для нитратов, сульфатов и гексахлороплатинатов. Таллий, подобно щелочным металлам, образует хорошо кристаллизующиеся соли с комплексными анионами. Как и щелочные металлы, одновалентный таллий способен образовывать полисульфиды, например Tl_2S_5 , полийодиды, например $TlI \cdot I_2$.

Одновалентный таллий во многих отношениях близок к серебру, например его соли плохо растворимы и имеют сходную окраску (галогениды, хроматы, сульфиды). Ион одновалентного таллия, так же как и ион серебра, обладает своеобразным свойством давать желтоватый осадок с ионами некоторых слабых кислот, например азотистой и ортомышьяковой кислотами. Характерное отличие иона одновалентного таллия от иона серебра – отсутствие у него склонности к образованию в водном растворе амминных комплексов, столь сильно выраженное у серебра. В этом отношении таллий приближается к своему правому соседу по периодической системе – к свинцу, с которым у него много общего, и, прежде всего в металлическом состоянии.

Оксиды Me (I)



Получение:

1. Окисление металла на воздухе вместе с некоторым количеством окиси.
2. Нагревание гидроксида талия (I) в отсутствии воздуха при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Физические свойства.

Tl_2O – гигроскопичный черный порошок. Tl_2O плавится при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в темно-желтую жидкость, которая сильно действует на стекло и застывает в желтую массу.

Химические свойства.

Окисью углерода Tl_2O легко восстанавливается до металла. Теплота образования окисла составляет 42,1 ккал/моль.

Гидроксиды Me (I)

ТlОН

Получение:

1. Взаимодействие Tl_2O с водой.
2. Взаимодействие сульфата одновалентного таллия в водном растворе с вычисленным количеством гидроокиси бария.

Физические свойства.

ТlОН – желтый гидрат, хорошо растворим в воде, может быть выкристаллизован из раствора в виде иголок состава.

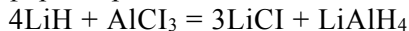
Химические свойства.

ТlОН – неокрашен, имеет сильнощелочную реакцию, похож на гидроксид калия и натрия. Легко растворим в воде и спирте. Гидроксид таллия (I) взаимодействует с серной, фосфорной и хлорной кислотами с образованием средних солей, растворимых в воде и изоморфных с соответствующими солями калия. Растворима соль угольной кислоты, соли галогенводородных кислот, исключая TlF , трудно растворимы, что сближает таллий со свинцом. При нагревании гидроокиси выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется окись таллия (I) Tl_2O .

Другие соединения металлов

$LiAlH_4$ (алюмогидрид (аланат) лития)

Получение: взаимодействие LiH с $AlCl_3$ в тщательно обезвоженном эфире по реакции:

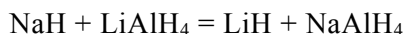


и последующим испарением жидкости (отфильтрованной от не растворимых в эфире $LiCl$ и LiH).

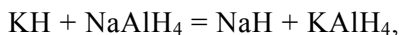
Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое ниже $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, но под действием воды бурно разлагающееся с выделением водорода. Алюмогидрид лития хорошо растворим в эфире (21,3 при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 28,3 масс. % при

25 °С) и характеризуется ещё более сильно выраженными восстановительными свойствами, чем соответствующий боргидрид (например, CO_2 восстанавливается им до CH_3OH). Оба обстоятельства дают возможность проводить при его помощи разнообразные реакции восстановления органических соединений. Взаимодействие LiAlH_4 с хлоридами ЭCl_4 (где Э – Si, Ge, Sn) является удобным методом получения SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 .

Лежащий в основе аланатов тетраэдрический ион $[\text{AlH}_4]^-$ имеет $d(\text{AlH}) = 155$ пм. Отвечающие ему соли натрия и калия могут быть получены реакциями обменного разложения по схемам:

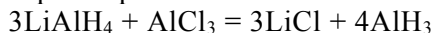


и



а также прямым синтезом из элементов (в гептане при 150 °С под давлением водорода около 300 атм). По свойствам они похожи на LiAlH_4 , но не растворимы в эфире и более устойчивы. Так, NaAlH_4 плавится при 178 °С почти без разложения. Хорошим растворителем этих аланатов является тетрагидрофуран.

В эфирном растворе по схеме:



образуется гидрид алюминия, постепенно выделяющийся в виде белой аморфной массы. $(\text{AlH}_3)_n$ содержит также связанный эфир, от которого не может быть полностью освобождена без потери части водорода.

5. Общая характеристика металлов четвертой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Ti, Zr, Hf, Ku (или Rf – резерфордий) – электронные аналоги $(n-1) d^2 ns^2$.

Таблица 5.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | $_{22}\text{Ti}$ | $_{40}\text{Zr}$ | $_{72}\text{Hf}$ | $_{104}\text{Ku}$ |
|---|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Атомная масса | 47,90 | 91,22 | 178,49 | [261] |
| Валентные электроны | $3d^{10} 4s^2$ | $4d^{10} 5s^2$ | $5d^{10} 6s^2$ | $6d^{10} 7s^2$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,146 | 0,160 | 0,159 | 0,16 |
| Радиус иона Э^{4+} , нм | 0,064 | 0,082 | 0,082 | 0,078 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | | |
| $\text{M} \rightarrow \text{M}^{1+} + e$ | 6,82 | 6,84 | 7,5 | – |
| $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+} + e$ | 13,58 | 13,13 | 14,9 | – |
| $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + e$ | 27,5 | 23,0 | 21,0 | – |
| $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+} + e$ | 43,2 | 34,3 | 31,0 | – |
| $\sum_{i=1}^4 I_i$ | 91,1 | 77,27 | 74,4 | – |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,6 | 1,5 | 1,4 | – |

В ряду Ti – Zr – Hf незначительно увеличиваются первые энергии ионизации. Третий и четвертый потенциал ионизации у титана намного больше потенциала его аналогов, поскольку у этого элемента 3d-электроны значительно прочнее связаны с ядром. Поэтому титан проявляет низшие степени окисления (малоустойчивы) и +4. Для гафния и циркония наиболее характерна степень окисления +4. Соединения, где элементы проявляют низшие степени окисления, неустойчивы.

От Ti к Zr радиусы атомов и ионов возрастают. У Zr и Hf они практически одинаковы, так как для них характерно лантаноидное сжатие. Поэтому их свойства очень близки. Разделение этих металлов – сложная проблема неорганической технологии.

В подгруппе титана в отличие от главных подгрупп и подгруппы скандия металлические свойства ослабевают, устойчивая степень окисления увеличивается. Это объясняется проникновением 6s-электронов элементов подгруппы титана, которые следуют за лантаноидами в двойной слой 5d- и 4f-электронов (между элементами III B- и IV B-подгрупп появляются элементы f-семейства).

Характер химической связей в соединениях

Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов достаточно высокая, что говорит о преобладании ковалентных связей их в соединениях, степень ионности связей незначительна.

Комплексообразование

Титан и его аналоги являются хорошими комплексообразователями, так как имеют малый радиус атома, высокий ионизационный потенциал, следовательно, обладают высоким поляризующим эффектом (имеет высокую плотность заряда). Они образуют как катионные, так и анионные комплексы.

Для титана характерно координационное число 6 и реже 4. Для циркония и гафния – 7 и 8.

Таблица 5.2

Степени окисления титана и его структурные соединения

| Степень окисления элемента | Координационное число | Структурные единицы | Примеры |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|---|
| +2 | 6 | Октаэдр | $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, TiO, TiF_2 , TiCl_2 |
| +3 | 6 | Октаэдр | $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{TiF}_6]^{3-}$, Ti_2O_3 , TiCl_3 |
| +4 | 4 6 | Тетраэдр Октаэдр | TiCl_4 , Ba_2TiO_4 TiF_6^{2-} , TiO_2 , CaTiO_3 (провскит), FeTiO_3 (ильменит) |

Сравнительная характеристика 4d-элементов с 4s-элементами:

1. Для элементов характерно лантаноидное сжатие (у гафния и циркония близкие по значению радиусы атомов и ионов).
2. Ослабление металлических свойств.
3. Увеличение устойчивой степени окисления.

Нахождение в природе

Содержание в земной коре (масс. доли, %): Ti – $6 \cdot 10^{-1}$; Zr – $2 \cdot 10^{-1}$; Hf – $3,2 \cdot 10^{-4}$.

Ti

Титан является одним из наиболее распространенных химических элементов как по содержанию его в земной коре, так и по наличию минералов этого металла в очень многих горных породах.

Известно более 80 минералов, которые по суммарному содержанию титана составляют довольно большую долю в земной коре.

Важнейшие минералы титана в основном входят в состав пяти характерных групп – рутила, ильменита, перовскита, ниоботанталотитанатов и сфена, из которых наибольшее значение имеют группы рутила и ильменита.

Ильменит – метатитанат железа (FeTiO_3) – содержит 52,65 % TiO_2 . Название этого минерала связано с тем, что он был найден на Урале в Ильменских горах. Крупнейшие россыпи ильменитовых песков имеются в Индии.

Рутит – двуокись титана. Промышленное значение имеют также титаномагнетиты – природная смесь ильменита с минералами железа.

Геологи обнаружили в Северном Прибайкалье новый титаносодержащий минерал – ландауитом, названный в честь советского физика Л.Д. Ландау.

Титановые минералы – ильменит, рутит, сфен – встречаются в рассеянном состоянии почти во всех типах пород – магматических и их эффузивах, в породах метаморфического комплекса (гнейсы, амфиболиты, слюды), а также в осадочных по-

родах, особенно в глинах, бокситах, песках и песчаниках. Подавляющее число известных минералов титана образовалось в связи с магматогенными процессами, в результате которых формируются минералы этого металла в большей степени в соединении с кислородом и железом и в меньшей степени – с кальцием и кремнием.

Zr

Содержание циркония в земной коре 0,025 %, по распространности он занимает двенадцатое место среди металлов. Он является рассеянным элементом. В природе крупных залежей не имеет.

Оксид циркония, бадделеит – ZrO_2 .

Силикат циркония, циркон – $ZrSiO_4$.

Самые мощные из разведанных залежей циркона и бадделеита расположены в США, Австралии, Бразилии, Индии, Западной Африке, в районах Украины, Урала и Сибири.

Hf

Природный гафний состоит из шести изотопов с массовыми числами 174 (0,18 %), 176 (5,20 %), 177 (18,50 %), 178 (27,14 %), 179 (13,75 %) и 180 (35,23 %).

Гафний относится к рассеянным элементам. Собственных минералов не образует, встречается в виде примеси к минералам циркония.

Ku

Элемент природных соединений не образуют.

Получение

Ti

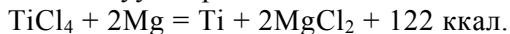
В чистом состоянии металлический титан получить сравнительно трудно, поскольку он легко взаимодействует с восстановителями: алюминием, углеродом, водородом или азотом, с которыми образует соединения включения.

Для получения металлического титана применяют главным образом тетрагалогениды титана и не используют окислы, гидроокиси, кислоты, нитриды и карбиды титана, поскольку для этих соединений характерна высокая химическая устойчивость.

Способы получения:

1. Восстановление при нагревании тетрахлорида титана со щелочноземельными или щелочными металлами либо в присутствии водорода в вакууме или в атмосфере инертного газа (*процесс Кроля*).

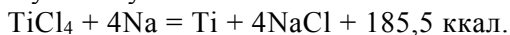
Порошкообразный или губчатый металлический титан получают магнийтермическим восстановлением тетрахлорида титана при 850 °С в молибденовом тигле, находящемся в реакторе (или реторте), наполненном после предварительного создания глубокого вакуума аргоном или гелием:



Во избежание образования низших хлоридов титана магний берут в 30 %-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым по реакции количеством. Избыток магния удаляют плавлением и переплавкой сырого титана или промывкой сырого титана разбавленными кислотами.

Для восстановления тетрахлорида титана вместо магния можно использовать сплав Mg и Ca (82 : 18), металлический кальций, щелочные металлы в присутствии смеси галогенидов щелочных металлов и гидрида натрия.

Натрийтермическим восстановлением тетрахлорида титана при 800–900 °С в вакууме (или атмосфере аргона, гелия) в реакторах получают губчатый металл:



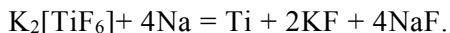
После отделения непрореагированного натрия спиртом и хлорида натрия водой металлический титан промывают спиртом и сушат.

При металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана получается металлический титан 99,5 %-ной чистоты, который в качестве примесей содержит железо, кислород, азот и др.

Восстановление тетрахлорида титана гидридом натрия в атмосфере водорода при 300–350 °С осуществляется по уравнению:



2. Восстановление $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ металлическим натрием при нагревании в вакууме или атмосфере инертного газа (*процесс Берцелиуса*):



Порошкообразный металлический титан получают восстановлением фторосоли $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ металлическим натрием в вакууме при атмосфере аргона, гелия и др. при 800–900 °С в герметически закрытом сосуде. Процесс ведут с избытком металлического натрия.

После отделения непрореагировавшего натрия спиртом и фторидов калия и натрия водой порошок титана промывают разбавленной HCl , водой, спиртом и затем сушат.

3. Термическая диссоциация тетраиодида титана (*процесс Ван-Аркеля и де Бура*):



Тетраиодид титана получают прямым взаимодействием металлического титана или титаноалюминиевых сплавов с элементарным йодом при 200 °С в вакуумированном сосуде. Соединение TiI_4 сублимируется при 377 °С, его пары, соприкасаясь с титановой проволокой, нагретой до 1100–1400 °С, разлагаются.

Металлический титан оседает на проволоку, а пары йода конденсируются на холодной части прибора. Таким путем получают прутки металлического титана диаметром 5–30 мм высокой чистоты, поскольку большинство примесей, содержащихся в исходном металле, или не реагирует с йодом, или не образует летучих при 377 °С йодидов. Металлический титан, полученный этим способом, очень пластичен, прочен и легко поддается механической обработке.

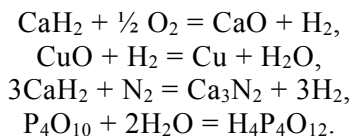
4. Электролиз галогенидов TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов.

5. Электролиз расплавов окислов титана.

Металлический титан в виде порошка или губчатой массы получают электролизом галогенов титана (TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, смесь TiCl_2 с TiCl_3 и т. д.) в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, а также электролизом двуокиси титана в расплаве $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Для этого используют галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, образующих эвтектические смеси: $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$, $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$ и др. Когда металличе-

ский титан получают электролизом тетрахлорида титана TiCl_4 , пары последнего барбатируются через расплав электролита. Электролитическое получение титана осуществляется в атмосфере аргона при $500\text{--}950^\circ\text{C}$ в графитовом тигле, который служит анодом; материалом катода служит молибден, сталь, никель, цирконий или даже титан, защищенный графитовой обкладкой в выступающей над расплавом части.

Аргон, используемый при электрическом получении титана, должен быть чистым, т. е. не должен содержать кислорода, азота и влаги. Для очистки его пропускают через кварцевые трубки с нагретым примерно до 350°C гидридом кальция CaH_2 , затем через трубки с нагретой до 550°C окисью меди (I) и через осушительные колонки с перхлоратом магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и P_4O_{10} :



При плавлении титана, полученного электролитическим методом в вакууме ($10^{-5}\text{--}10^{-6}$ мм рт.ст. при 950°C) в виде губчатой массы, образуется металлический титан 99,3–99,8 %-ной чистоты; он содержит в качестве примесей 0,03–0,12 % углерода, 0,004–0,017 % азота и ничтожные количества Si, Fe, Mg, Mn, Al, Mo, U, Cu, Zr, Pb, Ca, Cr, Co, Ta, W, Bi, Zn и др.

6. Алюмотермическое восстановление концентрата ильменита (получение ферротитана).

Алюмотермическим восстановлением предварительно прокаленного при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ (с целью удаления серы) концентрата ильменита получают ферротитан, содержащий 18–45 % титана, 5–8 % алюминия, 3–5 % кремния, 0,1 % фосфора, 0,01% серы, остальное железо. Восстановление осуществляется в футерованном магнезитом тигле в электрической печи. Для связывания окислов SiO_2 , Al_2O_3 в виде шлаков добавляют CaO .

Ферротитан является одной из основных добавок при получении сталей специальных марок, поскольку добавка до 1 % титана увеличивает коррозионную устойчивость и механическую прочность стали при повышенных температурах.

7. Получение брусков или стержней металлического титана прессованием и спеканием порошкообразного или губчатого титана (методом порошковой металлургии).

Смоченный чистым бензином крупнозернистый порошок металлического титана, просеянный через сито, которое имеет от 12 до 60 отверстий на сантиметр длины, прессуют на гидравлических прессах в обычных формах на холоду при больших давлениях ($7\text{--}8\text{ т/см}^2$), а при нагревании – при меньших давлениях. Тонко измельченный порошок титана имеет большую поверхность, более высокую химическую активность и быстрее окисляется, покрываясь пленкой окиси, поэтому его не используют. Цилиндрические или кубические бруски, полученные прессованием титанового порошка или губки, спекают при $950\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ (по некоторым данным, даже при $1200\text{ }^\circ\text{C}$) в трубках из огнеупорных сплавов или фарфора, предварительно вакуумированных до давления $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ мм рт. ст, в течение 16 часов. При этом удаляются магний, водород, кислород и азот и остается металлический титан. Спекание не проводят просто в атмосфере инертного газа (аргон или гелий), поскольку в этом случае магний и водород не удаляются.

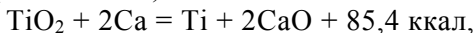
Когда прессование осуществляется при нагревании в графитовом тигле, на поверхности металлического титана образуется твердый тугоплавкий карбид. Можно провести спекание в вакууме при $1300\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 10 т/см^2 за 2–3 часа.

Металлический титан, полученный прессованием и спеканием крупных частиц, обладает высокой пластичностью и легко перерабатывается на холоду в отличие от компактного металла, полученного прессованием и спеканием тонкого порошка титана, который хрупок и с трудом поддается переработке на холоду.

Плавление порошкообразного или губчатого титана осуществляют в вакууме или атмосфере инертного газа (гелия или аргона) в графитовом тигле или тигле из двуокиси тория, помещенного в индукционную или электродуговую печь. Чаще применяют метод плавления порошкообразного или губчатого титана в электродуговой печи с медным (в форме тигля) и вольфрамовым электродами, которые охлаждаются водой. Ис-

пользуются также и печи с электронным сфокусированным пучком (с кольцеобразным катодом). Плавление осуществляется в высоком вакууме. Электронный поток, излучаемый нагретой до 2000° вольфрамовой проволокой, фокусируют на порошок (губку) расплавляемого металла и на поверхность ванны. Расплавленный титан разливают в формы (прутки или блоки) без доступа воздуха.

8. Восстановление двуокиси титана металлическим кальцием или гидридом кальция при нагревании без доступа воздуха (лабораторный способ):



Получается небольшое количество титана.

Восстановление при помощи CaH_2 осуществляется при 900–1000 °С в аппаратуре из стали. Хотя гидрид титана почти полностью диссоциирует на составные элементы при нагревании в вакууме, все же металлический титан, полученный по этому методу, загрязнен гидридом.

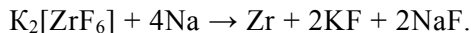
В промышленности металлический титан не получают восстановлением двуокиси титана углем, поскольку параллельно образуется карбид титана TiC , который сильно изменяет физические и химические свойства металла.

Zr

Циркониевые руды обогащаются гравитационными методами с очисткой концентратов магнитной и электростатической сепарацией.

Для получения порошкообразного или губчатого циркония применяют методы:

1. Восстановление фторцирконата калия металлическим натрием (впервые получил серебристо-серый металл Йенс Якоб Берцелиус):



Полученный цирконий, был хрупким из-за значительного содержания примесей. Металл не поддавался обработке и не смог найти практического применения. Очищенный цирконий – пластичный.

2. Восстановление оксида циркония кальцием или его гидридом.

3. Восстановление $ZrCl_4$ магнием или натрием.

4. Метод «наращивания» (разработан голландскими учеными ван Аркелем и де Буром). Суть: летучее соединение (в данном случае тетраидрид циркония ZrI_4) подвергается термическому распаду в вакууме и на раскаленной нити вольфрама откладывается чистый металл.

Этим способом был получен металлический цирконий, поддающийся обработке – ковке, вальцовке, прокатке – примерно так же легко, как медь.

Цирконий высокой степени чистоты производят электроннолучевой плавкой слитков, полученных в дуговых печах, или прокаток после йодидного рафинирования.

Hf

Металлический гафний получен впервые Д. де Хевеши в 1926 г. восстановлением гафната калия K_2HfO_3 натрием:



Получают гафний попутно с цирконием. Отделить гафний от всегда сопутствующего ему в природе элемента-аналога циркония очень трудно из-за близости их химического поведения, что объясняется близостью ионных радиусов Hf^{4+} и Zr^{4+} . Разделение проводят с помощью ионного обмена и экстракцией растворителями.

Ku

104-й элемент был впервые синтезирован в Дубне в 1964 г. Его получила группа ученых Лаборатории ядерных реакций во главе с Г.Н. Флеровым.

Физические свойства

Таблица 5.3

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | <i>Ti</i> | <i>Zr</i> | <i>Hf</i> |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Температура кипения, °С | 3168 | 1855 | 1949 |
| Температура плавления, °С | 3169 | 4355 | 1949 |
| Плотность, г/см ³ | 4,5 | 6,5 | 13,7 |

Ti

Титан – блестящий серебристо-белый металл. Титан относится к сравнительно легким (плотность $4,49 \text{ г/см}^3$ при 20°C), тугоплавким ($t_{\text{пл}} = 1668^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3169^\circ\text{C}$), парамагнитным металлам.

Металлический титан высокой чистоты обладает превосходными механическими свойствами, особенно прочен при низких температурах – до 180°C , а также при нагревании до 500°C . Это ковкий и вязкий металл, он легко поддается механической обработке, при нагревании легко протягивается в тонкие нити или полосы. Титан имеет преимущества перед алюминием, сплавы которого быстрее теряют механическую прочность при нагревании. Значение отношения между механической прочностью и плотностью металлического титана высокой чистоты более значительно, чем те же показатели для сталей или для легких сплавов алюминия. В связи с этим титан находит все большее применение в самолетостроении.

Пластичность, ковкость, тягучесть, твердость, прочность на разрыв и другие механические свойства титана резко ухудшаются в присутствии примесей кислорода, азота, углерода, водорода и др.

Zr

Цирконий – редкий металл серебристо-белого цвета с едва заметным золотистым оттенком. Твердый и хрупкий металл, похож на сталь.

Цирконий существует в двух кристаллических модификациях: α -формы с гексагональной плотноупакованной решёткой ($a = 3,228$; $c = 5,120$) и β -формы с кубической объёмноцентрированной решёткой ($a = 3,61$). Цирконий парамагнитен. Чистый цирконий пластичен, легко поддается холодной и горячей обработке (прокатке, ковке, штамповке). Наличие растворённых в металле малых количеств кислорода, азота, водорода и углерода (или соединений этих элементов с цирконием) вызывает хрупкость циркония.

Hf

Компактный гафний – серебристо-белый блестящий металл. Порошкообразный – темно-серый, матовый.

Ниже 1740 °С устойчив гексагональный α -Hf со структурой магния ($a = 0,31883$ нм, $c = 0,50422$ нм). Плотность 13,350 кг/дм³. Гафний тугоплавок, механические свойства гафния зависят от его чистоты и способа обработки. Примеси кислорода, азота, углерода, водорода придают гафнию хрупкость, облучение нейтронами увеличивает его твердость. Обжиг восстанавливает первоначальные свойства.

Химические свойства

Таблица 5.4

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Ti | Zr | Hf |
|--|-------|--------|-------|
| E^0 ($\text{Z}^{4+}/\text{p-p}/\text{Z}$), В | -1,17 | -1,529 | -1,70 |

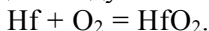
Металлический титан в компактном состоянии химически устойчив на воздухе примерно при температурах до 610 °С, а в морской воде – до 100 °С. В тонкоизмельченном состоянии при комнатной температуре титан окисляется в кислороде (или на воздухе) до TiO и TiO₂. Титан энергично взаимодействует с кислородом воздуха при 1200 °С и с чистым кислородом при 600 °С.

Цирконий – типичнейший металл.

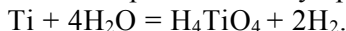
В обычных условиях цирконий по отношению к атмосферным газам инертен. На его поверхности всегда есть невидимая окисная пленка, предохраняющая металл от дальнейшего окисления. Компактный цирконий медленно начинает окисляться в пределах 200–400 °С, покрываясь плёнкой циркония двуокиси ZrO₂; выше 800 °С энергично взаимодействует с кислородом воздуха. Порошкообразный металл пирофорен – может воспламеняться на воздухе при обычной температуре. С повышением температуры увеличивается сродство титана к кислороду, азоту, водороду, углероду; вследствие этого его механическая переработка осуществляется при температуре не выше 950 °С. Поглощая кислород, азот или водород, металлический титан становится хрупким.

По химическим свойствам гафний подобен цирконию.

При нормальных условиях устойчив к коррозии из-за образования оксидной пленки HfO_2 . При нагревании химическая активность гафния возрастает. При температурах выше 700°C он реагирует с кислородом воздуха:

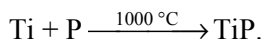
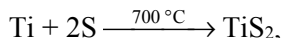
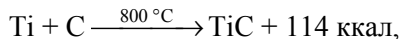
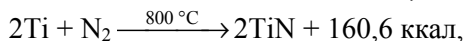
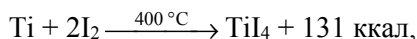
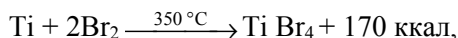
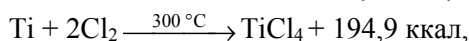
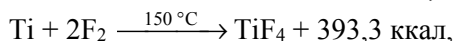
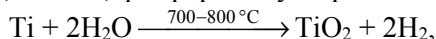


Металлический титан разлагает воду при кипячении:



Цирконий под действием воды окисляется и покрывается защитной пленкой, которая в воде не растворяется и предотвращает дальнейшее окисление металла.

Тонкий порошок титана реагирует с водой, галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом следующим образом:



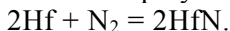
Цирконий активно поглощает водород уже при 300°C , образуя твёрдый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 ; при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ в вакууме гидриды диссоциируют и весь водород может быть удалён из металла.

При $350\text{--}400^\circ\text{C}$ металлический гафний поглощает водород с образованием гидрида HfH_2 , выше 400°C гидрид отдаёт водород.

С азотом цирконий образует при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ нитрид ZrN . Цирконий взаимодействует с углеродом при температуре выше 900°C с образованием карбида ZrC . Карбид и нитрид циркония – твердые тугоплавкие соединения; карбид циркония – полупродукт для получения ZrCl_4 . Цирконий вступает в реакцию с фтором при обычной температуре, а с хлором, бромом и йодом

– при температуре выше 200 °С, образуя высшие галогениды ZrX_4 (где X – галоген). Циркониевая пыль в смеси с воздухом способна даже взрываться.

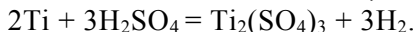
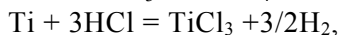
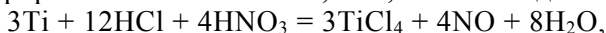
С азотом при 700–800 °С образуется нитрид гафния HfN:



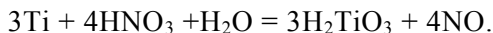
В атмосфере сухого хлора титан горит, превращаясь в $TiCl_4$, а во влажном хлоре и в растворах гипохлоритов натрия, калия или кальция он устойчив.

Тетрагалогениды гафния ($HfCl_4$, $HfBr_4$ и HfI_4) образуются из простых веществ при 200–400 °С.

Металлический титан растворяется в царской водке и концентрированных кислотах HF, HCl, H_2SO_4 и т. д.:



Под действием концентрированной азотной кислоты металлический титан превращается в метатитановую кислоту $H_2TiO_3 \cdot H_2O$:



Металлический титан очень медленно взаимодействует с разбавленными кислотами HCl, HNO_3 и растворами органических кислот. Он устойчив к действию хромового ангидрида, формальдегида, лимонной, молочной, стеариновой кислот и др.

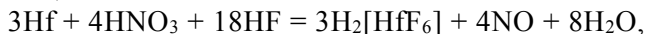
Цирконий не реагирует с соляной и серной (до 50 %) кислотами. С азотной кислотой и царской водкой взаимодействует при температуре выше 100 °С. Растворяется в плавиковой и горячей концентрированной (выше 50 %) серной кислотах. Из кислых растворов могут быть выделены соли соответствующих кислот разного состава, зависящего от концентрации кислоты. Так, из концентрированных серноокислых растворов цирконий осаждается в виде кристаллогидрата $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; из разбавленных растворов – основные сульфаты общей формулы $xZrO_2 \cdot ySO_3 \cdot zH_2O$ (где $x: y > 1$). Сульфаты циркония при 800–900 °С полностью разлагаются с образованием двуокиси циркония. Из азотнокислых растворов кристаллизуется $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (где $x = 2–6$), из соляно-

кислых растворов – $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который обезвоживается при 180–200 °С.

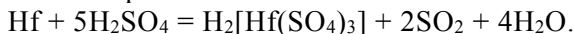
Гафний взаимодействует с кислотами, только если создаются условия окисления и образования анионных комплексов Hf (IV). Мелко раздробленный гафний растворяется в плавиковой кислоте:



В смеси азотной и плавиковой кислот и в царской водке идут реакции:



С концентрированной серной кислотой гафний взаимодействует только при кипячении:



Растворяется титан в расплавах щелочей:

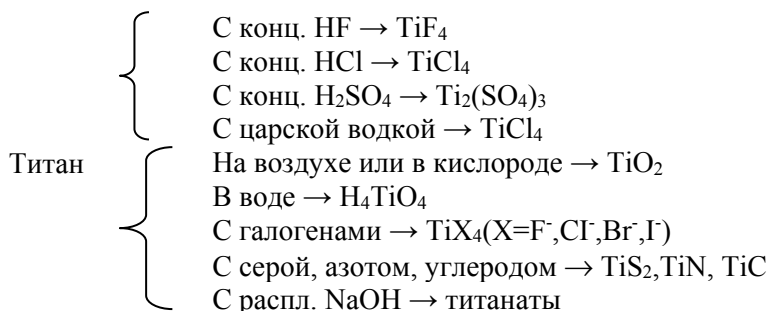


Цирконий устойчив по отношению растворов щелочей (это единственный металл, стойкий в щелочах, содержащих аммиак).

Гафний устойчив к растворам щелочей.

По отношению к большинству агрессивных сред металлический титан проявляет коррозионную устойчивость.

Химическая активность титана иллюстрируется следующей схемой:



Перевести ионы циркония в раствор проще всего растворением некоторых его солей.

Существование иона Zr^{+4} «в чистом виде» маловероятно. Долгое время, считали, что в водных растворах цирконий существует в виде ионов цирконила ZrO^{+2} . Исследования показали, что в действительности в растворах кроме цирконил-ионов присутствует большое число различных комплексных – гидратированных и гидролизированных – ионов циркония. Их общая сокращенная формула $[Zr_p(H_2O)_n(OH)_m]^{(4p-m)+}$.

Известны многочисленные сплавы, образуемые титаном с элементами Be, Al, Ca, In, Ti, Ge, Sn, Pb, C, As, Sb, Bi, Te, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pb, Os, Ir, Pt и редкоземельными металлами. Если классифицировать сплавы титана по свойствам, то различают сплавы, характеризующиеся низкой плотностью, твердостью и высокой температурой плавления, повышенной механической и химической стойкостью. Титан входит в состав углеродистых и нержавеющей сталей и сверхтвердых сплавов.

Цирконий и его сплавы обладают исключительной коррозионной стойкостью, не имеющей аналогов, он очень стоек и практически не разрушается в холодных растворах органических кислот, щелочей, в аммиаке.

Применение

Курчатовий практического применения не находит.

Авиастроение, ракетная (детали сверхзвуковых самолетов, оболочки ракет и др.) и **ядерная техника** (отражатели, замедлители нейтронов)

Ti

Раньше в самолетостроении использовали алюминий, алюминиевые и магнитные сплавы. Они перестали удовлетворять новым требованиям. Нужен был легкий и прочный металл. Для реактивного двигателя требовался жаропрочный и лёгкий материал. Этим требованиям отвечал титан. Его высокая точка плавления (1725 °C) сочетается с низкой плотностью и большой прочностью, в шесть раз превышающей прочность стали. Внешне же титан похож на сталь. Благодаря сочетанию лёгкости с механической прочностью и трудной окисляемостью ти-

тан и его соединения стали ценнейшими строительными материалами в новой технике. Их него делают лопасти газовых турбин реактивных двигателей, фюзеляжей и кабины высотных самолётов, перегородки, трубы и части различной аппаратуры. Так, в одном из американских сверхзвуковых самолётов из титановых сплавов сделано более 20 тыс. различных деталей. Замена титановыми сплавами стальных деталей двигателей снижает удельную массу двигателей на 40 %.

В ракетостроении титан используют для изготовления корпусов двигателей ракет, ёмкостей для жидкого водорода и другой аппаратуры.

Zr

В ядерную технику цирконий пришел не сразу. Для того чтобы стать полезным в этой отрасли, металл должен обладать определенным комплексом свойств. (Особенно, если он претендует на роль конструкционного материала при строительстве реакторов.) Главное из этих свойств – малое сечение захвата тепловых нейтронов. В принципе, эту характеристику можно определить как способность материала задерживать, поглощать нейтроны и тем самым препятствовать распространению цепной реакции.

Величина сечения захвата нейтронов измеряется в барнах. Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию цепной реакции. Естественно, что для реакционной зоны реакторов выбирают материалы с минимальным сечением захвата.

У чистого металлического циркония эта величина равна 0,18 барна. Многие более дешевые металлы имеют сечения захвата такого же порядка: у олова, например, оно равно 0,65 барна, у алюминия – 0,22 барна, а у магния – всего 0,06 барна. Но и олово, и магний, и алюминий легкоплавки и нежаропрочны; цирконий же плавится лишь при 1860 °С.

Казалось, единственное ограничение – довольно высокая цена элемента № 40 (хотя для этой отрасли денег жалеть не приходится), но возникло другое осложнение.

В земной коре цирконию всегда сопутствует гафний. В циркониевых рудах, например, его содержание обычно состав-

ляет от 0,5 до 2 %. Химический аналог циркония (в менделеевской таблице гафний стоит непосредственно под цирконием) захватывает тепловые нейтроны в 500 раз интенсивнее циркония. Даже незначительные примеси гафния сильно сказываются на ходе реакции. Например, 1,5 %-ная примесь гафния в 20 раз повышает сечение захвата циркония.

Перед техникой встала проблема – полностью разделить цирконий и гафний. Если индивидуальные свойства обоих металлов весьма привлекательны, то их совместное присутствие делает материал абсолютно непригодным для атомной техники.

Проблема разделения гафния и циркония оказалась очень сложной – химические свойства их почти одинаковы из-за чрезвычайного сходства в строении атомов. Для их разделения применяют сложную многоступенчатую очистку: ионный обмен, многократное осаждение, экстракцию.

Все эти операции значительно удорожают цирконий, а он и без того дорог: пластичный металл (99,7 % Zr) во много раз дороже концентрата. Проблема экономичного разделения циркония и гафния еще ждет своего решения.

И все-таки цирконий стал «атомным» металлом.

Об этом, в частности, свидетельствуют такие факты. На первой американской атомной подводной лодке «Наутилус» был установлен реактор из циркония. Позже выяснилось, что выгоднее делать из циркония оболочки топливных элементов, а не стационарные детали активной зоны реактора.

Турбина самолета, работающая при температуре 750–800 °С, также содержит цирконий.

Hf

Основная часть производимого гафния в виде HfO_2 применяется для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов и защитных экранов.

Жаропрочные сплавы гафния с танталом, молибденом и вольфрамом используются для изготовления камер сгорания реактивных двигателей.

Судостроение

Ti

В титановой пластинке, погружённой в морскую воду, через 10 лет не было обнаружено никаких изменений, а ведь от стальной пластины остались бы одни воспоминания. Обшивка кораблей титановыми пластинами не требует никакой антикоррозийной защиты. Титановыми листами покрыт монумент в честь покорителей космоса в Москве.

Титановые сплавы применяют при изготовлении навигационных приборов, насосов и трубопроводов, а также для обшивки судов и подводных лодок. В обычной воде титан подвергается коррозии лишь при 800 °С. Даже концентрированная серная кислота против титана бессильна.

Автомобилестроение

При создании разнообразных транспортных средств используется высокая вибрационная прочность сплавов.

Титановые сплавы применяются также в гоночных машинах и в технике специального назначения.

Электротехника

Ti

Способность титана жадно поглощать газы и давать прочные соединения с азотом и углеродом (это обстоятельство, кстати, затрудняет получение титана в чистом виде) также стали использовать в технике – для удаления газов из расплавленных металлов там, где вакуум-насосы не могут поймать и удалить остатки газов. Чистый титан в виде проволоки, ленты и других изделий используют в электровакуумной технике для изготовления анодов, сеток, антикатодов рентгеновских трубок и других деталей.

В изготовлении твёрдых диэлектриков (производство конденсаторов, радиоаппаратуры и высокочастотных печей) используют различные кристаллические формы двуокиси титана – анатаз и рутил.

Метатитанит бария BaTiO_3 отличается сверхвысокой диэлектрической постоянной и применяется для изготовления электрических конденсаторов.

Zr

Из сплавов циркония с ниобием делают обмотки магнитов сверхпроводящих.

Hf

Применяется в качестве материала для катодных трубок и электродов в выпрямителях и газоразрядных трубках высокого давления.

Машиностроение

Ti

Титан и его сплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью против ряда химических реагентов – влажного хлора, азотной кислоты, органических кислот и др. Поэтому титан широко применяют в химическом машиностроении. В производстве хлора из титановых сплавов изготавливают трубопроводы, теплообменники, насосы для перекачки хлорных и солевых растворов. Стойкость этой аппаратуры в 10–20 раз выше, чем аналогичных насосов из нержавеющей стали. В производстве азотной кислоты применяют титановую аппаратуру для хранения и перевозки 60–70 %-ной HNO_3 ; в дымящей кислоте титан взрывоопасен.

Zr

Цирконий используют в качестве коррозионно-стойкого материала в химическом машиностроении.

Улучшение свойств различных материалов

Ti

С добавлением титана сталь становится твёрже и эластичнее. Из такой стали изготавливают рельсы, вагонные оси, колёса.

Металлургия

Ti

Титан и его сплавы широко применяют в чёрной и цветной металлургии. Ферротитан – сплав железа с титаном – служит для раскисления и деазотизации стали. Титан связывает не только кислород и азот, но и серу. Титан добавляют в сплавы цветных металлов, чтобы улучшить их механические свойства и сопротивление коррозии. Карбид титана обладает высокой твёрдостью и тугоплавкостью. Он входит в состав титановольфрамовых и инструментальных твёрдых сплавов. В последнее

время очень важное значение приобретают сверхпроводящие сплавы ниобия с титаном.

Zr

Самым первым потребителем металлического циркония была черная металлургия. Цирконий оказался хорошим раскислителем. По раскисляющему действию он превосходит даже марганец и титан. Одновременно цирконий уменьшает содержание в стали газов и серы, присутствие которых делает ее менее пластичной.

Стали, легированные цирконием, не теряют необходимой вязкости в широком интервале температур, они хорошо сопротивляются ударным нагрузкам. Поэтому цирконий добавляют в сталь, идущую на изготовление броневых плит. При этом, вероятно, учитывается и тот факт, что добавки циркония положительно сказываются и на прочности стали. Если образец стали, не легированной цирконием, разрушается при нагрузке около 900 кг, то сталь той же рецептуры, но с добавкой всего лишь 0,1% циркония выдерживает нагрузку уже в 1600 кг.

Значительные количества циркония потребляет и цветная металлургия. Здесь его действие весьма разнообразно. Незначительные добавки циркония повышают теплостойкость алюминиевых сплавов, а многокомпонентные магниевые сплавы с добавкой циркония становятся более коррозионно-устойчивыми. Цирконий повышает стойкость титана к действию кислот. Коррозионная стойкость сплава титана с 14 % Zr в 5%-ной соляной кислоте при 100 °С в 70 раз (!) больше, чем у технически чистого титана. Иначе влияет цирконий на молибден. Добавка 5 % циркония удваивает твердость этого тугоплавкого, но довольно мягкого металла.

Присадки с цирконием служат для раскисления стали и удаления из неё азота и серы.

Ювелирное дело

Zr

В Средние века были хорошо известны ювелирные украшения из так называемых несовершенных алмазов. Несовершенство их заключалось в меньшей, чем у обычного алмаза, твердости и несколько худшей игре цветов после огранки. Было

у них и другое название – матарские (по месту добычи – Матаре, району острова Цейлон). Средневековые ювелиры не знали, что используемый ими драгоценный минерал – это монокристаллы циркона, основного минерала циркония. Циркон бывает самой различной окраски – от бесцветного до кроваво-красного. Красный драгоценный циркон – гиацинт. Гиацинты известны очень давно. По библейскому преданию, древние первосвященники носили на груди 12 драгоценных камней и среди них гиацинт.

В пиротехнике и в производстве боеприпасов применяют порошкообразный цирконий.

Производство веществ

Ti

Аппаратурой из титана пользуются при получении уксусной, муравьиной и других кислот, в производстве мочевины и органических красителей.

Медицина

Ti

Оригинальное применение получил титан в медицине – для изготовления внутренних протезов. Установлено, что присутствие титана в живом организме вполне допустимо, кости и мышечная ткань срастаются с ним.

Zr

Высокая коррозионная стойкость циркония позволила применить его в нейрохирургии. Из сплавов циркония делают кровоостанавливающие зажимы, хирургический инструмент и иногда даже нити для наложения швов при операциях мозга.

Производство стекла и керамики

Zr

К числу наиболее распространённых пьезокерамических материалов (пьезокерамики) относится группа цирконата – титаната свинца (например, ЦТС-23). В металлокерамических материалах (керметах) металлическим составляющим является цирконий, а керамическим – его двуокись ZrO_2 .

Биологическая роль

Ti – постоянная составная часть растительных и животных организмов. В животных организмах титан открыт английским химиком Г. Ризом в 1835 г., в растительных – немецким химиком А. Адергольдом в 1852 г.

Растения поглощают титан из почв, концентрируя его в сотни и тысячи раз, животные – из растительной пищи. Титан в организмах обычно содержится в тысячных – десятитысячных долях процента (на живой вес), причём растения содержат его больше, чем животные. Среди растительных организмов наибольшее количество титана найдено в водоросли *Clado-phora glomerata* (0,032 % на живой вес), среди животных – у жука навозника обыкновенного (0,0049 % на живой вес).

В органах человека среднее содержание титана достигает 0,02 мг на 100 г свежего вещества; наиболее богаты титаном селезёнка, надпочечники и щитовидная железа. Доказано преимущественное накопление титана у млекопитающих животных и птиц эпителиальными образованиями, например в рогах, волосах, перьях. Повышенное содержание титана наблюдается в плаценте; титан служит постоянной составной частью молока (в том числе женского). Обмен титана в организме изучен не достаточно, биологическая же роль остаётся пока невыясненной.

Важнейшие соединения

Соединения Me (IV)

В водных растворах соли гафния существуют в виде сложных ассоциатов, из которых можно выделить кристаллогидраты:



Оксиды металлов (IV)

Физические свойства.

TiO₂

Известен в трех кристаллических модификациях (рутил, анатаз и брукит). Все они встречаются в природе. В наиболее

распространенной модификации – рутиле – титан имеет октаэдрическую координацию. Анатаз и брукит построены в виде сильно искаженного октаэдра из атомов кислорода, координированных вокруг каждого атома титана, два из которых расположены довольно близко. Ввиду того, что рутил чаще встречается в природе, эту модификацию считали самой устойчивой, однако последние термохимические данные показывают, что анатаз на 2–3 ккал/моль более устойчив, чем рутил.

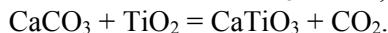
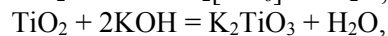
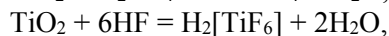
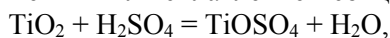
HfO₂

При окислении гафния последовательно возникает несколько нестехиометрических оксидов, высшим из которых является HfO₂. Он существует в трех модификациях с температурами переходов 1650 °С и 2500 °С. Плавится HfO₂ при температуре 2780 °С.

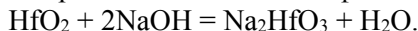
Химические свойства.

TiO₂

При нагревании титана в атмосфере кислорода он сгорает с образованием белого *диоксида* (TiO₂). Это вещество очень тугоплавкое и практически не растворимое ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. При нагревании с концентрированной серной кислотой оно переходит в раствор лишь медленно, но легко может быть переведено в растворимое состояние действием HF или сплавлением со щелочами:



HfO₂ не растворяется в воде, концентрированных соляной и азотной кислотах, но взаимодействует с концентрированной плавиковой и серной кислотами. С расплавленными щелочами HfO₂ реагирует с образованием солей – гафнатов:



При подкислении растворов гафнатов выделяется гидратированный гелеобразный оксид HfO₂ · xH₂O (гидроксид гафния):



При нагревании HfO₂ · xH₂O теряет воду:



Применение

TiO₂

Служит для изготовления очень хорошей белой краски («титановые белила»).

Нагревание TiO₂ ($t_{\text{пл}} = 1870\text{ }^{\circ}\text{C}$) выше $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ведёт к частичному отщеплению кислорода с образованием синего Ti₃O₅ (TiO₂ · Ti₂O₃) и затем тёмно-фиолетового Ti₂O₃. В стекольной промышленности диоксид титана применяется при изготовлении тугоплавких стёкол, в керамической – часто входит в состав эмалей, глазурей и фарфоровой массы. Искусственно получаемые в электрической печи прозрачные кристаллы рутила имеют показатель преломления (2,6), больший чем алмаз (2,4), и в шесть раз более высокую дисперсию света. Поэтому вырабатываемые из них драгоценные камни по красоте превосходят бриллианты. Диоксид титана служит хорошим катализатором при некоторых органических реакциях. Ежегодная мировая добыча TiO₂ составляет около 1 млн т.

Двуокись титана используют как белый пигмент титановых белил. Раньше в живописи применялись свинцовые белила. Со временем они портятся: темнеют и теряют кроющую способность. В результате этого картины многих выдающихся живописцев утратили свой первоначальный вид. Титановые же белила очень стойкие, полотна наших выдающихся современников смогут сохраняться многие века.

Гидроксиды металлов (IV)

Химические свойства.

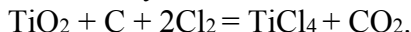
TiO₂ · nH₂O. Гидроксиды титана (IV) – студенистые осадки переменного состава TiO₂ · nH₂O. Свежеполученные осадки имеют относительно большое число OH-групп (Ti(OH)₄). Поэтому они более реакционноспособны (растворимы в кислотах), чем состарившиеся осадки (H₂TiO₃), в которых OH-группы замещены на O-мостики. Гидроксид Ti (IV) при сплавлении со щелочами образует два ряда солей: орто- и мета-формы. Первые являются производными H₄TiO₄. Вторые происходят от частично обезвоженной мета-формы гидроксида H₂TiO₃.

Соли Me (IV) бескислородных кислот

Галогениды Me(IV)

TiCl₄

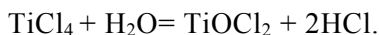
Получение: в лаборатории, пропуская хлор над горячей смесью двуокиси титана и угля:



TiCl₄ – бесцветная жидкость ($t_{\text{пл}} = 23\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 137\text{ }^\circ\text{C}$) с неприятным запахом. Она сильно дымит во влажном воздухе и быстро, хотя и не мгновенно, гидролизуется.

Гидролиз TiCl₄, также как и других солей Ti^{4+} , происходит по внутрисферному механизму, т. е. является результатом поляризационного воздействия маленького по размеру высокозаряженного катиона Ti^{4+} на молекулы H_2O , окружающие его в водном растворе.

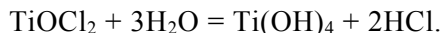
Первой стадией гидролиза TiCl₄ является образование оксо-формы:



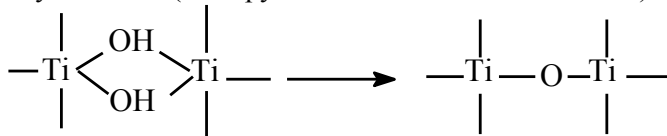
Титанил-ион TiO^{2+} настолько устойчив, что соответствующие галогенопроизводные, например TiOCl_2 , существуют в твердом состоянии и обладают солеобразным характером.

При подщелачивании раствора происходит усиление гидролиза за счет разницы сред (происходит реакция нейтрализации).

Вторая стадия гидролиза – образование титановой кислоты $\text{Ti}(\text{OH})_4$:



При стоянии раствора (быстрее при его кипячении) происходит старение раствора (этот процесс ускоряется в щелочной среде), в результате – α -титановая кислота переходит в – β -титановую H_2TiO_3 (ОН-группы замещены на О-мостики):



В концентрированной HCl титан остается в растворе вследствие образования хлоро-комплексов $[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{TiCl}_6]^{2-}$.

TiCl_4 – сильная кислота Льюиса и образует соединения R_2OTiCl_4 и $(\text{R}_2\text{O})_2\text{TiCl}_4$ с разными кислородосодержащими донорами, такими как сложные эфиры, спирты и простые эфиры.

TiBr_4 и TiI_4 по свойствам напоминают хлорид, но при комнатной температуре они являются кристаллическими веществами, изоморфными SiI_4 , GeI_4 и SnI_4 , с молекулярной решеткой.

TiF_4

Получение: обработка TiCl_4 фтористым водородом.

TiF_4 – белый порошок, является кислотой Льюиса, образует комплексы, аналогичные комплексам TiCl_4 , и легко присоединяет ионы F^- , превращаясь в ион гексафтортитаната $[\text{TiF}_6]^{2-}$, различные соли которого хорошо известны. Ион $[\text{TiF}_6]^{2-}$ устойчив в водном растворе.

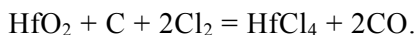
Тетрагалогениды молекулярной структуры летучи, химически активны. Йодид Ti(IV) при высоких температурах (1000–1400 °C) распадается на йод и металл, что используется для получения особо чистого Ti .

Как растворитель неорганических соединений TiCl_4 лучше всего растворяет вещества с типичной молекулярной структурой. Растворимость в нём солеобразных соединений, как правило, тем выше, чем больше размеры аниона.

При постепенном добавлении TiCl_4 к жидкому аммиаку образуется жёлтый осадок аммиаката $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. В действительности он представляет собой смесь состава $\text{Ti(NH}_2)_3\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$, так как при отмывании его жидким аммиаком NH_4Cl удаляется и остаётся красный $\text{Ti(NH}_2)_3\text{Cl}$.

HfCl_4

При нагревании смеси оксида HfO_2 и C получается безводный HfCl_4 :



При нагревании с сильными восстановителями тетрагалогениды гафния переходят в три- и дигалогениды (HfCl_3 и HfCl_2). Получен также HfCl .

Соли Me (IV) кислородсодержащих кислот

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый металл (IV)

Титанаты

Известно много веществ с общим названием «титанаты», некоторые из них применяют в промышленности. Почти все они имеют структуру смешанных окислов металлов. Названия двух соединений титана – ильменита (FeTiO_3) и перовскита (CaTiO_3), для которых впервые было установлено их строение, в настоящее время используют для классификации структур всех титанатов.

Примерами титанатов со структурой ильменита являются MgTiO_3 , MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3 , титанаты со структурой перовскита – SrTiO_3 и BaTiO_3 . Известны также титанаты со структурой шпинели – Mg_2TiO_4 , Zn_2TiO_4 , Co_2TiO_4 . Интересен титанат бария, который является сегнетоэлектриком. Природу этого свойства можно объяснить, рассмотрев структуру этого соединения. Ионы Ba^{2+} настолько велики по сравнению с небольшими ионами Ti^{4+} , что последние совершенно свободно «висят» в своих октаэдрических пустотах. Если кристалл этого вещества поместить в электрическое поле, он сильно поляризуется, так как ион Ti^{4+} легко смещается в сторону от центра октаэдра. Это и вызывает необычно сильную электрическую поляризацию кристалла в целом.

Титанат бария используется для получения электрических конденсаторов исключительно большой ёмкости и генерации мощных ультразвуковых волн. В принципе, с его помощью механическая энергия (например, океанических волн) может быть непосредственно превращаема в электрическую.

Сульфаты Me (IV)

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

Получение: взаимодействие TiCl_4 с SO_3 и SO_2Cl_2 .

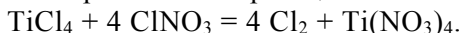
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ – бесцветное, чрезвычайно гигроскопичное вещество. Его термическое разложение (в атмосфере сухого аргон-

на) идёт с отщеплением SO_3 и образованием TiOSO_4 (выше 150°C) или TiO_2 (выше 430°C). В водной среде может быть получен только сульфат титанила – $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Нитраты Me (IV)



Получение: при -80°C по реакции:



$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ – бесцветное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 58^\circ\text{C}$), в вакууме при 40°C возгоняющееся. На воздухе нитрат титана разлагается с образованием белого оксонитрата $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, который при нагревании переходит в TiO_2 . Оба соединения очень гигроскопичны и гидролитически разлагаются водой.

Соединения Me (III)

Оксиды металлов (III)



Получение.

Прокаливание TiO_2 до 1200°C в токе водорода. В качестве промежуточного продукта при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ образуется синий Ti_2O_3 .

Физические свойства.

Ti_2O_3 – тёмно-фиолетовый оксид ($t_{\text{пл}} = 1820^\circ\text{C}$).

Химические свойства.

Ti_2O_3 – в воде практически нерастворим.

Гидроксиды металлов (III)

Получение.

$\text{Ti}(\text{OH})_3$ образуется в виде тёмно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трёхвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при $\text{pH} = 4$.

Химические свойства.

Ti(OH)₃ проявляет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. Однако производящиеся от HTiO_2 титаниты металлов (Li, Na, Mg, Mn) были получены сухим путём. Известна также сине-чёрная «титановая бронза» состава $\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_2$.

Гидроксид титана (III) легко окисляется кислородом воздуха. Если в растворе нет других способных окисляться веществ, одновременно с окислением Ti(OH)_3 идёт образование пероксида водорода. В присутствии Ca(OH)_2 (связывающего H_2O_2) реакция протекает по уравнению:



Азотнокислые соли Ti(OH)_3 восстанавливает до аммиака.

Соли Me (III) бескислородных кислот

Галогениды Me(III)

TiCl₃ – фиолетовый порошок.

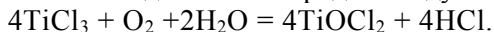
Получение.

1. Пропускание смеси паров TiCl_4 с избытком водорода сквозь нагретую до 650°C трубку. Нагревание вызывает его возгонку (с частичным образованием димерных молекул Ti_2Cl_6) и затем дисмутацию по схеме:



Интересно, что уже при обычных условиях тетрахлорид титана постепенно восстанавливается металлической медью, образуя чёрное соединение состава CuTiCl_4 (т. е. $\text{CuCl} \cdot \text{TiCl}_3$).

2. При действии на TiCl_4 водорода в момент выделения ($\text{Zn} + \text{кислота}$). При этом бесцветный раствор окрашивается в характерный для ионов Ti^{3+} фиолетовый цвет, и из него может быть выделен кристаллогидрат состава $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При стоянии в открытом сосуде раствор TiCl_3 постепенно обесцвечивается ввиду окисления Ti^{3+} до Ti^{4+} кислородом воздуха по реакции:



Ион Ti^{3+} является одним из очень немногих восстановителей, довольно быстро восстанавливающих (в кислой среде) перхлораты до хлоридов. В присутствии платины Ti^{3+} окисляется водой (с выделением водорода).

Соли Me (III) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (III)

Безводный $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ имеет зелёный цвет. В воде он нерастворим, а раствор его в разбавленной серной кислоте имеет обычную для солей Ti^{3+} фиолетовую окраску. От сульфата трёхвалентного титана производятся комплексные соли, главным образом типов $\text{M}[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где М – Cs или Rb) и $\text{M}[\text{Ti}_3(\text{SO}_4)_5]$ (с переменным в зависимости от природы катиона содержанием кристаллизационной воды).

Соединения Me (II)

Оксиды металлов (II)

Ti (II)

Соединения двухвалентного титана плохо изучены.

Получение TiO :

1. Нагревание в вакууме до 1700°C спрессованной смеси $\text{TiO}_2 + \text{Ti}$ (получается в виде золотисто-жёлтой компактной массы).
2. Термическое разложение (в высоком вакууме при 1000°C) нитрида титанила.

Соли Me (II) бескислородных кислот

Галогениды Me (II)

TiCl_2

Получение:

1. Восстановление TiCl_4 водородом при 700°C .
2. Восстановление TiCl_4 амальгамой натрия (получается раствор TiCl_2).

Он хорошо растворим в воде (и спирте), а с жидким аммиаком даёт серый аммиакат $\text{TiCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$. В результате окисления кислородом воздуха бесцветный раствор TiCl_2 быстро буреет, затем становится фиолетовым (Ti^{3+}) и, наконец, вновь обесцвечивается (Ti^{4+}). Получаемый действием щёлочи на раствор TiCl_2 чёрный осадок $\text{Ti}(\text{OH})_2$ легко окисляется.

Сульфиды Me (II)

TiS похож на металл тёмно-коричневого цвета.

Получение: прокаливание TiS_2 в токе водорода (первоначально при этом образуются сульфиды промежуточного состава, в частности Ti_2S_3).

Селениды, теллуриды, силициды Me(II)

Для титана известны **TiSe**, **TiTe** и силицид состава **Ti₂Si**.

Получение: взаимодействие элементов при нагревании. Они аналогичны по составу высшему оксиду титана. Цвет их коричневый (кроме чёрного TiTe_2). Производные титана обладают металлической электропроводностью.

Довольно характерны для титана производные состава TiX_3 , где X – S, Se, Te, которые могут быть получены непосредственным взаимодействием элементов при нагревании. По отношению к воздуху и воде они устойчивы, при нагревании на воздухе сгорают с образованием диоксидов входящих в них элементов. Хлор уже ниже 300 °C переводит их в хлориды TiCl_4 (и SCl_2 , SeCl_4 или TeCl_4). Устойчивость этих веществ к действию концентрированной HCl уменьшается в ряду S–Se–Te. Крепким раствором NaOH или концентрированной H_2SO_4 они при нагревании разлагаются, а в концентрированной HNO_3 окисляются со взрывом.

Близкородственны карбиду и похожи на него по свойствам силициды. Наиболее типичными формами для них являются TiSi и TiSi_3 .

Карбиды Me (II)

TiC

Получение: взаимодействие титана при высоких температурах с углеродом. Реакция идет с выделением тепла: 192 кДж/моль.

TiC – металлического вида кристаллы со структурой типа NaCl , очень твёрдые и тугоплавкие ($t_{\text{пл}} = 3250$ °C). В противоположность карборунду, карбид титана хорошо проводит электрический ток (лишь немногим хуже самого металла).

Используют карбид титана при изготовлении дуговых ламп (так как не проводит электрический ток). Его часто вводят в состав керметов, используемых для изготовления разнообразных термостойких конструкций (лопаток газовых турбин и др.). Ввиду своей высокой твёрдости TiC иногда применяется в качестве шлифовального материала. При достаточном нагревании карбид титана реагирует с галогенами, кислородом и азотом.

Интерметаллические соединения металлов

Ti

К интерметаллическим соединениям титана относятся: TiBe₄, TiAl, TiAl₃, TiAl₄, Ti₄Pb, TiSb, TiSb₂, Ti₄Bi, Ti₃Cu, Ti₂Cu₃, TiCu, TiCu₃, Ti₃Au, TiAu₂, TiZn, TiZn₂, TiCr₂, Ti₂Cr₃, Ti₂Mn, TiMn₂, TiFe, Ti₂Fe, TiFe₂, TiFe₃, TiCo, Ti₂Co, TiNi, Ti₂N, Ti₃Pt и др.

6. Общая характеристика металлов пятой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Рассматриваемые элементы – ванадий (V), ниобий (Nb), тантал (Ta) и дубний (Db) (или Ns – первое название элемента «нильсборий» в честь известного датского ученого, лауреата Нобелевской премии Нильса Бора).

Таблица 6.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | ^{23}V | ^{41}Nb | ^{73}Ta |
|---|--|--|--|
| Атомная масса | 50,9415 | 50,9415 | 180,9479 |
| Валентные электроны | $3d^3 4s^2$ | $4d^4 5s^2$ | $5d^3 6s^2$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,134 | 0,145 | 0,146 |
| Радиус иона Э^{5+} , нм | 0,040 | 0,068 | 0,068 |
| Энергия ионизации, эВ: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{1+} + e$ $\text{M}^+ \rightarrow \text{M}^{2+} + e$ $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + e$ $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+} + e$ $\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{5+} + e$ | 6,74 15,13 30,31 48,35 68,70 | 6,88 13,48 24,70 37,70 51,90 | 7,88 12,70 22,27 33,08 44,80 |
| $\sum_{i=5}^5 I_i, B$ | 196,23 | 134,66 | 120,73 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,9 | 1,7 | 1,6 |
| Степень окисления* | +5, +4, (+3), (+2), 0 | +5, +4, (+3), 0 | +5, +4, (+3), 0 |

* В скобках – неустойчивые степени окисления.

Общая электронная конфигурация – $(n-1)d^3ns^2$, исключением является изолированный атом ниобия, обладающий прыжком электрона с 5s- на 4d-подуровень (мало влияет на его химические свойства, энергетические подуровни 4d и 5s чрезвычайно близки, что обуславливает примерно равную вероятность их заполнения).

Максимальная положительная степень окисления у рассматриваемых элементов равна +5 (численно совпадает с номером группы и с числом валентных электронов). Атомы элементов 5-й группы в высшей степени окисления +5 несут положительный заряд, существенно меньший, чем 5+: размеры предполагаемых ионов Э^{5+} слишком малы, а энергетические затраты слишком велики (см. I_4, I_5 в табл. 6.1), чтобы такие частицы были устойчивыми. Действительно, степень окисления +5 у элементов 5-й группы стабилизируется в соединениях с ковалентной связью, прежде всего в кислородных соединениях и в галогенидах, т. е. в соединениях с наиболее электроотрицательными элементами. Природные соединения содержат V, Nb, Ta в степени окисления, равной +5, главным образом в виде оксоанионов, что подтверждает стабильность этого валентного состояния.

Стабильность оксоанионов характерна для элементов-неметаллов. Хотя размеры нейтральных изолированных атомов элементов 5-й группы достаточно велики (больше 1 Å, что свойственно элементам-металлам), переходные элементы-металлы 4–7-й групп существуют преимущественно в виде оксоанионов.

Однако в соединениях, содержащих эти элементы в низких степенях окисления, проявляются металлические свойства: простые вещества (Э^0) являются типичными металлами, сложные соединения этих элементов в степенях окисления +2 и +3 содержат катионы Э^{2+} , Э^{3+} и обладают основными свойствами, что также характерно для элементов-металлов.

Как и в других группах, включающих переходные элементы, устойчивость соединений элементов 5-й группы в высшей степени окисления растет вниз по группе от V к Ta. Для ниобия и тантала +5 наиболее устойчивая степень окисления. Если ванадий можно перевести из состояния V^V в состояния

V^{IV} , V^{III} и даже V^{II} действием цинком в кислой среде, то аналогичные соединения ниобия реагируют на это воздействие существенно слабее, а на производные тантала такой восстановитель вообще не действует. У всех элементов 5-й группы в низких степенях окисления ярко выраженной нестабильности V^{II} и Ξ^{III} являются сильнейшими восстановителями.

Преимущественная способность именно ванадия восстанавливаться и достаточно долго сохранять низкую степень окисления при действии окислителя – результат более сильного удерживания своих валентных электронов маленьким, жестким и поэтому сильно поляризующим атомом ванадия по сравнению с атомами Nb, Ta, большими по размеру.

Наиболее стабильные и хорошо изученные соединения элементов 5-й группы образованы Ξ^V .

В ряду $V - Nb$ радиусы атомов и ионов увеличиваются, а при переходе от Nb к Ta значения атомных и ионных радиусов практически не изменяются (лантаноидное сжатие). Поэтому у ниобия и тантала очень близки химические свойства.

Значение первой энергии ионизации незначительно увеличивается от ванадия к ниобию (на 0,14 В), а от ниобия к танталу заметно возрастает (0,1 В). Это связано с эффектом проникновения 6s-электронов под экран $4f^{14}$ -электронов.

Вторые энергии ионизации уменьшаются, поскольку понижается прочность связи оставшегося неспаренного s-электрона с ядром. Сумма первых двух значений энергий ионизаций больше (21,87 В) у ванадия по сравнению с их значением у ниобия и тантала (20,36 В и 20,58 В). Последующие энергии ионизации в ряду $V - Nb - Ta$ уменьшаются, поэтому значение суммы I_1, I_2, I_3, I_4, I_5 также понижается, что также подтверждает увеличение стабильности высшей степени окисления и усиления в этом ряду металлических свойств в степени окисления +5 (характерно для многих d-элементов).

Характер химической связей в соединениях

Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов достаточно высокая, что говорит о преобладании ковалентных связей их в соединениях, степень ионности связей незначительна.

Таблица 6.2

Общая характеристика типичных гомо- и гетероатомных соединений элементов V группы побочной подгруппы

| Класс соединений | Формула | Элемент, образующий соединение | Характерные свойства |
|--|---|--------------------------------|--|
| Простые вещества – металлы | Э | V-Ta | Тугоплавкие химически инертные вещества |
| Оксиды | $\text{Э}_2\text{O}_5$ | V-Ta | Плохо растворимы в воде, химически инертны |
| Соли, содержащие Э^V в оксоанионах (ванадаты, ниобаты, танталаты), и смешанные оксиды | $(\text{ЩЭ})\text{ЭO}_3$ в растворах и в твердофазных системах* | V-Ta | В водном растворе образуют изополисоединения, состав которых зависит от концентрации и pH (в твердофазных системах – от соотношения $\text{Э}_2\text{O}_5 : (\text{ЩЭ})_2\text{O}$) |
| – | – | V | В присутствии гетероатомов образует гетерополисоединения |
| Гидраты оксидов | $\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | V-Pa | Амфотерны с усилением основных свойств от V к Ta |
| Соли | ЭX_5 | V(X=F) Nb-Ta | Галогенангидриды, сильно гидролизуются в растворах |
| | ЭOX_3 | V-Ta | – |
| Комплексные соединения с моно и полидентатными лигандами | $(\text{ЩЭ})\text{ЭF}_6$ $(\text{ЩЭ})_2\text{ЭF}_7$ | V-Ta Nb-Ta | Различие в растворимости комплексных фторидов Nb и Ta используют для разделения их смесей. Устойчивость КС растет с увеличением степени окисления центрального иона |

* ЩЭ – щелочной элемент.

Комплексообразование

Ванадий и его аналоги являются хорошими комплексообразователями, так как имеют малый радиус атома, высокий ионизационный потенциал, следовательно, обладают высоким поляризующим эффектом (имеет высокую плотность заряда). Они образуют как катионные, так и анионные комплексы.

Таблица 6.3

Степени окисления ванадия и его структурные соединения

| Степень окисления элемента | Координационное число | Структурные единицы | Примеры |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| +2 | 6 | Октаэдр | $[\text{V}(\text{OH})_6]^{2+}$, VO |
| +3 | 4 | Тетраэдр | $[\text{VCl}_4]^-$ |
| | 6 | Октаэдр | $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, V_2O_3 |
| +4 | 4 | Тетраэдр | VCl_4 |
| | 6 | Октаэдр | VO_2 , $[\text{VO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ |
| +5 | 4 | Тетраэдр Тригональная бипирамида | VO_4^{3-} , VOCl_3 VF_5 |

Сравнительная характеристика 5d-элементов с 5p-элементами:

1. Для элементов характерно лантаноидное сжатие (у ниобия и тантала близкие по значению радиусы атомов и ионов).
2. С увеличением порядкового номера элемента электронные оболочки атомов становятся прочнее.
3. Ослабление металлических свойств (искл. M^{+5}).
4. Увеличение устойчивой степени окисления.

Нахождение в природе

Таблица 6.4

Содержание и изотопный состав металлов

| Характеристика | V | Nb | Ta |
|---|---|------------------------------------|--|
| Содержание в земной коре, масс. доли, % | $6 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Природные изотопы | ^{51}V (99,75%) ^{52}V (0,25%) | ^{93}Nb тип 4n + 1 (100%) | ^{181}Ta , тип 4n + 1 (99,99%) ^{180}Ta (0,01%) |

Содержание ванадия по массе в почве составляет $1,0 \cdot 10^{-2}\%$, в воде океанов – $3 \cdot 10^{-7}\%$, золе растений – $6,1 \cdot 10^{-3}\%$.

Относится к рассеянным элементам. В свободном виде в природе не встречается. Важнейшие минералы: *патронит* $\text{V}(\text{S}_2)_2$, *ванадинит* $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, *деклуазит* $\text{Pb}(\text{Zn,Cu})(\text{VO}_4)(\text{OH})$,

монтрамит $5(\text{Cu,Pb})\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *тюдунит* $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *карнотит* $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *роскоэлит* $\text{KV}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. В некоторых магнетитовых, титаномagnetитовых и осадочных железных рудах и ванадийсодержащих фосфоритах содержится до 2,5–3,0 % V_2O_5 . Он также присутствует и в окисленных медно-свинцово-цинковых рудах (в виде минералов), высокосернистых нефтях (до 300 г в 1 т), битуминозных сланцах, асфальтитах. Мировые запасы ванадия – 42 млн т.

Nb и Ta, как V – рассеянные элементы (редкие). Редкоземельные элементы (РЗЭ) (III) входят в состав урансодержащих менаралов. При этом Nb тяготеет к минералам РЗЭ цериевой подгруппы, тантал – к минералам РЗЭ иттриевой подгруппы.

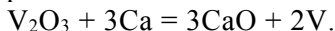
Большую часть тантала и ниобия, используемую в промышленности, добывают из минералов колумбито-танталитовой группы. Эти минералы имеют состав $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_8$. Если содержание ниобия выше, чем содержание тантала, то минерал обычно называют *колумбитом* (*ниобитом*), если же преобладает тантал, то минерал называют *танталитом*; но такое разделение чисто условно.

Получение

V

Основной источник ванадия – ванадийсодержащие железные руды. При их обогащении получают концентраты, содержащие 60–67 % Fe. Богатые ванадием концентраты (8–16 %) в смеси с NaCO_3 или Na_2SO_4 окомковывают, а окатыши обжигают в окислительной среде при 800–1300 °С. Для выделения ванадия из его соединений используют следующие методы:

1. Металлотермический:



Концентраты с содержанием ванадия около 1 % подвергают окомкованию и термическому упрочению (агломерации), а затем плавят в доменной печи. Ванадий переходит в чугун, а при продувке последнего в конвертере воздухом или кислородом – в ванадиевый шлак (10–15 % ванадия). Последний сме-

шивают с Na_2CO_3 , NaCl или CaCO_3 и обжигают в окислительной среде при 750–900 °С. Обоженную шихту выщелачивают водой или разбавленной H_2SO_4 . Из раствора, как и в предыдущем случае, выделяют химический концентрат, содержащий после сушки до 92 % V_2O_5 .

Полученный обоими способами химический концентрат используют для выплавки феррованадия и других сплавов.

2. Восстановлением V_2O_5 ферросилицием или Al получают феррованадий (35–80 % ванадия).

3. Ванадий (в виде V_2O_5) – побочный продукт при переработке фосфоритов, апатитов, патронитовых, карнотитовых, росколитовых руд, бокситов, алунитов, медно-свинцово-цинковых и других полиметаллических руд, золы высокосернистых нефтей и нефтепродуктов, битуминозных сланцев. Патронитовые руды из-за большого содержания ванадия подвергают сначала окислительному обжигу, а затем восстановительной плавке в электропечах с получением феррованадия.

4. Восстановление хлоридов ванадия (образуются при хлорировании феррованадия) водородом.

5. Кальциетермическое восстановление V_2O_3 (образуется при восстановлении V_2O_5 водородом).

6. Магнийтермическое восстановление VCl_3 .

7. Термическая диссоциация VI_2 (при этом получают металл наиболее высокой чистоты).

8. Электролиз расплавов галогенидов ванадия.

При использовании 4–8-го методов получается ванадий высокой чистоты. Чистота металла повышается (до 99,8–99,9 %) после плавки в вакуумных электронно-лучевых печах или электрорафинирования.

Nb, Ta

Металлические ниобий и тантал в промышленности получают после разделения их смесей. Будучи элементами-близнецами, Nb и Ta встречаются в природе совместно, хотя соотношение $[\text{Nb}]:[\text{Ta}]$ в различных минералах неодинаково.

Технология ниобия и тантала связана прежде всего с переработкой комплексного сырья, в частности лопарита, залежи которого, например, имеются на Кольском полуострове. В та-

ких минералах Nb и Ta присутствуют совместно, поэтому после выделения суммы (Nb + Ta) проводится разделение смеси ниобий–тантал, поскольку каждый из этих элементов обладает в простых и сложных соединениях специфическими свойствами, ценными для решения различных технических задач. Как правило, содержание (Nb, Ta)₂O₅ в рудах, подвергаемых переработке, очень низкое – сотые доли процента.

После обогащения ниобий-танталовые руды спекают с карбонатами щелочных металлов или с щелочами. Используется также «вскрытие» руды разложением плавиковой кислотой или хлорированием. В последнем случае образующиеся при действии хлора на руду летучие хлориды NbCl₅, TaCl₅ отгоняют от нелетучих «плавленных» хлоридов щелочных элементов, щелочноземельных элементов и РЗЭ.

Физические свойства

Таблица 6.5

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | V | Nb | Ta |
|------------------------------|------|------|------|
| Температура кипения, °С | 3400 | 4760 | 5500 |
| Температура плавления, °С | 1920 | 2470 | 3000 |
| Плотность, г/см ³ | 6,11 | 1,7 | 1,6 |

По внешнему виду все металлы группы ванадия – серебристо-серые блестящие вещества.

Ванадий пластичен, при нагревании на воздухе выше 300 °С становится хрупким. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают пластические свойства ванадия повышают его твердость и хрупкость.

Температуры плавления и кипения металлов довольно высоки и от V к Ta повышаются, у самого тяжелого наименьшее значение. Аналогичная закономерность наблюдается и в других группах периодической системы. При практически одинаковом размере атомов и одинаковой структуре наружных электронных оболочек Nb и Ta температуры плавления и кипения соответствующих простых и, как будет показано далее,

сложных соединений различаются весьма существенно. Так, температура плавления Nb_2O_5 ниже, чем у Ta_2O_5 почти на 400 °С.

Тантал легко обрабатывается на холоду давлением. Механические свойства тантала лучше, чем у ниобия. Как при высоких, так и при низких температурах он бывает пластичен и не становится хрупким даже при температуре жидкого азота (–196 °С). Если содержит примеси азота, водорода, кислорода и углерода, то свойства резко ухудшаются.

Получение данных металлов в возможно чистом виде – основная задача при переработке исходного сырья. Нильсборий – тяжелый металл, тугоплавкий, тип кристаллической решетки – гексогонально-объемоцентрированный.

Химические свойства

Таблица 6.6

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | V | Nb | Ta |
|---|--------|--------|----|
| $E^0 (\text{Э}^{3+}\text{p-p/Э}), \text{В}$ | –0,835 | –1,099 | – |

Кислород растворим в ванадии, с повышением температуры растворимость увеличивается. При содержании кислорода до ~ 1% кристаллическая решетка ванадия остается кубической (α -фаза), при больших содержаниях она перестраивается в тетрагональную (β -фаза), что, по-видимому, является основной причиной сильного влияния кислорода на твердость ванадия. При комнатной температуре β -фаза сохраняет однородность при содержании кислорода от 2 до 10,3 %. При 600–700 °С происходит интенсивное окисление компактного металла до V_2O_5 .

Необыкновенно высокая химическая устойчивость металлических Nb и Ta обусловлена тем, что на поверхности металла существует тонкая инертная пленка оксидов.

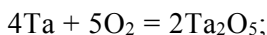
Такая пленка у тантала препятствует протеканию электрического тока от металла в раствор при электролизе (когда танталовый электрод служит анодом). Поэтому тантал используется в электронной технике для изготовления выпрямителей тока.

К реагентам, обладающим разрушительной способностью, относятся: ионы фтора, сернистый ангидрид, расплавы щелочей.

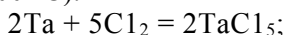
Однако при повышении температуры химическая активность металлов растет, и они начинают взаимодействовать с самыми различными веществами. Благодаря такой способности Nb, Ta (как и V) являются превосходными *getterами* — внутренними очистителями от загрязнений ламп разнообразного назначения.

В отсутствие кислорода и азота тантал устойчив ко многим жидким металлам. Обескислороженный металлический натрий не действует на него даже при 1200 °С, магний и сплавы — уран-магний и плутоний-магний — при 1150 °С. Это позволяет использовать тантал для изготовления некоторых деталей ядерных реакторов.

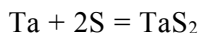
При повышенной температуре Nb, Ta реагируют с большинством неметаллов, образуя галогениды (фториды образуются при комнатной температуре), оксиды, сульфиды, нитриды, силициды и т. д. Так, свойства тантала в виде кусков и порошкообразного вещества сильно различаются. Порошок при нагревании довольно энергично взаимодействует с кислородом (280 °С):



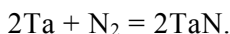
с галогенами (250–300 °С):



с серой:



и даже с азотом (при накаливании ~600 °С в токе азота):



При ~ 500 °С могут существовать гидриды Ta₂H или TaH в зависимости от содержания водорода в металле. Выше 600–700 °С при взаимодействии с кислородом возникает пятиокись Ta₂O₅, примерно при такой же температуре идет реакция с азотом — появляется нитрид тантала TaN. Углерод при высокой температуре (1200–1400 °С) соединяется с танталом, давая TaC — тугоплавкий и твердый карбид.

Как и металлы IV группы, ванадий, ниобий, тантал способны поглощать значительные количества водорода, кислорода, азота, образуя твердые растворы внедрения, или абсорбировать их (явление поглощения какого-либо вещества всем объемом поглотителя без образования прочных соединений). Подобный процесс обратим. Поглощенный водород при нагревании металла в вакууме при 600 °С весь выделяется. Металл, которому водород придал хрупкость, восстанавливает свои прежние механические качества. Свойством тантала растворять газы пользуются, когда вводят его в качестве добавки в сталь.

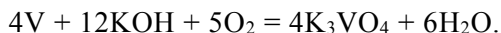
Металлы V группы образуют твердые растворы между собой и с металлами, близко расположенными к ним в ПС (IV, VI, VIII группы). По мере увеличения различий в электронном строении взаимодействующих металлов возможность образования твердых растворов уменьшается, а интерметаллических соединений возрастает.

Ванадий отличается высокой химической стойкостью в морской воде, водных растворах минералов, солей.

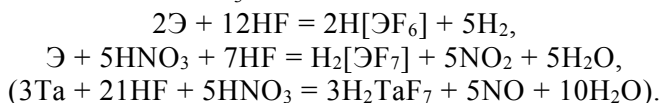
Ванадий стоек к действию разбавленной соляной кислоты, не взаимодействует на холоде с разбавленными HNO_3 и H_2SO_4 . Реагирует с фтористоводородной кислотой, концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 , с царской водкой, со смесью азотной и плавиковой кислоты:



Не взаимодействует с растворами щелочей, но в расплавах щелочей в присутствии воздуха окисляется с образованием ванадатов:



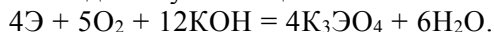
Металлические Nb, Ta и их сплавы коррозионно устойчивы. Особенно химически инертен металлический тантал: он абсолютно устойчив по отношению к соляной кислоте и даже к царской водке. Растворяют металлические Nb и Ta в плавиковой кислоте (из-за наличия ионов фтора) или в смеси концентрированных HF и HNO_3 :



В плавиковой кислоте в случае с танталом могут образовываться фторидные комплексы типа $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_8]^{3-}$. Так как комплексы неустойчивы и гидролизуются, то в растворе находятся комплексы – продукты гидролиза $[\text{TaOF}_5]^{2-}$, $[\text{TaOF}_6]^{3-}$.

Практически важным свойством металлических Nb и особенно Ta является их инертность к щелочным реагентам. Так, только в тиглях из танталовой фольги можно проводить металлотермическое восстановление оксидов РЗЭ(III), обладающих основными свойствами, без опасности загрязнить полученные РЗЭ материалом тигля. В этом смысле металлический тантал даже более ценный материал, чем платина: Pt по отношению к щелочным реагентам типа $(\text{РЗЭ})_2\text{O}_3$ неустойчива. Впрочем, стоимость металлических Pt и Ta различается не слишком сильно (ниобий немного дешевле).

В присутствии окислителей металлы 5-й группы при сплавлении взаимодействуют со щелочами:



Применение

Мировое производство ванадия составляет около 25 тыс. т/год (1981). Важнейшие страны-производители: ЮАР (~ 45 %), США (~19 %), Чили (~3 %), Финляндия, Норвегия.

Самое ценное свойство ниобия и тантала – его исключительная химическая стойкость: в этом отношении они уступают только благородным металлам, да и то не всегда.

Тантал более редкий и дорогой металл, чем ниобий: применение этого элемента отчасти сдерживается высокой его ценой.

Нильсборий практического применения не находит.

Авиационное, ракетная и ядерная техника

V

Используют в качестве конструкционного материала для ядерных реакторов.

Ta

Самые ответственные части ядерных реакторов делаются из металлического тантала. Он может выдерживать большие температуры, не вступая во взаимодействие с теплоносителями и металлическим топливом.

Nb

Уникальное свойство – отсутствие заметного взаимодействия ниобия с ураном при температуре до 1100 °С и, кроме того, хорошая теплопроводность, небольшое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов сделали ниобий серьезным конкурентом признанных в атомной промышленности металлов – алюминия, бериллия и циркония. К тому же искусственная (наведенная) радиоактивность ниобия невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов или установки по их использованию.

Химическая промышленность

Ta, Nb

Из металлических Nb, Ta и их сплавов изготавливают наиболее важные узлы химической аппаратуры – реакторы, тигли, котлы, баки, змеевики. Стоимость такой аппаратуры очень высока.

Из тантала изготавливают фильеры для протяжки нитей в производстве искусственных волокон. Раньше такие фильеры делали из платины и золота.

Электротехника

Ta

В виде тонких пластинок и проволоки тантал являются незаменимым вспомогательным материалом в костной и пластической хирургии, поскольку совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним живую ткань.

Металлургия

V

Ванадий в основном (на 85 %) используют как легирующую добавку для сталей, резко повышающую их прочность, сопротивление усталости и износоустойчивость. Ванадий в сталях быстрее, чем другие элементы, взаимодействует с растворенным углеродом, образуя твердые и жаростойкие карбиды, которые, равномерно распределяясь в железе, способствуют образованию мелкокристаллической структуры.

Ванадий используют также для легирования чугуна, как компонент сплавов для постоянных магнитов, жаропрочных, твердых и коррозионностойких сплавов.

Ta, Nb

Основная часть ниобия и тантала используется в металлургии. В последние годы ниобий и тантал все чаще используют в качестве легирующего элемента в специальных сталях – сверхпрочных, коррозионностойких, жаропрочных. Действие, оказываемое на хромистые стали этими металлами, повышает их прочность и уменьшает хрупкость после закалки и отжига.

Приблизительно четвертая часть мирового производства тантала идет в электротехническую и электровакуумную промышленность. Благодаря высокой химической инертности как самого тантала, так и его окисной пленки, электролитические танталовые конденсаторы весьма стабильны в работе, надежны и долговечны: срок их службы достигает 12 лет, а иногда и больше. Миниатюрные танталовые конденсаторы используют в передатчиках радиостанций, радарных установках и других электронных системах. Любопытно, что эти конденсаторы могут сами себя ремонтировать: предположим, возникшая при высоком напряжении искра разрушила изоляцию – тотчас же в месте пробоя вновь образуется изолирующая пленка окисла, и конденсатор продолжает работать.

Медицина

Ta

Перечень хороших качеств металлического тантала (твердость, ковкость на холоду, пластичность, устойчивость к химическим воздействиям) следует дополнить особым свойством. В виде тонких пластинок и проволоки тантал является незаменимым вспомогательным материалом в костной и пластической хирургии, поскольку совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним живую ткань.

Другие отрасли

Ta, Nb

Карбиды тантала и ниобия (благодаря их твердости, близкой к твердости алмаза) используют в производство твердосплавного инструмента для скоростного резания металла.

Биологическая роль

V

В качестве микроэлемента ванадий входит в состав микроорганизмов, животных и растений. Некоторые организмы, например, асцидии, лишайники, избирательно концентрируют ванадий.

Соединения ванадия токсичны. Они могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалительные и аллергические заболевания кожи.

Ta, Nb

Биологическая роль ниобия и тантала не выяснена, но известно, что, попадая в живой организм, они не раздражают мышечных тканей.

Важнейшие соединения

Кислородсодержащие соединения металлов

Элементы 5-й группы находятся в середине рядов переходных элементов, что обуславливает относительно низкую заполненность электронами d-уровня и проистекающую отсюда «жесткость», т. е. малую деформируемость электронных оболочек.

Элементы 5-й группы принадлежат к числу элементов-металлов, однако их высшие оксиды E_2O_5 обладают кислотными свойствами: соответствующие им соли содержат E^{V} , как правило, в анионе. Это свойство является следствием способности анионообразующих атомов ковалентно связывать (в определенных условиях) атомы кислорода. Образование такой связи приводит к заполнению свободных d-орбиталей атомов переходных элементов, подобно тому как ковалентное взаимодействие способствует завершению электронного октета в подавляющем большинстве соединений (гомо- или гетероядерных) элементов-неметаллов. Таким образом, именно незавершенность d-уровня придает элементам-металлам 5-й группы, как и другим переходным элементам, способность к ковалентному

взаимодействию с кислородом, присущую, вообще говоря, элементам-неметаллам.

Реакции кислорода с танталом можно разделить на две группы: а) растворение кислорода в решетке металла и образование субокисных фаз при выдерживании металла в атмосфере кислорода при различных температурах и давлениях; б) образование нескольких гомогенных кристаллических окисей, в которых металл находится в различных состояниях окисления.

Реакции первого типа проходят в несколько стадий. При температуре выше 300 °С первой стадией окисления является хемосорбция кислорода на поверхности металла. Следующая стадия – диффузия атомов кислорода в решетку металла. В результате сначала происходит образование промежуточного твердого раствора, сопровождающееся расширением решетки металла, а затем возникают субокисные фазы. Структура их аналогична структуре исходного металла, но при рентгеноструктурном исследовании они различаются как отдельные фазы.

Из соединений второго типа существование независимых форм доказано только для пятиоксида тантала.

Оксиды металлов

С увеличением степени окисления ванадия усиливаются кислотные свойства оксидов и их химическая стойкость.

Оксиды ванадия токсичны. Для V_2O_5 ПДК – 0,1 мг/м³ (дым), 0,5 мг/м³ (пыль).

Как следует из диаграммы Латимера, из соединений элементов 5-й группы в низших степенях окисления легче всего получить производные ванадия. Химия ниобия и тантала в низких степенях окисления значительно «беднее», чем у ванадия. Предполагается, что изменение окраски водной суспензии Nb_2O_5 (от бесцветной через синюю в коричневую), происходящее в кислой среде при действии цинка, связано с образованием Nb^{III} , который на воздухе окисляется с образованием осадка, содержащего оксосоединения Nb в разных степенях окисления. Оксид Ta_2O_5 не претерпевает каких-либо изменений при попытках восстановления его таким же методом. «Простота»

окислительно-восстановительных характеристик соединений Nb и Ta связана не только с меньшей способностью Nb^V и особенно Ta^V восстанавливаться, но и с химической инертностью (кинетика) соединений ниобия (V) и тантала (V).

Низшие оксиды Nb и Ta менее разнообразны, чем оксиды ванадия. Лучше других изучены **NbO₂** и **TaO₂**.

Соединения Nb и Ta имеют меньшую склонность к восстановлению, чем соединений ванадия.

Таблица 6.7

Свойства оксидов ванадия

| Показатель | VO | α -V ₂ O ₃ | β -V ₂ O ₃ | α -V ₂ O ₃ | α -VO ₂ | β -VO ₂ | V ₂ O ₅ |
|------------------------------|--------------|---|--|---|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Цвет | Светло-серый | Черный | Черный | Черный | Черно-синий | Темно-голубой | Красный |
| T _{пл.} , °C | 1830 | — | 1970 | 2100 | — | 1545 | 680 |
| Плотность, г/см ³ | 5,76 | — | 4,87 | 4,6 | 4,34 | — | 3,36 |

MeO

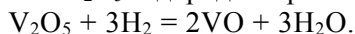
VO

Химические свойства.

Не растворим в воде. С разбавленными неорганическими кислотами образует бледно-голубые или фиолетовые растворы солей V(II). Сильный восстановитель.

Получение.

Восстановление V₂O₅ водородом при 1700 °C:



Me₂O₃

V₂O₃ (сесквиоксид) встречается в природе в виде минерала карелинита.

Физические свойства.

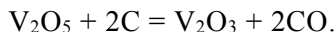
Существует в двух кристаллических модификациях.

Химические свойства.

В воде не растворим, с неорганическими кислотами образует соли V(III). Сильный восстановитель.

Получение.

Восстановление V₂O₅ оксидом углерода, H₂, S и другими при нагревании:



Применение.

Используется для получения ванадиевых бронз, как материал для термисторов.



V_3O_5 (пентаоксид триванадия)

Физические свойства.

Антиферромагнетик, температура Нееля 270 К; при 430 К приобретает металлическую проводимость.



Получение.



1. Сплавление V_2O_5 со щавелевой кислотой.
2. Нагревание без доступа воздуха смеси V_2O_3 с V_2O_5 .
3. Окисление V_2O_3 .

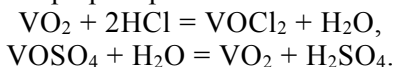
Физические свойства.

VO_2 существует в двух кристаллических модификациях, не растворим в воде, гигроскопичен.

NbO_2 и TaO_2 – вещества серо-черного цвета, малореакционноспособные, получаемые восстановлением соответствующих пентаоксидов в жестких условиях ($> 900^\circ\text{C}$) при действии водорода или углерода. Полагают, что NbO_2 и TaO_2 имеют кластерное строение.

Химические свойства.

VO_2 амфотерен: в кислых растворах образует катион ванадила VO^{2+} (раствор приобретает светло-синюю окраску):



В щелочных дает ванадаты (IV) – соли не выделенной в свободном состоянии изополиванадиевой (IV) кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$.

Восстановитель. Окисляется на воздухе.

Применение.

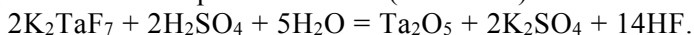
VO_2 используется в производстве ванадиевых бронз, как полупроводниковый материал для термисторов, переключателей элементов памяти, дисплеев и др.



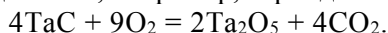
V_2O_5 встречается в природе в виде минерала шербинаита.

Получение.

Ta_2O_5 – из двойного фторида $2\text{KF} + \text{TaF}_5$ разложением его разбавленной серной кислотой (в технике):



Полученная таким образом студнеобразная масса загрязнена адсорбируемыми из раствора веществами. В чистом виде окисел получают прокаливанием металла в токе кислорода или окислением соединений, например, карбидов:



Физические свойства.

V_2O_5 выше 700°C диссоциирует. Растворимость в воде $0,35$ г/л при 25°C .

Nb_2O_5 , Ta_2O_5 – белые тугоплавкие вещества, разлагающиеся при нагревании выше температуры плавления (табл. 6.8), которая растет от Nb_2O_5 к Ta_2O_5 из-за увеличения ионной составляющей связи Э–О.

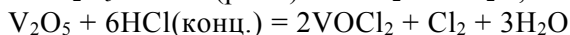
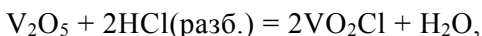
Таблица 6.8

Свойства оксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$ элементов группы ванадия

| Оксид | $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ | $T_{кип}, ^\circ\text{C}$ | Окраска соединения |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|
| Nb_2O_5 | 1490 | Разлагается выше $T_{пл}$ | Бесцветный, желтеет при нагревании, при $T_{пл}$ чернеет |
| Ta_2O_5 | 1870 | Разлагается выше 2000°C | Бесцветный |

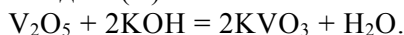
Химические свойства.

V_2O_5 в водных растворах существует в виде изополиванадиевой (V) кислоты вероятного состава $\text{H}_2 [\text{O}(\text{V}_2\text{O}_5)_{2,5}]$. В кислых растворах вероятные формы существования V(V)-ионы VO_2^+ и VO^{3+} :

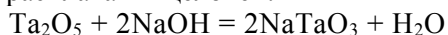


(из-за неустойчивости С.О.= +5 в сильноокислой среде).

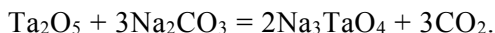
При нагревании таких растворов ($\text{pH} = 1\text{--}2$) выделяются гидраты переменного состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. В щелочных растворах образуются ванадаты(V):



Nb₂O₅ и **Ta₂O₅** химически весьма инертны, практически не реагируют с водой, а также с водными растворами кислот и щелочей. Оксиды ниобия (V) и тантала (V) такой реакции не окисляют соляную кислоту (V₂O₅ окисляет до Cl₂). Водородом при нагревании Nb₂O₅ восстанавливается до низших степеней окисления; Ta₂O₅ водородом не восстанавливается. Ta₂O₅ не растворим в воде, в кислотах (кроме HF). Кислотный характер пятиоксида выражен довольно слабо и в основном проявляется при реакции с расплавами щелочей:



или карбонатов:

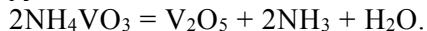


В основном пятиокись тантала повторяет свойства аналогичного соединения ниобия.

Получение.

V₂O₅

1. Гидролиз VOCl₃.
2. Разложение NH₄VO₃ при 400–500 °С с последующей выдержкой в струе O₂:



Nb₂O₅, Ta₂O₅

1. Нагревание мелко раздробленных металлов в токе кислорода.
2. Непосредственно в ходе переработки минерального сырья в промышленности.

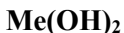
Применение.

V₂O₅ промежуточный продукт в производстве феррованадия, ванадия, ванадатов и других соединений ванадия; катализатор при получении H₂SO₄; компонент специальных стекол, глазурей и люминофоров красного свечения.

Me_xO_y

Известны пять оксидов ванадия, образующих гомологический ряд V_nO_{2n-1} (фазы Магнелли), где n = 4–8. Представляют собой черные кристаллы, обладают металлической проводимостью при низких температурах (кроме V₇O₁₃). Антиферромагнетики. Их используют как полупроводниковые материалы для терморезисторов.

Гидроксиды



Получение.

Действие щелочей на раствор солей V(II), в индивидуальном виде не получен.



Получение.

Образуется при действии щелочей или NH_4OH на растворы солей V(III) без доступа воздуха.



$\text{VO}(\text{OH})_2$ – розовые кристаллы, осаждается из растворов при $\text{pH} > 4$. Амфотерен.

$\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где Э – Nb, Ta) – гидраты оксидов – амфотерны, от Ta к Nb ослабевают кислотные свойства (сказывается рост радиуса атомов): для $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $K_1 \approx 10^{-8}$, $K_2 \approx 10^{-15}$, а для $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $K_1 \approx 10^{-10}$, $K_2 \approx 10^{-13}$.

HЭO_3 , $\text{H}_3\text{ЭO}_4$ (ниобиевая и танталовая кислоты) как индивидуальные соединения не существуют, а осадки, выделяющиеся при подкислении растворов или суспензий ниобатов и танталатов, представляют собой гидратированные оксиды $\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроокись Ta^(v) (танталовая кислота) $n\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ образуется в виде белого осадка с неопределенным содержанием воды при гидролизе водорастворимых комплексов металлов или при подкислении растворов танталатов. Кислотные функции выражены очень слабо. Не образует истинных растворов в воде, для которых характерно равновесие с твердой фазой определенного состава. Как уже отмечалось выше, танталовая кислота, даже свежеприготовленная, менее реакционноспособна по отношению к комплексообразующим агентам, чем ниобиевая кислота. Вполне возможно, что в процессе старения в случае танталовой кислоты за счет отщепления воды происходит полимеризация молекул $\text{Ta}(\text{OH})_5$, $\text{TaO}(\text{OH})_3$ или оснований $\text{Ta}_6\text{O}_{19}(\text{OH})_n^{(8+n)}$, стабилизированных гидроксил-ионами.

**Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты
рассматриваемый металл
с разными степенями окисления**

Ванадаты – соли ванадиевых кислот.

Различают:

1. Соли, в состав кислотного остатка которых входит ванадий (V), – это соли не существующих в свободном состоянии или малоустойчивых кислот (ортованадиевая H_3VO_4 , пированадиевая $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$, метаванадиевая HVO_3 , декаванадиевая $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, додекаванадиевая $\text{H}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$ и другие поливанадиевые кислоты).

2. Соли, в состав кислотного остатка которых входит ванадий (IV), – соли не существующих в свободном состоянии кислот ($\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_6$ и др.). Устаревшие название таких солей – ванадиты, гипованадаты.

3. Гидроксованадаты.

4. Гидрованадаты.

5. Ванадаты с анионами других кислот, например соединений со структурой апатита $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{CO}_3$.

6. Двойные и тройные ванадаты, например ортованадаты со структурой гранатов ($\text{Na}_3\text{Cr}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, $\text{LiCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$).

Ванадаты (V)

В состав анионов ванадатов (V) входят изолированные или связанные ванадийкислородные группировки. Структура метаванадатов щелочных металлов цепочечная, построена из тетраэдров VO_4 , связанных общими вершинами. Пированадаты $\text{M}_4\text{V}_2\text{O}_7$ построены из группировок V_2O_7 (два сочлененных вершинами тетраэдра VO_4). Декаванадаты состоят из плотноупакованных октаэдров VO_6 .

Получение ванадатов (V) и пиро-, ортованадатов:

1. Спекание их оксидов, карбонатов или нитратов с V_2O_5 или NH_4VO_3 в атмосфере кислорода.

2. Осаждение из растворов ванадатов щелочных металлов или аммония при добавлении растворимой в воде соли металла

– получение ванадатов тяжелых металлов, а также алюминия и некоторых других.

3. Кипячение суспензии гидроксидов, галогенидов или карбонатов металлов с V_2O_5 (метаванадаты щелочно-земельных металлов, Mn и др.).

4. При переработке ванадиевого сырья в промышленности обычно в качестве промежуточных или конечных продуктов получают нормальные ванадаты, гидрованадаты, двойные декаванадаты (или другие поливанадаты) Na, аммония, Ca, Fe, Al с различным количеством кристаллизационной воды.

Свойства важнейших ванадатов: температуры плавления безводных ванадатов повышаются при переходе от мета- к пиро- и ортованадатам. Наибольшей растворимостью в воде обладают ванадаты щелочных металлов. Соли Ca и тяжелых металлов обычно малорастворимы. Растворимость ванадатов уменьшается от дека- к ортованадатам. Из водных растворов осаждаются ванадаты различного состава, обычно гидратированные. Полное обезвоживание кристаллогидратов дека- и других поливанадатов сопровождается их разложением до оксидов металлов и соединений типа ванадиевых бронз.

Ванадаты (V) встречаются в природе. Известны, например, минералы пинтадоит ($Ca_2V_2O_7 \cdot 9H_2O$), россит ($Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$), паскоит ($Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 17H_2O$).

Применение: для получения V_2O_5 и других соединений ванадия, для выплавки феррованадия и других сплавов ванадия. Ванадаты (V) используют как протраву при крашении тканей, для фиксации анилина на шелке, как катализаторы (например, ванадаты Cr и Fe – компоненты катализатора окисления спиртов в альдегиды, KVO_3 – компонент катализатора окисления SO_2 до SO_3). Они входят в состав стекол и глазурей. Ванадаты Ca – лазерные материалы, $Ca_3(VO_4)_2$ – сегнетоэлектрик. Ортованадаты РЗЭ (La, Nd, Gd, Tb, Ho) – кристаллофосфоры, активаторы в люминесцирующих стеклах, лазерные материалы. Твердые растворы ортованадатов Y и Eu – красные люминофоры в цветных телевизорах. Метаванадат NH_4VO_3 – реагент в ванадатометрии, компонент чернил, реагент для обнаружения алкалоидов с бензоильной группой. Природные ванадаты – сырьё для получения

Pb и V (ванадинит $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), а также U (карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тюямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Ванадаты (IV)

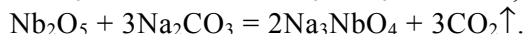
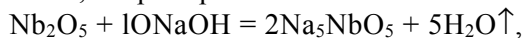
Известны для щелочных, щелочно-земельных и многих тяжелых металлов, аммония. Это окрашенные кристаллические вещества состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{V}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{V}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_4^{\text{I}}\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{V}_2\text{O}_6$, $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_6$ и др.

Они токсичны: ПДК 0,5 мг/м³ в пересчете на V_2O_5 .

Ниобаты и танталаты – соли ниобиевой и танталовой кислот (состава MTaO_3 – метатанталаты и M_3TaO_4 – ортотанталаты, где М – атом щелочного металла).

Получение:

1. Нейтрализацией соответствующих кислот.
2. Сплавлением $\text{Э}_2\text{O}_5$ со щелочами или карбонатами щелочных металлов, например:



3. Кипячение танталовой кислоты со щелочами.

Из-за инертности пентаоксидов $\text{Э}_2\text{O}_5$ в реакцию вводят избыток щелочного реагента, чтобы образовались ортосоединения (молярная доля щелочных элементов превышает молярную долю Nb или Ta), способные противостоять процессам полимеризации оксосоединений этих элементов, протекающим в кислых средах.

В то же время установлено, что некоторые ниобаты и танталаты, растворимые в воде, имеют олигомерное строение, сходное со строением изополиванадатов, например, содержат структурные фрагменты $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ и др.

Танталатов известно гораздо меньше, чем ниобатов. Вероятно, это связано с меньшей реакционной способностью безводной пятиокиси или гидроокиси тантала. Последнее соединение, например, в отличие от гидроокиси ниобия не растворяется в концентрированных водных растворах щелочей или карбонатов, а растворимые танталаты, полученные сплавлением пятио-

киси со щелочью, при растворении в воде гидролизуются гораздо быстрее, чем ниобаты.

Метатанталаты состава MTaO_3 имеют структуру минерала перовскита (CaTiO_3); подобно многим другим соединениям с такой же структурой, они являются ферроэлектриками и поэтому привлекают внимание специалистов по керамическим диэлектрикам.

Соли бескислородных кислот

Бинарные соединения ниобия и тантала

Ванадий и его аналоги способны в ходе прямого синтеза соединяться с большинством элементов ПС, образуя сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды, силициды, бориды различного состава: ЭС , ЭС_2 , ЭN , Nb_2N , Ta_2N , ЭP , ЭP_2 , ЭС и др. Все они являются тугоплавкими веществами. Химическая инертность, твердость и высокая температура плавления этих соединений делают их ценными конструкционными материалами.

Некоторые бинарные соединения Nb и Ta обладают ценными свойствами, и их используют, например, в машиностроении при изготовлении инструментов для обработки металлов, а также буровых коронок.

Нитриды

VN

Получение: взаимодействие ванадия при 700°C с N_2 .

VN – желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 2360^\circ\text{C}$.

Известны низший Ta_2N и высший TaN . Нитриды тугоплавки, серого цвета с голубоватым отливом; при температуре, близкой к абсолютному нулю, переходят в сверхпроводящее состояние. Нитриды более стойки, чем тантал, к действию кислорода. Получаются нагреванием тантала или его пятиоксида до $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$ в атмосфере азота и водорода. Высокая температура плавления (около 3000°C) позволяет их использовать как тугоплавкое покрытие для различных технических изделий.

Карбиды

VC

Получение: взаимодействие ванадия с углеродом и углеродсодержащими газами при температуре выше 800 °С.

VC – черные кристаллы, $t_{пл} = 2830\text{ °C}$, микротвёрдость 20900 МПа.

Низший карбид **Ta₂C** и высший **TaC**. TaC имеет золотистый цвет и необычайно высокую температуру кипения 3500 °С ($t_{пл} = 3800\text{ °C}$). Это близко к температуре на поверхности Солнца. Введение карбидов в сплав повышает его прочность, жаростойкость и уменьшает хрупкость. Карбиды тантала исключительно высоко ценятся металлургами. Они применяются в производствах, связанных с действием высоких температур, в качестве нагревателей, деталей печей, анодов и т. п.

Карбиды NbC ($t_{пл} = 3350\text{ °C}$) и TaC ($t_{пл} = 3800\text{ °C}$), по твердости и тугоплавкости не уступают алмазу.

Галогениды

Галогениды ванадия

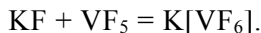
С Cl₂ ванадий образует хлориды и оксохлориды, с F₂ – фториды и оксофториды.

Известны дигалогениды VHal₂, тригалогениды VHal₃, тетрагалогениды VHal₄ (Hal = F, Cl, Br), пентагалогениды VHal₅ (Hal = F), и оксогалогениды VOHal (Hal = F, Cl), VOHal₂, VOHal₃ (Hal = F, Cl, Br) и VO₂Hal (Hal = F, Cl).

VF₅ (пентафторид)

Получение: взаимодействие V и F₂ при 300 °С.

VF₅ – бесцветные кристаллы; гидролизуется водой; образует комплексные фториды, например M[VF₆] (M = Li, Na, Ag и др.):



Легко восстанавливается до V(IV).

VF₄ (тетрафторид)

Получение: взаимодействие VCl₄ и HF при 150 °С.

VF₄ и VOF₂ образуют комплексные фториды M₂^I[VF₆] и M₂^I[VOF₄] · H₂O.

VF_4 – зеленые кристаллы; гидролизуются водой; сильно гигроскопичен.

VF_3 (трифторид)

Получение: взаимодействие V_2O_3 , VCl_3 с газообразным HF .

VF_3 – зеленые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 1410^\circ\text{C}$, не растворим в воде.

VCl_4 (тетрахлорид)

Получение: взаимодействие V или феррованадия с Cl_2 при $200\text{--}300^\circ\text{C}$.

VCl_4 – красно-бурая жидкость; гидролизуются водой; образует продукты с аминами, арсинами, гетероциклическими соединениями. Применение: промежуточный продукт при получении чистого V восстановлением водородом, Na или Mg , хлорирующий реагент органических соединений, например ароматических и алифатических непредельных углеводородов.

VCl_3 (трихлорид)

Получение: термическое разложение VCl_4 при кипении на свету.

VCl_3 – красно-фиолетовые кристаллы; растворим в воде, из водных растворов кристаллизуется гексагидрат, диспропорционирует на VCl_4 и VCl_2 , образует продукты с нитрилами, спиртами, эфирами, аминами.

Применение: промежуточный продукт при получении чистого V восстановлением Mg или Na .

VCl_2 (дихлорид)

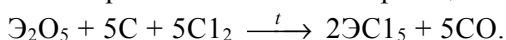
VCl_2 – светло-зеленые кристаллы; температура возгонки выше 1000°C .

Галогениды ниобия и тантала

Состав галогенидов Nb и Ta (высших и низших) неодинаков.

Высшие галогениды Nb и Ta

Получение: прямым синтезом и по реакции:

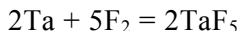


NbCl_5 и TaCl_5 имеют молекулярную структуру, способны сублимироваться (в атмосфере соответствующего галогена) и

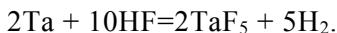
сильно гидролизуются, проявляя свойства галогенангидридов (продукты гидролиза – две кислоты: галогеноводородная и $\text{Э}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

TaF₅

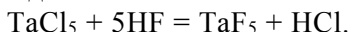
Получение: при непосредственном взаимодействии при 250 °C:



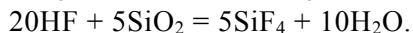
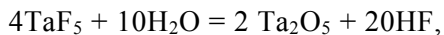
или действием газообразного HF на металл при температуре 250–300 °C:



Еще TaF₅ получают действием HF на пентахлориды:



Пентафторид тантала – плотное белое вещество, вязкость его расплава в 250 раз больше, чем у воды. Пентафториды чрезвычайно гигроскопичны и при стоянии на воздухе легко расплываются, но не «дымят», т. е. гидролиз при комнатной температуре идет медленно. Их можно очистить возгонкой или перегонкой в вакууме. При работе с пентафторидами следует быть осторожным, так как они при высокой температуре разлагают стекло:



TaCl₅ – белая плотная масса, кристаллическая решетка пентахлорида тантала состоит из элементарных ячеек, содержащих 12 формульных единиц TaCl₅, структура – из димеров Ta₂Cl₁₀, атомы Cl образуют 2 октаэдра, имеющих общее ребро, а атомы тантала находятся в центре этих октаэдров и связаны двумя мостиками из атомов Cl. Пентахлорид тантала растворяется в органических растворителях. Примером реакций с анионными лигандами могут служить реакции с хлоридами щелочных металлов с образованием гексахлортанталатов (реакция идет при температуре):



Комплексные соединения ниобия и тантала

Как и другие переходные элементы, ниобий и тантал способны образовывать комплексные соединения. Однако реакции комплексообразования в содержащих воду системах для этих элементов в степени окисления +5 сопровождаются гидролизом с образованием изополисоединений. Для элементов же в степени окисления +4, +3 и +2 образование комплексных соединений осложнено одновременно протекающим окислением.

На комплексообразование ниобия (V) и тантала (V) влияет наличие *очень прочных ковалентных связей* с кислородом, которое является «химической доминантой» этих элементов. В частности, большая стабильность связей Э–О, объединяющих мономерные катионы ЭO_2^+ и анионы ЭO_4^{3-} (или ЭO_3^-) в полимерные изополисоединения в широкой области концентраций Э^V и H^+ , противодействует комплексообразованию в водных средах с такими «обычными» лигандами, как SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- и т. д.

Действием концентрированных растворов или расплавов, содержащих ионы F^- , кислородные соединения ниобия (V) и тантала (V) все же можно перевести в комплексные фториды или оксофториды. Замена (полная или частичная) связи $\text{Э}^V\text{--O}^{2-}$ на связь $\text{Э}^V\text{--F}^-$ возможна вследствие близости радиусов ионов O^{2-} и F^- и значений электроотрицательности кислорода и фтора. Например, при действии плавиковой кислоты HF происходит полное вытеснение кислорода из координационной сферы тантала (V) в его оксофториде:



Комплексы необия (IV) и тантала (IV) практически не изучены из-за их окислительно-восстановительной неустойчивости.

Комплексы с неорганическими кислотами: танталовая кислота (как и ниобиевая) в водном растворе может, по-видимому, образовывать стабильные шестичленные кольца с сильными неорганическими многоосновными кислотами. Известно, что ниобиевая и танталовая кислоты растворимы в концентрированной серной кислоте. Свежеосажденные и отцен-

трифугированные, но еще влажные ниобиевая и танталовая кислоты медленно растворяются в холодном 10 %-ном олеуме или в кипящей 18 М серной кислоте. Из этих растворов они снова осаждаются при разбавлении или кипячении.

7. Общая характеристика металлов шестой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Cr, Mo, W – элементы VI группы периодической системы элементов (подгруппа хрома).

Таблица 7.1

Свойства элементов

| Характеристика | $_{24}\text{Cr}$ | $_{42}\text{Mo}$ | $_{74}\text{W}$ |
|--|---|---|---|
| Атомная масса | 52,01 | 95,95 | 183,92 |
| Валентные электроны | $3d^5 4s^1$ | $4d^5 5s^1$ | $5d^4 6s^1$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,127 | 0,139 | 0,140 |
| Радиус иона Э^{6+} , нм | 0,035 | 0,065 | 0,065 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | |
| $M \rightarrow M^{1+} + e$ | 6,8 | 7,1 | 8,0 |
| $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ | 16,5 | 16,1 | 14,1 |
| $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$ | 31,0 | 27,1 | 24,1 |
| $M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e$ | 49,6 | 46,4 | 35,5 |
| $M^{4+} \rightarrow M^{5+} + e$ | 73,0 | 61,2 | 47,7 |
| $M^{5+} \rightarrow M^{6+} + e$ | 90,6 | 68,0 | 61,0 |
| $\sum_{i=6}^6 I_i, \text{В}$ | 267,5 | 225,9 | 190,4 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,6 | 1,8 | 1,7 |
| Степень окисления* | 0, +1, (+2), (+3)**, +4, +5, (+6) | 0, +1, +2, +3, (+4), (+5), (+6)** | 0, +1, +2, +3, (+4), (+5), (+6)** |

*В скобках – устойчивые степени окисления.

**Наиболее устойчивые степени окисления.

Для хрома и молибдена характерен проскок одного электрона с ns-подуровня на (n–1)d. Общая электронная конфигурация – $(n-1)d^5 ns^1$.

В ряду Cr – Mo радиусы атомов и ионов увеличивается, а при переходе от Mo к W значения атомных и ионных радиусов практически не изменяются (лантаноидное сжатие). Поэтому у молибдена и вольфрама очень близки химические свойства.

Значение первой энергии ионизации заметно увеличивается от хрома к молибдену (на 0,3 В), а от молибдена к вольфраму незначительно возрастает (0,9 В). Поэтому химическая инертность простых веществ при переходе от хрома к вольфраму усиливается. Хром является наиболее активным металлом.

У хрома и молибдена вторые значения вторых (четвертых) энергий ионизаций немного отличаются, у вольфрама I_2 , I_4 намного меньше, поскольку у первых элементов наблюдается проскок электрона и вторая энергия ионизации – энергия, необходимая для отрыва d-электрона с предвнешнего уровня. Для молибдена это энергия отрыва 6s-электрона (аналогично для I_4). Значения I_6 и суммы всех энергий ионизаций близкие у молибдена и вольфрама, но меньше чем у хрома. Что также подтверждает увеличение стабильности высшей степени окисления и усиления в этом ряду металлических свойств в степени окисления +6 (характерно для многих d-элементов).

Таким образом, устойчивость соединений элементов 6-й группы в высшей степени окисления растет вниз по группе от Cr к W. Для молибдена и вольфрама +6 – наиболее устойчивая степень окисления.

Относительная электроотрицательность элементов показывает, что они являются малоактивными металлами.

Характер химической связей в соединениях

Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов достаточно высокая, что говорит о преобладании ковалентных связей их в соединениях, степень ионности связей незначительна.

Комплексообразование

Хром и его аналоги являются хорошими комплексообразователями, так как имеют малый радиус атома, высокий иони-

зационный потенциал, следовательно, обладают высоким поляризующим эффектом (имеет высокую плотность заряда).

Типичные координационные числа 4 и 6. У Mo и W оно может быть равно 8.

Металлы при низких степенях окисления образуют катионные комплексы, при высоких – анионные. Например, для Cr^{2+} характерны катионные комплексы, для Cr^{3+} – катионные и анионные, для Cr^{6+} (Mo^{6+} , W^{6+}) – анионные.

Т а б л и ц а 7.2

Степени окисления хрома и его структурные соединения

| <i>Степень окисления элемента</i> | <i>Координационное число</i> | <i>Структурные единицы</i> | <i>Примеры</i> |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|--|
| 0 | 6 | Октаэдр | $\text{Э}(\text{CO})_6$ |
| +2 | 6 | Искаженный октаэдр | $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, CrF_2 , CrCl_2 |
| +3 | 6 | Октаэдр | $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{CrCl}_6]^{3-}$, Cr_2O_3 |
| +6 | 4 6 | Тетраэдр Октаэдр | $[\text{CrO}_4]^{2-}$, CrO_2Cl_2 , CrO_3 CrF_6 |

Сравнительная характеристика 6d-элементов с 6p-элементами:

1. Для элементов характерно лантаноидное сжатие (у хрома и молибдена близкие по значению радиусы атомов и ионов).
2. С увеличением порядкового номера элемента электронные оболочки атомов становятся прочнее (уменьшение суммарной энергии ионизации).
3. Ослабление металлических свойств (искл. M^{+6}).
4. Увеличение устойчивости высшей степени окисления.

Нахождение в природе

Содержание в земной коре (масс. доли, %): Cr ($3,3 \cdot 10^{-2}$), Mo ($1 \cdot 10^{-3}$), W ($1 \cdot 10^{-4}$).

Cr

Хром относится к весьма распространенным элементам. Он находится в виде соединений в различных минералах. Спектральным методом доказано присутствие хрома на солнце, звездах и метеоритах. Часто хром сопутствует железу или замещает алюминий, трехвалентное железо и другие элементы в различных минералах.

К наиболее важным минералам хрома относятся следующие.

Хромит (FeCr_2O_4) содержит 46,46 % хрома. Он относится к классу шпинелей и встречается в виде черно-коричневых октаэдрических кристаллов с плотностью $4,5 \text{ г/см}^3$, температурой плавления $1545\text{--}1850^\circ\text{C}$. К разновидностям хромосодержащих шпинелей относится магнохромит (Mg, Fe), Cr_2O_4 , алюмохромит $\text{Fe (Cr, Al)}_2\text{O}_4$, хромпикотит (Mg, Fe) $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ и др.

Известны также крокоит (PbCrO_4) и уваровит ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$).

Кочубеит является разновидностью клинохлора (который представляет собой силикат алюминия, хрома, железа и магния); встречается в виде зеленых призм с плотностью $2\text{--}2,5$ по шкале Мооса.

К другим минералам хрома относится стихтит (Mg, Fe), Cr_2O_4 , алюмохромит $\text{Fe (Cr, Al)}_2\text{O}_4$, хромпикотит (Mg, Fe) $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$, вокеленит (фосфат и хромат свинца и меди), волконскоит (гидратированный силикат алюминия, хрома и железа), камерерит (силикат алюминия, железа и магния), лопецит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.

В небольших количествах соединения хрома содержатся в водах рек Сибири, Японского моря и в золе растений.

Mo

В природе Мо находится в виде соединений (дисульфидов, молибдатов, окислов и др.) в различных рассеянных минералах. К наиболее важным минералам Мо относятся следующие. Молибденит (MoS_2), содержит 60 % Мо, основной промышленный сырьевой источник молибдена. Это мягкий свинцово-серый минерал с металлическим блеском. Кристаллическая решетка гексагональная, слоистого типа, твердость по ми-

нералогической шкале 1,5 (по шкале Мосса). Молибденит некоторых месторождений содержит до 0,2 % рения.

Металлический молибден был найден в некоторых метеоритах, а соединения молибдена обнаружены в морской воде, в наземных и морских растениях, в каменных углях, в нефтях и в животных организмах.

W

Вольфрам мало распространен в природе. В свободном состоянии не встречается, а образует собственные минералы – вольфраматы (редко – окислы, реже – сульфиды) – или входит в виде изоморфной примеси в другие, преимущественно Sn-, Mo- и Ti-минералы.

Природное концентрирование вольфрама происходит в кислых (гранитных) вулканических породах. Минералы вольфрама образуются из газовой фазы вместе с минералами олова (касситерит), молибдена (молибденит) и золотом. Наиболее важными являются вольфрамит и шеелит.

Вольфрамит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. В случае резкого преобладания железа минерал называется ферберитом, при $\text{Mn} \gg \text{Fe}$ – гюбнеритом, из микроэлементов присутствуют Sc, Nb, Ta; сингония моноклинная; цвет темно-серый или коричнево-черный; твердость 4,5–5,5, плотность 6,7–7,5.

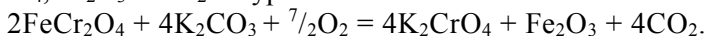
Шеелит CaWO_4 , часто со стронцием и барием, иногда с молибденом (CaMoO_4). На поверхности оба минерала переходят в вольфрамовые охры (вольфраматы и окислы).

Получение

Переработка руд

Хромитовые руды

При сплавлении природного хромита FeCr_2O_4 с K_2CO_3 в отражательной печи (подается избыток кислорода) получают K_2CrO_4 , Fe_2O_3 и CO_2 по уравнению:



Охлажденный расплав перемешивают с горячей водой в автоклаве с целью растворения хромата калия. При обработке концентрированного раствора K_2CrO_4 серной кислотой выпа-

Молибденовые руды

Сырьем для производства молибдена, его сплавов и соединений служат стандартные молибденитовые концентраты, содержащие 47–50 % Mo, 28–32 % S, 3–5 % SiO₂ и примеси минералов Fe, Cu, Ca и других элементов. Первоначально концентрат подвергают окислительному обжигу при 550–600 °С в многоподовых печах или в печах кипящего слоя. Продукт обжига – огарок – содержит MoO₃, загрязненную примесями.

Чистую трехокись молибдена, необходимую для производства металлического молибдена, получают из огарка тремя путями:

1. Возгонкой MoO₃ при 950–1000 °С.
2. Химическим методом: огарок выщелачивают аммиачной водой, извлекая молибден в раствор. Из раствора молибдата аммония (после очистки его от примесей Cu и Fe) выделяют полимолибдаты аммония (парамолибдат $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) методом нейтрализации или выпарки с последующей кристаллизацией.

Можно использовать гептамолибдат аммония (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] · 4H₂O, который при 450–500 °С разлагается на MoO₃, NH₃ и воду. После удаления воздухом аммиака из кварцевой трубки (в трубчатой печи) трехокись молибдена восстанавливают водородом при нагревании.

3. При прокаливании парамолибдата аммония при 450–570 °С получается чистый MoO₃, содержащий не более 0,05 % суммы примесей.

Общие методы получения металлов подгруппы хрома

Алюмотермическое восстановление оксидов металлов

Cr

Алюмотермическое восстановление окиси хрома:



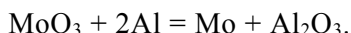
Металлический хром, полученный промышленным алюмотермическим способом, содержит 97,99 % Cr. Основная примесь в нем – железо.

Алюмотермическим восстановлением смеси окислов Cr_2O_3 с Fe_2O_3 или при восстановлении хромита углем в электродуговой печи получают феррохром, который является сплавом железо – хром (60–70 %).

Алюмотермическое восстановление окислов Cr_2O_3 с TiO_2 или с MnO_2 , V_2O_5 , MoO_3 и т. д. получают сплавы хром – титан, хром – марганец, хром – ванадий, хром – молибден.

Mo

Алюмотермическое восстановление окислов молибдена проводят в фарфоровом или шамотовом тигле с добавками извести и флюорита, получают загрязненный Al металлический молибден:



Алюмотермическое восстановление применяется главным образом в процессе получения ферромolibдена.

Кремнийтермическое восстановление оксидов металлов

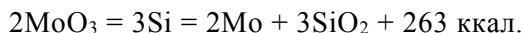
Cr

Кремнийтермическое восстановление окиси хрома:



Mo

При кремнийтермическом восстановлении оксидов молибдена в фарфоровом или шамотовом тигле с добавками извести и флюорита получают загрязненный Si металлический молибден:



Кремнийтермическое восстановление применяется главным образом в процессе получения ферромolibдена.

Восстановление оксидов металлическим кальцием

Cr

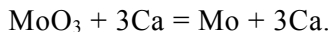
Металлотермическое восстановление окиси хрома металлическим кальцием.

При восстановлении смеси окиси хрома Cr_2O_3 с расплавленными CaCl_2 и BaCl_2 металлическим кальцием в атмосфере

аргона получают ковкий металлический хром, который можно обрабатывать при нагревании.

Mo

В бомбу из нержавеющей стали загружают смесь трехокси молибдена с равным количеством чистого металлического кальция, сублимированного в вакууме, и небольшим количеством элементарного йода, играющего роль катализатора. Применяется электрообогрев; реакция идет в вакууме или в среде аргона по уравнению:

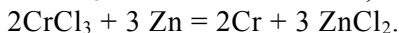
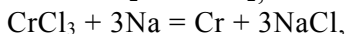
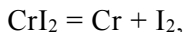
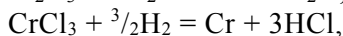
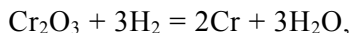


Получается порошкообразный металл. После восстановления избыток металлического кальция удаляют при обычной температуре последовательной обработкой абсолютным спиртом, водой и разбавленной HCl.

Восстановление соединений металлов водородом

Cr

Металлический хром можно также получить восстановлением Cr_2O_3 чистым водородом при 1500 °C, восстановлением безводного трихлорида хрома водородом при 1100–1200 °C, щелочными или щелочноземельными металлами в атмосфере водорода, цинком, магнием и т. д., а также восстановлением хроматов парами калия:



Mo

Восстановление MoO_3 в токе сухого водорода (первоначально в форме порошка) идет в две стадии:

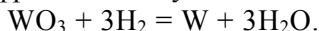
$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (в течение 20–30 мин.) при $t = 600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$,

$\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ (в течение 15–20 мин.) при $t = 950\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Также осуществляют восстановление трифторида молибдена MoF_3 водородом при нагревании.

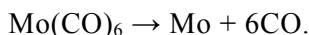
W

Нагревание оксида вольфрама ($750\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$) с углем или в токе водорода. При этом вследствие очень высокой температуры плавления вольфрама его получают в виде порошка:

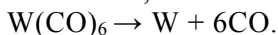


Разложение карбониллов

Mo, W



При взаимодействии металлического молибдена с окисью углерода при $200\text{ }^\circ\text{C}$ получаются бесцветные ромбические кристаллы $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с плотностью $1,96\text{ г/см}^3$:



Физические свойства

Таблица 7.3

Некоторые физические константы и характеристики

| <i>Характеристика</i> | <i>Cr</i> | <i>Mo</i> | <i>W</i> |
|---|-----------|-----------|----------|
| Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | 2680 | 4630 | 5680 |
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | 1875 | 2620 | 3395 |
| Плотность, г/см^3 | 7,19 | 10,22 | 19,35 |

В компактном состоянии металлический хром серого, как сталь, цвета. При нагревании в вакууме амальгамы хрома до температуры выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ получают тонко измельченный металлический хром, который обладает пирофорными свойствами. Коллоидный раствор хрома образуется в электрической дуге между двумя хромовыми электродами, помещенными в изобутиловый спирт.

Плотность металлического хрома $7,2\text{ г/см}^3$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}=1855\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=2642\text{ }^\circ\text{C}$, твердость 5 по шкале Мооса. Хром парамагнитен и в компактном состоянии ковкий, тягуч, вязок, поддается обработке давлением. При загрязнении (углеродом,

водородом и т. п.) хром становится твердым, хрупким, ломким. Обработка давлением при этом невозможна.

Молибден – светло-серый тяжелый металл (см. плотность). Атомный радиус $1,40\text{\AA}$ (для координационного числа 12); ионные радиусы: Mo^{4+} $0,68\text{\AA}$, Mo^{6+} $0,62\text{\AA}$. В компактном состоянии чистый молибден обнаруживает отличные механические свойства: он пластичен, ковек, тягуч, вязок и хорошо поддается прокатке, протяжке, штамповке и др.

Механические свойства молибдена в большой степени зависят от предшествующей обработки. Молибден более пластичен, чем вольфрам. В отличие от вольфрама, рекристаллизующий отжиг молибдена не приводит к его хрупкости.

Загрязнение углеродом, водородом, серой, азотом ухудшает механические свойства молибдена: он становится твердым, хрупким, ломким и не может легко перерабатываться в изделия.

Вольфрам – светло-серый металл, самый тугоплавкий металл из всех элементов (исключение – углерод). Вольфрам отличается низким давлением пара при высоких температурах, а также малым коэффициентом термического расширения. Ценное свойство вольфрама – высокая электронная эмиссия при накаливании металла. Другое важное свойство – большая мощность энергии, излучаемой поверхностью металла при высоких температурах. Вольфрам парамагнитен. Вольфрамовый порошок матово-серый.

На механические свойства вольфрама сильное влияние оказывает способ предшествующей обработки.

Химические свойства

Таблица 7.4

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Cr | Mo | W |
|---|--------|-------|---|
| $E^0 (\text{Э}^{3+}\text{p-p/Э}), \text{В}$ | -0,744 | -0,20 | – |

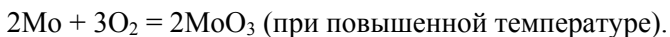
По химическим свойствам вольфрам близок к молибдену (проявляется f-сжатие). С другими элементами подгруппы сходство ограничено соединениями высшей валентности.

В обычных условиях металлический хром устойчив на воздухе, в воде и по отношению ко многим химическим реагентам.

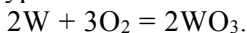
При 1800–2000 °С металлический хром горит в кислороде (в то время как порошок пирофорного хрома загорается при нагревании на воздухе выше 300 °С) и превращается в окись хрома Cr_2O_3 .

При обычных условиях металлический молибден устойчив в сухом и влажном воздухе. Температура окисления в сухом воздухе или кислороде определяется степенью измельчения металла. Порошкообразный металлический молибден устойчив на воздухе и в кислороде при комнатной температуре, но при 500 °С очень быстро окисляется с образованием MoO_3 . В комнатном состоянии металлический молибден сохраняет блеск до 200 °С, темнеет при 300 °С и медленно окисляется при 500 °С, превращаясь в MoO_3 . При температуре выше 795 °С окисление происходит очень быстро и в момент образования MoO_3 сублимируется. Ниже 300 °С оксидная пленка, образующаяся на поверхности металлического молибдена, состоит из MoO_3 , в интервале 300–700 °С пленка состоит из MoO_3 и MoO_2 , при окислении молибдена выше 700 °С образуется только летучий MoO_3 .

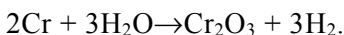
При горении молибдена в кислороде также образуется MoO_3 :



В обычных условиях металлический вольфрам химически весьма стоек. Компактный металл не изменяется на воздухе при комнатной температуре. С кислородом начинает взаимодействовать при температуре выше 400 °С:

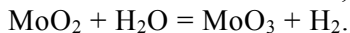
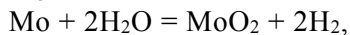


При высокой температуре раскаленный хром реагирует с парами воды:



В обычных условиях вода медленно окисляет тонкий порошок молибдена в молибденовую синь.

При нагревании молибдена (700–800 °С) в парах воды сначала образуется MoO_2 , который при дальнейшем нагревании превращается в MoO_3 :

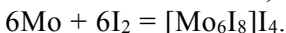
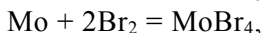
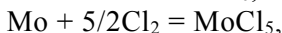
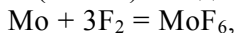


В обычных условиях компактный металл противостоит действию воды, но при температуре красного каления он легко окисляется водяным паром.

Действием газообразного фтора на сильно нагретый металлический хром получают CrF_4 и CrF_5 . Галогеноводороды HF , HCl , HI при высокой температуре или их водные растворы при обычной температуре, взаимодействуя с металлическим хромом, дают соответствующие дигалогениды.

При нагревании до 600–800 °С металлический хром с хлором, бромом образует CrCl_3 , CrBr_3 . При действии паров йода на нагретый до 700–850 °С хром в вакууме получают CrI_2 , а при высокой температуре в атмосфере азота образуется CrI_3 .

Металлический молибден взаимодействует с фтором (60 °С), хлором (300 °С), бромом (600 °С) и йодом (выше 800 °С):

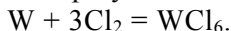


Если фтор разбавлен азотом, реакция фторирования молибдена идет примерно при 350 °С. При действии хлора на молибден (300 °С) на воздухе (или в присутствии кислорода) либо во влажной атмосфере получают оксихлориды молибдена MoOCl_2 , MoOCl_3 . Если хлор, реагирующий при нагревании с молибденом, разбавлен азотом или двуокисью углерода, пентахлорид молибдена восстанавливается избытком молибдена до трихлорида молибдена MoCl_3 , который диспропорционирует на MoCl_4 и $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$:



Тетрабромид молибдена MoBr_4 обычно загрязнен MoBr_3 и $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$. Нагреванием металлического молибдена с BF_3 получают MoF_6 , а с COCl_2 при 630 °С образуется $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.

Фтор реагирует с металлом при комнатной температуре. Сухой хлор при 250–300° образует гексахлорид WCl_6 :

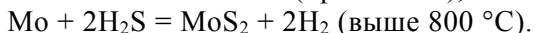


В присутствии кислорода или влаги получают оксихлориды. С бромом в отсутствии влаги вольфрам образует при температуре красного каления пентабромид WBr_5 ; с йодом – диiodид WI_2 . Вольфрам способен давать сплавы и интерметаллические соединения со многими металлами.

В интервале температур 400–1200 °C водород растворяется в молибдене в небольших количествах. Водород не действует на вольфрам даже при очень высоких температурах. Происходит внедрение, т. е. образуется не гидрид, а раствор внедрения.

При нагревании до 600–800 °C металлический хром взаимодействует с серой с образованием Cr_2S_3 . Реакция металлического хрома с сероводородом при 1200 °C дает CrS .

В результате нагревания молибдена с серой, селеном или теллуrom в закрытой трубке могут образоваться сульфиды MoS_2 , Mo_2S_3 , Mo_2S_5 , MoS_3 , селенид $MoSe$ и теллурид $MoTe_2$. При 1200 °C взаимодействие сероводорода с молибденом дает MoS_2 :



По отношению к химическим реагентам хром ведет себя то как активный металл, подобно железу, цинку и другим, то как пассивный металл, соответственно, с низкой химической активностью, подобно золоту, платине и т. д. Для активного хрома нормальный потенциал системы Cr/Cr^{2+} равен – 0,86 В, а для системы Cr/Cr^{3+} он составляет – 0,74 В. Хром растворяется при обычной температуре в разбавленных кислотах с выделением водорода и разбавленных солей. На воздухе образуются соли хрома (III), а в отсутствие воздуха (соответственно в атмосфере водорода) образуются соли хрома (II).

Для пассивного хрома нормальный потенциал системы Cr/Cr^{2+} равен + 1,19 В; он не поддается действию разбавленных кислот даже при кипячении.

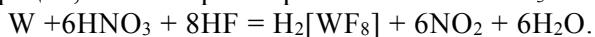
Пассивность хрома объясняется образованием тонкой сплошной защитной пленки окиси на поверхности металла. Яв-

ление пассивации можно приостановить с помощью вибрации, ультразвука и очисткой поверхности металла.

На холоду металлический молибден устойчив к разбавленным кислотам (HCl, HF, HNO₃). Он растворяется в HNO₃ при концентрации ниже 10 н., в концентрированных горячих H₂SO₄, HCl, царской водке, смесях фтористоводородной и азотной или серной и азотной кислот.

Хорошим растворителем молибдена служит смесь из 5 объемов HNO₃, 3 объемов H₂SO₄ и 2 объемов воды (вольфрам в этой смеси не растворяется). При анодном растворении или обработке HNO₃ (концентрация выше 10 н.) металлический молибден пассивируется.

Вольфрам на холоду практически не подвергается действию соляной, серной, азотной и плавиковой кислот любой концентрации, но легко растворяется в смеси HNO₃ и HF:

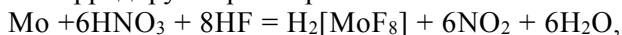


При высокой температуре хром реагирует с расплавленными щелочами, нитратами и хлоратами щелочных металлов.

На холоду металлический молибден также устойчив к водным растворам щелочей.

Растворяется в окислительно-щелочных расплавах, образованных NaOH, KNO₃, KClO₃ и др., или перекисях щелочных металлов Na₂O₂, K₂O₂. При растворении молибдена в окислительно-щелочных расплавах образуются молибдаты.

В холодных растворах щелочей молибден устойчив, но несколько корродирует при нагревании:



Вольфрам не растворяется в щелочах и аммиаке. К расплавленным щелочам устойчив в отсутствии окислителей, но при доступе воздуха или в присутствии NaNO₃, NaNO₂, KClO₃, PbO₂ и других происходит интенсивное окисление металла с образованием вольфраматов:



При обработке вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов восстановителями получают «вольфрамовые бронзы» – кристаллические вещества с металлическими свойствами.

ми. Например, натрийвольфрамовые бронзы представляют собой твердые растворы внедрения натрия в кристаллическую решетку WO_3 и имеют состав, отвечающий формуле Na_xWO_3 .

Известно очень много сплавов хрома с Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Mo, W, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Ge, Ti, Zr, Hf, B, Al, Be, Mg, Zn, Cu, Hg. Примеры интерметаллических соединений хрома: CrFe , Cr_2Co_2 , CrCo , Cr_3Pd_2 , CrMn_3 , CrS , Cr_2S_3 , CrSe , Cr_2Se_3 , CrTe , Cr_2Te_3 , Cr_2N , CrN , Cr_3P , Cr_2P , CrP , CrP_2 , CrAs , CrSb , CrSb_2 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Cr_3Si , Cr_2Si , CrSi , CrSi_2 , Cr_3Ge , Cr_3Ge_2 , CrGe , Cr_2Ti , Cr_2Zr , Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , Cr_3B_2 , CrAl_3 , CrAl_7 , Be_2Cr , CrHg_3 , CrHg .

Известно множество сплавов молибдена с Be, Al, Ge, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, B, C, Si, P, As, Te и др. Помимо большого числа твердых растворов, которые молибден образует с рядом элементов, известны и многие интерметаллические соединения молибдена, например: Be_2Mo , AlMo_3 , FeMo , CoMo , NiMo , ZrMo , Mo_3Ir , Mo_3Os , Mo_2B , MoB , MoC , MoSi_2 , Mo_3Ge_2 , MoN , MoP , MoAs , MoS_2 , MoTe_3 .

Применение

Авиационное, ракетное, ядерное строительство

Мо

В последние годы в связи с освоением производства крупных заготовок молибден стали применять (в чистом виде или с легирующими добавками других металлов) в тех случаях, где необходимо сохранение прочности при высоких температурах, например, для изготовления лопаток турбин и других деталей реактивных двигателей. Молибден применяют также как конструкционный материал в энергетических ядерных реакторах, так как он имеет сравнительно малое сечение захвата тепловых нейтронов.

Химическая промышленность

Мо

Молибденовая проволока и лента используются в качестве нагревателей для высокотемпературных печей.

В технике используются некоторые химические соединения молибдена. Так, MoS_2 применяют как смазочный материал для трущихся частей механизмов.

W

Вольфрам используется в твердых жаропрочных сплавах, в производстве кислотоупорных и специальных сплавов, в химической промышленности.

Электротехника

Mo

Металлический молибден – важнейший конструкционный материал в производстве электроосветительных ламп и электровакуумных приборов (радиолампы, генераторные лампы, рентгеновские трубки и др.), где из молибденовой проволоки, ленты и прутков изготовляют различные детали: аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели нити накала в электролампах.

Металлический молибден и его сплавы с железом, никелем, марганцем используются при изготовлении электронных трубок.

В электронной и электропромышленности применяют сплавы из молибдена (20–90 %) и вольфрама (80–10 %).

Сплав из молибдена (30–60 %) и серебра (70–40 %) и некоторые сплавы из меди и молибдена используются при изготовлении контактных выключателей. Сплавы из молибдена и тантала применяются вместо платины.

Из молибдена делают электроды к печам для плавки стекла. Молибденовые стержни служат электродами для сварки с атомарным водородом.

Нити накаливания обычных электрических ламп делают из вольфрама, более тугоплавкого, чем все прочие металлы, и дающего наибольшую светоотдачу. Но если впаять вольфрамовую нить в стеклянный стерженек в центре лампочки, то он вскоре треснет из-за теплового расширения нити.

W

Вольфрам находит применение в качестве легирующей добавки в электротехнике.

Чистый вольфрам начали применять в промышленности с начала XX в. после открытия способа получения компактного

ковкого металла. Первой областью применения чистого вольфрама явилось использование его в качестве нитей накаливания для электроламп. Вследствие высокой температуры плавления в низкой упругости пара при высоких температурах вольфрам является незаменимым материалом для этой цели. Вольфрам применяется также для изготовления нагревателей в электрических печах, электродов для атомно-водородной сварки, различных деталей высоковакуумных усилителей, катодов генераторных ламп, эмиссионных и газоразрядных трубок, выпрямителей высокого напряжения, антикатодов рентгеновских трубок, контактов электроаппаратуры и др.

Кожевенная промышленность

Cr

При дублении кож используют основной сульфат хрома (III), получаемый восстановлением водного раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ двуокисью серы (SO_2) или сахарным углем в присутствии H_2SO_4 .

Металлургия

Mo

Примерно 90 % всего количества молибдена применяется в черной металлургии в производстве легированных сталей, коррозионно- и термостойких сталей, инструментальных сталей и в качестве добавок при литье изделий из сталей и чугуна. Добавка 0,1–2 % молибдена в хромовые или хромоникелевые стали способствует увеличению механической прочности при высоких температурах, коррозионной стойкости, упругости, твердости, термостойкости, способности к закаливанию и др. Молибденсодержащие стали используются для изготовления инструментов, в авто- и авиапромышленности, для изготовления валов турбин, броневых плит, стволов огнестрельного оружия и др. Стеллиты – инструментальные стали с содержанием 5–15 % Mo. Стали с карбидом Mo являются твердыми сплавами и служат для изготовления резцов быстрорежущих инструментов, а также вальцов. При сочетании карбида Mo с карбидом титана получают сверхтвердые сплавы.

В настоящее время 75–80 % производимого молибдена используется в производстве *легированных сталей*. Также молибден применяют при производстве *специальных сталей* для

оружейных стволов, танковой брони, валов и т.д. Уже при небольшой добавке молибдена сталь приобретает прочность и вязкость. Наряду с хромом, никелем, кобальтом и ванадием молибден используют для получения *быстрорежущих сталей*. Во всех этих случаях молибден обычно используют в форме ферромолибдена, т. е. сплава железа с высоким содержанием молибдена, который легче плавится и труднее окисляется, чем чистый молибден. Его применяют также для производства *магнитных сталей* и кислотостойких сплавов. Остальное количество применяется в форме чистого металла, сплавов с цветными и редкими металлами, а также и виде химических соединений.

Первую молибденовую проволоку получили лишь в 1907 г., применив «обходный манёвр». Порошкообразный молибден смешивали с клейким органическим веществом, например с сахаром. Полученную массу продавливали через отверстия матрицы. Получалась клейкая нить. Поместив эту нить в атмосферу водорода (чтобы при разогреве молибден не окислился), пропускали через нить электрический ток. Нить, естественно, разогревалась, органика выгорала, а металл проплавлялся, осаждаясь на проволоке. А ещё через три года Джеймс Куллидж взял патент на получение тугоплавких металлов методом металлокерамики, или порошковой металлургии. Металлический порошок смешивают с раствором глицерина в спирте. Из этой массы прессуют штабики, которые потом спекают. В случае молибдена этот процесс длится 2 часа при 1100–1200 °С. Затем через полученные брикеты пропускают постоянный ток низкого напряжения. Они разогреваются и свариваются – получается компактная монолитная масса молибдена высокой чистоты. Этот способ производства тугоплавких материалов получил широчайшее распространение. Им широко пользуются и в наши дни.

W

Для производства качественных сталей сейчас потребляется около 85 % от всего количества добываемого вольфрама. Долгое время более 60 % вольфрама использовалось в металлургии для изготовления инструментальных, нержавеющих легированных и специальных сталей. Присадка вольфрама к стали

1–20 % придает ей прочность, твердость, тугоплавкость, самозакаливаемость, кислотоупорность, повышает предел упругости и сопротивление растяжению. В настоящее время 55 % вольфрама в виде карбида идет на изготовление твердых сплавов, используемых для буровых коронок фильер для волочения проволоки, штампов, пружин, деталей пневматических инструментов, клапанов двигателей. Твердые сплавы, состоящие из вольфрама (3–15 %), хрома (25–35 %) и кобальта (45–65 %) с примесью 0,5–2,7 % углерода, применяются для покрытия сильно изнашивающихся деталей. Сплавы вольфрама с медью и серебром являются хорошими контактными материалами и применяются в рабочих частях рубильников, выключателей и др. Сплав вольфрама (85–95 %) с никелем и медью, обладающий высокой плотностью, используется в радиотерапии для устройства защитных экранов от гамма лучей.

Защита веществ от коррозии, изготовление сплавов

Все металлы используются для изготовления сплавов (см. раздел «Важнейшие соединения»).

Лакокрасочная промышленность

Cr

Для окрашивания шерсти в качестве протравы применяют хроматы и бихроматы натрия, калия и аммония, оксиацетат, сульфиацетаты, нитроацетаты, нитросульфиацетаты, фториды, оксихлориды, нитрат, формиат, лактат и тартрат хрома (III) и калия.

Молибденовые красители, характеризующиеся высокой стабильностью, интенсивным блеском и превосходной кроющей способностью, служат для изготовления различных красок, пластических материалов, для окраски мехов, кож, волос и др.

W

Соединения вольфрама применяются в качестве красителей, для придания тканям огнестойкости и водостойчивости.

Производство веществ

Cr

Тонкодисперстный порошок металлического хрома служит катализатором реакции восстановления CO_2 водородом до CO и H_2O , а также реакции получения CS из паров серы и метана и в других реакциях, особенно в области органической химии.

В многочисленных органических реакциях используют хроматы, хромовую кислоту и Cr_2O_3 в качестве катализаторов.

В технике используют и вредное в принципе свойство молибдена окисляться при повышенной температуре. Молибденом пользуются для очистки благородных газов от примеси кислорода. Для этого аргон или неон пропускают над нагретой до 600–900 °С молибденовой поверхностью, и она жадно впитывает кислород.

Искусство

Cr

В живописи используют минеральные пигменты следующих составов: PbCrO_4 – хромовый желтый, Cr_2O_3 – хромовый зеленый, PbCrO_4 , PbO – хромовый оранжевый, ZnCrO_4 с $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – цинковый зеленый, ZnCrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – цинковый и хромовый желтый.

Ювелирное дело

Mo

Тугоплавкий, ковкий, не тускнеющий, обладающий приятным цветом молибден получил признание у ювелиров. Им иногда заменяют драгоценную платину.

Биологическая роль

Mo

Молибден в организме растений, животных и человека постоянно присутствует как микроэлемент, участвующий преимущественно в азотном обмене. Молибден необходим для активности ряда окислительно-восстановительных ферментов (флавопротеидов), катализирующих восстановление нитратов и азотфиксацию у растений (много молибдена в клубеньках бобовых), а также реакции пуринового обмена у животных. В растениях молибден стимулирует биосинтез нуклеиновых кислот и белков, повышает содержание хлорофилла и витаминов. При недостатке молибдена бобовые, овёс, томаты, салат и другие растения заболевают особым видом пятнистости, не плодоносят и погибают. Поэтому растворимые молибдаты в небольших дозах вводят в состав микроудобрений. В качестве молибденовых удобрений

применяют молибденовокислый аммоний (в виде раствора для предпосевной обработки семян и опрыскивания растений), а также молибденизированный суперфосфат. Молибден вводят в кислые и железистые почвы. Животные обычно не испытывают недостатка в молибдене. Избыток же молибдена в корме жвачных животных приводит к хроническим молибденовым токсикозам, сопровождающимся поносом, истощением, нарушением обмена меди и фосфора. Токсическое действие молибдена снимается введением соединений меди. Избыток молибдена в организме человека может вызвать нарушение обмена веществ, задержку роста костей, подагру и т. п. В целом токсичность соединений молибдена относительно невысока.

С физиологической точки зрения органические соединения молибдена играют роль катализаторов во многих реакциях живых клеток. Молибден в микроколичествах способствует фиксации атмосферного азота в почве азотными бактериями, которые развиваются только в присутствии соединений молибдена. В процессе питания растений Мо играет очень важную роль. В присутствии его солей растения могут противостоять действию многих токсичных солей Mn, Zn, Ni, Co, Cu и др. Кормовые растения с большим содержанием Мо токсичны для животных. Внесение в почву ничтожно малых количеств (порядка сотых долей грамма на гектар) молибдата аммония, который считается молибденовым удобрением, вызывает быстрый рост citrusовых, льна, люцерны, цветной капусты.

Для людей продолжительное вдыхание белого дыма MoO_3 опасно из-за его токсичности.

Роль молибдена в жизни (в биологическом аспекте) двоякая. Он считается необходимым микроэлементом. Его обнаружили в зелёной массе растений (около 1 мг на килограмм сухого вещества). Много молибдена оказалось в горохе и бобах. Нашли его и в различных животных организмах. Тем не менее выяснить, какова роль молибдена в обмене веществ и вообще в жизни, долгое время не удавалось.

Было установлено, что молибден входит в состав важного фермента ксантиноксидазы. Если в пище мало молибдена, то

фермент этот образуется в недостаточном количестве. И организм болезненно реагирует на его нехватку.

Если же молибдена в пище больше, чем нужно, то обмен веществ тоже нарушается. Ксантиноксидаза ускоряет азотистый обмен в организме, в частности пуриновый обмен. В результате распада пуринов образуется мочевая кислота. Если этой кислоты слишком много, то почки не успевают выводить её из организма; тогда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворённые в этой кислоте соли. Суставы начинают болеть; начинается подагра.

W

Физиологическая роль вольфрама практически не изучена. Повышенное содержание вольфрама в организме возможно у работников металлургических предприятий, связанных с производством легированных сталей, термоустойчивых, тугоплавких материалов, у лиц, контактирующих с карбидом вольфрама. Хроническое поступление вольфрамовой пыли может приводить к развитию клинического синдрома «болезнь тяжелых металлов» или пневмокониоза. Наиболее частые симптомы этого синдрома – кашель, нарушения дыхания, атипическая астма, изменения в легких, проявление которых уменьшается после смены места работы или длительности отдыха (прекращение контакта с металлом).

Содержание вольфрама в организме – 7–10 %. Вольфрам – биологический конкурент молибдена. Попадая в организм человека и замещая молибден в соответствующих ферментах, он ингибирует их активность. Избыток вольфрама в организме приводит к нарушению функций печени, изменению белкового состава крови, накоплению холестерина, общих липидов сыворотки крови.

Важнейшие соединения

Оксиды молибдена существуют в виде определенных фаз, состав которых изменяется в некоторой узкой области. Наиболее устойчивы MoO_3 (α -фаза) и MoO_2 (δ -фаза). Окислы промежуточного состава Mo_4O_{11} (γ -фаза), Mo_8O_{23} (β -фаза) и Mo_9O_{26}

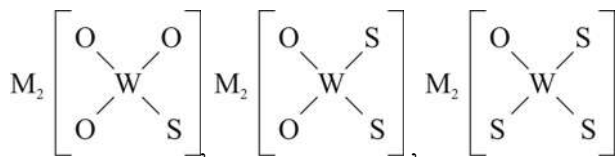
(β'-фаза), $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (χ-фаза) и $\text{MoO}_{2,80}$ (ν-фаза) термически неустойчивы и выше 700 °С разлагаются с образованием MoO_2 и MoO_3 .

Вольфрам образует несколько окислов. Из них важнейшие: WO_2 , W_4O_{11} (точнее $\text{WO}_{2,72}$), $\text{WO}_{2,9}$ и WO_3 . На основе этих окислов существуют фазы с определенными областями гомогенности, что создает условия некоторых возможных отклонений составов окислов от указанных выше формул. Наиболее устойчивы двуокись и трехокись вольфрама.

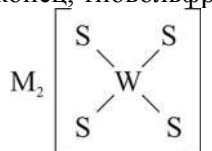
Существуют гидроокиси молибдена низших валентностей $\text{Mo}(\text{OH})_3$ и $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

Известны четыре соединения молибдена с серой, из которых: Mo_2S_3 , MoS_2 , Mo_2S_5 и MoS_3 . Молибден образует также ряд *оксисульфидов*, в которых сера частично замещается кислородом. MoS_2 встречается в природе в виде минерала молибденита, а также может быть синтезирован. Остальные сульфиды молибдена получают искусственно.

Если в раствор вольфраматов пропускать сероводород, то образуются – сначала при частичном, а затем при полном замещении атомов кислорода в вольфрамовой кислоте атомами серы – *оксотииовольфраматы*



и, наконец, тиовольфраматы



Из растворов последних при добавлении кислоты выделяется шоколадно-коричневый трисульфид вольфрама WS_3 .

Известны соединения вольфрама с серой: дисульфид и трисульфид.

Соединения Me (II)

Соединения Cr (II)

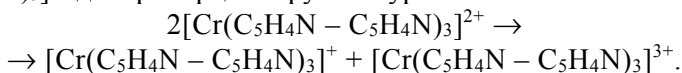
Большинство соединений двухвалентного хрома неустойчиво и обладает ярко выраженным восстановительным характером, очень легко окисляется на воздухе, превращаясь в соединения хрома (III).

Водные растворы солей хрома (II) получают без доступа воздуха растворением металлического хрома в разбавленных кислотах (HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄) в атмосфере водорода или электролитическим восстановлением водных растворов солей хрома (III).

Катион Cr²⁺ бесцветен; его безводные соли белого, а водные растворы солей синего цвета.

Соли двухвалентного хрома парамагнитны, разлагают воду с выделением водорода, восстанавливают соли олова, золота и платины до соответствующих металлов, восстанавливают соли двухвалентных ртути и меди до одновалентных соединений, восстанавливают индиго, метиленовый синий, ализарин с изменением цвета, превращают ацетилен в этилен.

Некоторые координационные соединения двухвалентного хрома, например [Cr(C₅H₄N – C₅H₄N)₃](ClO₄)₂, более устойчивы на воздухе, чем простые соли, и труднее окисляются. В сильно щелочных растворах и в отсутствие воздуха ион [Cr(C₅H₄N – C₅H₄N)₃]²⁺ диспропорционирует по уравнению



Оксиды Me (II)

CrO (закись хрома)

Получение:

1. Окисление амальгамы хрома (CrHg₃ или CrHg) кислотом воздуха или азотной кислотой.

2. При охлаждения расплава смеси NaF с 1 % Cr₂O₃ в атмосфере азота и водорода появляются гексагональные пластич-

ные кристаллы ярко-красного и коричнево-красного цвета – CrO, которые можно отделить в отсутствие кислорода.

Физические свойства.

CrO – пирофорный черный порошок, который на воздухе при температуре выше 1000 °С превращается в Cr₂O₃.

Химические свойства.

CrO обладает основными свойствами, растворяется в разбавленной HCl, образуя ди- и трихлориды хрома. Закись хрома плохо растворима в разбавленных H₂SO₄ и HNO₃ и восстанавливается до металлического хрома водородом при 1000 °С.

Гидроксиды Me (II)

Cr(OH)₂

Получение.

Обработка растворов солей хрома (II) щелочами (pH = 5) в отсутствие кислорода (желтый осадок).

При высушивании осадка Cr(OH)₂ над концентрированной H₂SO₄ в атмосфере водорода получают коричневый порошок Cr(OH)₂.

Химические свойства.

Обладает основными свойствами, плохо растворим в воде и в разбавленных кислотах, растворяется в концентрированных кислотах, является восстановителем, при прокаливании превращается в Cr₂O₃.

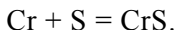
Соли бескислородных кислот

Сульфиды Me (II)

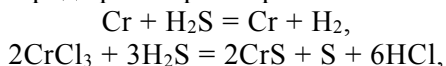
CrS (моносουλфид хрома)

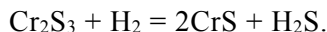
Получение:

1. Прямое взаимодействие элементов при 700 °С:



2. Действие сероводорода или водорода на металлический хром или трихлорид хрома при нагревании:





3. Обработка двойного сульфида хрома и алюминия Al_2CrS_4 азотной кислотой.

CrS – парамагнитные черные кристаллы с плотностью $4,85 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1550^\circ\text{C}$, разлагаются при 1350°C , легко окисляются в теплом воздухе и превращаются в CrCl_3 под действием хлора.

Соли кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (II)

CrSO_4

Получение:

1. В атмосфере CO_2 восстановлением водных растворов сульфата хрома (III) при использовании свинцового или платинового катода.

2. Действие разбавленной H_2SO_4 на металлический хром или ацетат хрома (II).

Водный раствор сульфата хрома (II) обладает восстановительными свойствами, быстро поглощает кислород из воздуха, окисляется и восстанавливает соли висмута (III) или олова (IV).

Сульфат $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый порошок, который под действием влаги превращается в $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Пентагидрат сульфата $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – синего цвета, по структуре аналогичен сульфату меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Аммиачный раствор сульфата хрома (II) поглощает ацетилен.

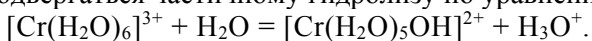
Сульфат хрома (II) с сульфатами щелочных металлов или некоторых двухвалентных металлов образует двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$, и $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$, n может иметь различные значения.

Соединения Me (III)

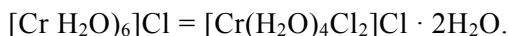
Соединения Cr (III)

Водные растворы солей Cr^{3+} , полученные растворением металлического хрома в разбавленных кислотах или восстановлением бихроматов различными восстановителями в кислой среде, окрашены в фиолетовый или зеленый цвет.

В водных растворах катион Cr^{3+} встречается только в виде гидратированного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, благодаря склонности трехвалентного хрома к образованию трехвалентных соединений. Фиолетовый цвет водных растворов хлорида, сульфата и нитрата хрома (III) обусловлен катионом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который может подвергаться частичному гидролизу по уравнению:



При нагревании твердых фиолетовых солей хрома (III) высвобождается вода и образуются соли, окрашенные в зеленый цвет:



Соединения хрома очень разнообразны по цвету: желтые, оранжевые, красные, коричневые, зеленые, синие, фиолетовые и черные.

Соли хрома (III) парамагнитны, очень устойчивы в сухом воздухе и проявляют более сильную тенденцию к гидролизу, чем соли хрома (II). Благодаря этой тенденции при обработке некоторыми химическими реагентами образуются не соответствующие соединения, а гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Соединения хрома (III) в кислой среде могут быть восстановлены электрохимически либо цинком до соединений хрома (II), в щелочных же растворах могут быть окислены H_2O_2 , PbO_2 , хлорной или бромной водой, а также путем обработки расплавленными KNO_3 , KClO_3 , Na_2O_2 до соединений, в которых хром электроположителен и шестивалентен.

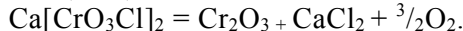
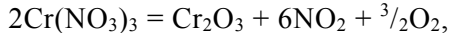
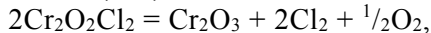
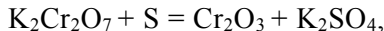
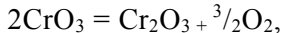
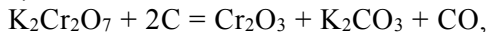
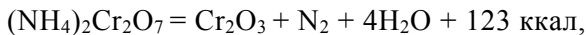
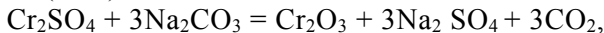
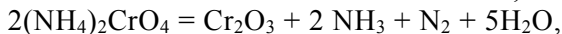
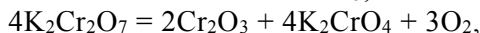
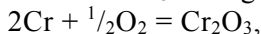
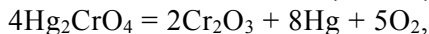
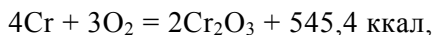
Соединения хрома токсичны для человека и животных, но благоприятствуют росту растений.

Оксиды Me (III)

Cr_2O_3

Получение:

1. Прямое взаимодействие элементов при повышенной температуре.
2. Нагревание закиси хрома на воздухе.
3. Прокаливание хромата или бихромата аммония, трехокси хрома, гидроокси или нитрата хрома (III), хромата ртути (I), бихромата ртути, смеси сульфата хрома (III) с безводным Na_2CO_3 .
4. Прокаливание смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с древесным углем или серой.
5. Термическое разложение хлорида хромила или хлорхромата кальция:



Физические свойства.

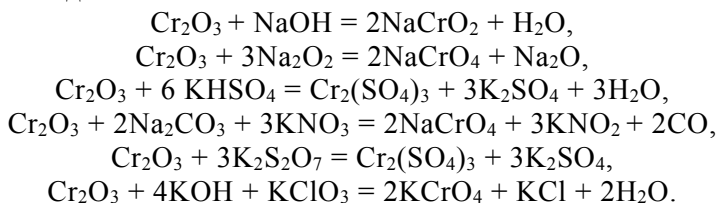
Cr_2O_3 – зеленые гексагональные микрокристаллы с плотностью $5,22 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 2437^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кип}} = 3027^\circ\text{C}$. Их твердость соизмерима с твердостью корунда.

Химические свойства.

Cr_2O_3 – амфотерное соединение.

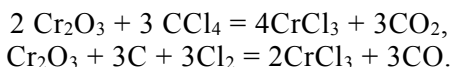
При сплавлении Cr_2O_3 с NaOH , KOH , KHSO_4 , Na_2O_2 , окислительно-щелочной смесью Na_2CO_3 с KNO_3 или KOH с

KClO₃ получают соединения хрома (III) или (VI), растворимые в воде:



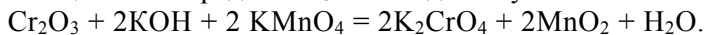
При сплавлении Cr₂O₃ с многочисленными оксидами двухвалентных металлов образуются окрашенные соединения со структурой шпинелей Me^{II}[Cr₂O₄].

Оксид хрома (III) превращается в безводный трихлорид хрома при сильном нагревании с CCl₄ или SCl₂ и при пропускании тока хлора над нагретой до белого колена смесью Cr₂O₃ с углем:



При нагревании окиси хрома (III) в атмосфере H₂S и CS₂ образуется сульфид Cr₂S₃.

В щелочной среде Cr₂O₃ взаимодействует с KMnO₄:



Помимо кристаллической модификации окиси хрома (III) известна и аморфная модификация в виде порошка, растворяющегося в кислотах и щелочах с образованием солей.

Применение.

Cr₂O₃ применяют в качестве зеленого пигмента в живописи и для окрашивания фарфора и стекла. Кристаллический порошок Cr₂O₃ используется в качестве абразива для полировки металлов. Оксид Cr₂O₃, образующая твердые растворы с Fe₂O₃, служит для получения искусственных рубинов.

Оксид хрома (III) служит катализатором процессов окисления аммиака на воздухе, синтеза аммиака из элементов, получения альдегидов окислением углеводородов и спиртов, образования SO₃ из SO₂ и кислорода, разложения окиси углерода, гидрогенизации и дегидрогенизации многих металлов.

Гидроксиды Me (III)

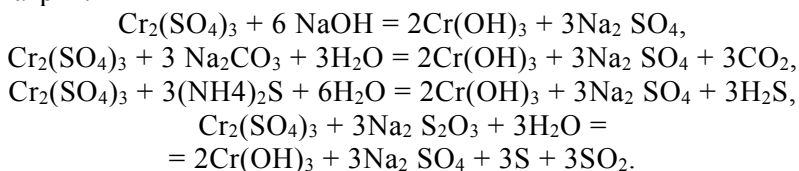
Получение.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гидраты окиси хрома (III))

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (тригидрат окиси хрома (III))

1. Обработка растворов солей хрома (III) раствором NaOH , KOH , NH_4OH в интервале pH 4,8–8,5, образуется студнеобразный зеленый осадок.

2. Гидролитическое осаждение солей хрома (III) карбонатами щелочных металлов, сульфидом аммония и тиосульфатом натрия:



$\text{Mo}(\text{OH})_3$ осаждается из растворов 3-валентного молибдена при добавлении щелочи.

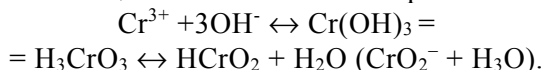
Физические свойства.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или CrOOH (моногидрат окиси хрома), – зеленые кристаллы, устойчивые на воздухе.

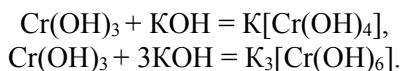
$\text{Mo}(\text{OH})_3$ – черный порошок, практически не растворим в воде.

Химические свойства.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами, плохо растворима в воде, легко переходит в коллоидное состояние и легко растворяется в щелочах и кислотах с образованием солей:

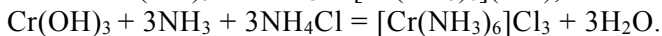
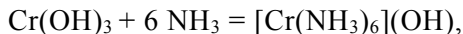


При растворении гидроокиси хрома в щелочах (pH ~ 11,8) образуются гидроксохромиты типа $\text{Me}^I[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, $\text{Me}_2^I[\text{Cr}(\text{OH})_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Cr}(\text{OH})_7]$, $\text{Me}_5^I[\text{Cr}(\text{OH})_8]$ по реакции:

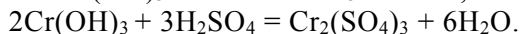
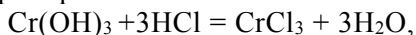


Гидроксохромиты менее устойчивы, чем гидроксоалюминаты, при кипячении их с водой выпадает гидроокись хрома.

Растворением гидроокиси хрома в жидком аммиаке получают гидроокись гексааминохрома, а в присутствии какой-нибудь соли аммония – соответствующую соль гексаммина хрома (III):



При растворении Cr(OH)_3 в кислотах образуются соли хрома (III), например:



В результате нагревания Cr(OH)_3 превращается в Cr_2O_3 .

Гидроокись хрома в щелочном растворе под действием окислителей (перекиси водорода, хлорной или бромной воды) превращается в хромат. Cr(OH)_3 способен поглощать газы (водород, азот и др.), красители и двухвалентные катионы, например, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} .

CrOOH реагирует с HCl , HNO_3 и щелочами.

Mo(OH)₃ практически не растворим в воде, трудно растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах.

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый металл (III)

Хромиты

Получение: в результате сплавления оксида хрома (III) с оксидами и карбонатами щелочных металлов или окислами многих других металлов образуются хромиты.

В зависимости от соотношения сплавляемых окислов состав хромитов может сильно варьироваться. В соответствии с общими формулами $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4$ можно назвать в качестве примеров следующие хромиты: $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ – коричневый, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ – синий, CuCr_2O_4 – черно-синий, BeCr_2O_4 – зелёный, MgCr_2O_4 – зелёный, CaCr_2O_4 – зелёный, ZnCr_2O_4 – зелёный, CdCr_2O_4 – зелёный, PbCr_2O_4 – зелёный, MnCr_2O_4 – зелёный, FeCr_2O_4 – черный или коричнево-черный, CoCr_2O_4 – зелёный, NiCr_2O_4 – серо-зелёный.

Применение.

На основе природного хромита изготавливают огнеупорные кирпичи, которые используются для внутренней обкладки металлургических печей, требующих футеровки материалом, имеющим основные свойства. В качестве огнеупорных химически стойких материалов используют как природный хромит, так и хромит в смеси MgO или Al_2O_3 .

Гидроксохромиты

Получение: в результате обработки растворов солей хрома (III) избытком щелочей ($\text{pH} \sim 11,8$) образуются гидроксохромиты щелочных металлов общих формул $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, $\text{Me}^{\text{I}_2}[\text{Cr}(\text{OH})_5]$, $\text{Me}^{\text{I}_3}[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Me}^{\text{I}_4}[\text{Cr}(\text{OH})_7]$, $\text{Me}^{\text{I}_5}[\text{Cr}(\text{OH})_8]$, которые с растворами солей щелочно-земельных металлов образуют соответствующие нерастворимые гидроксохромиты.

В качестве примеров гидроксохромитов можно назвать $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_7] \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$.

Соли бескислородных кислот

Сульфиды Me (III)

Mo_2S_3 (полуторный сульфид)

Получение:

1. Быстрое нагревание MoS_2 до $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$ в отсутствие воздуха.

2. Из сернокислого раствора 3-валентного молибдена при длительном насыщении его H_2S .

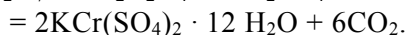
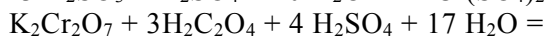
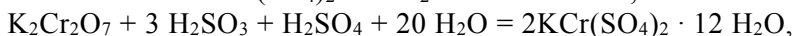
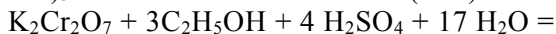
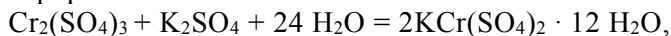
Mo_2S_3 игольчатые кристаллы серо-стального цвета. Не растворяется в воде, HCl и H_2SO_4 , концентрированная HNO_3 окисляет Mo_2S_3 до MoO_3 и H_2SO_4 . Существование этого сульфиды однако сомнительно.

Применение: практически применяют MoS_3 (редко). Он используется в аналитической химии и в производстве молибдена – для извлечения последнего из бедных растворов и отделения его от вольфрама.

Квасцы

KCr(SO₄)₂ · 12H₂O (хромокалиевые квасцы)

Получение: при выпаривании водного раствора, полученного либо смешением двух растворов – сульфита калия и сульфата хрома (III) в стехиометрически необходимых количествах, либо восстановлением с помощью C₂H₅OH, H₂SO₄, H₂C₂O₄ · 2H₂O раствора K₂Cr₂O₇, подкисленного достаточно концентрированной H₂SO₄:



Квасцы KCr(SO₄)₂ · 12 H₂O – фиолетовые октаэдрические кристаллы с плотностью 1,83 г/см³; при 78 °С переходят в зеленую модификацию (t_{пл} = 89 °С), обезвоживаются при 300 °С, растворимы в воде (нагревание не выше 350 °С), плохо растворимы в спирте.

При нагревании до 50–70 °С фиолетовый водный раствор хромокалиевых квасцов становится зеленым.

Применение: при дублении кож и в качестве протравы в текстильном производстве.

Соединения Me (IV)

Оксиды Me (IV)

Получение

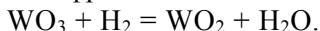
MoO₂

1. Восстановление водородом MoO₃ при 450–470 °С.
2. Прокаливание в инертной атмосфере выше 400 °С стехиометрической смеси порошкообразного Mo с MoO₃.

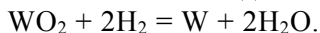
WO₂

1. Восстановление трехокси вольфрама водородом при 600–650 °С.

2. Нагревание выше 400 °С смеси порошкообразного металла с триоксидами вольфрама:



Продолжительное не слишком слабое нагревание в токе водорода приводит к восстановлению до свободного металла:



Физические свойства.

MoO₂ (область гомогенности от MoO_{2,80} до MoO₂) – темно-коричневые моноклинные кристаллы с лиловым оттенком; плотность 0,47 г/см³. Теплота образования $\Delta H_{298}^0 \approx -140,8$ ккал/моль. Двухокись молибдена – проводник электрического тока.

WO₂ – порошок (или кристаллы) лимонно-желтого цвета, который при нагревании становится оранжевым, плотность 12,11 г/см³; $t_{\text{пл}} = 1270$ °С, $t_{\text{кип}} = 1700$ °С, теплота образования $\Delta H_{298}^0 \approx -130,5$ ккал/моль. Образует порошок коричневого цвета. При сильном прокаливании, а также при сплавлении с бурой он становится отчетливо кристаллическим. Очень блестящие винно-желтые кристаллы имеют удельный вес 7,23 и принадлежат к ромбической системе.

Химические свойства.

MoO₂ выше 1000 °С частично сублимирует без разложения, однако большая часть ее диспропорционирует на газообразную MoO₃ и твердый молибден. Не растворяется в воде, водных растворах щелочей, HCl, H₂SO₄. Азотная кислота окисляет MoO₂ до MoO₃. Выше 700 °С MoO₂ восстанавливается водородом и углеродом до металла.

WO₂ в воде и водных растворах щелочей и кислот, не являющихся окислителями, не растворяется. Азотной кислотой и при прокаливании на воздухе окисляется до триоксида вольфрама.

Применение.

MoO₂ – катализатор в ряде производств.

Соединения Me (V–VI)

Mo₄O₁₁

Получение:

1. Окисление MoO₂.
2. Восстановление MoO₃ водородом, содержащим пары H₂O.

Электродлитическое восстановление в водном растворе трехокси вольфрама.

Физические свойства.

Mo₄O₁₁ (промежуточный окисел, область гомогенности от MoO_{2,75}, что соответствует Mo₄O₁₁, до MoO_{2,70}) – кристаллы сине-фиолетового цвета, обладает полупроводниковыми свойствами.

Химические свойства.

Mo₄O₁₁ практически не растворим в воде, мало растворим в серной или соляной кислотах, а также в разбавленных растворах щелочей. Азотная кислота окисляет Mo₄O₁₁ до MoO₃.

Соединения Me (VI)

Соединения Cr (VI)

Известны многочисленные соединения электроположительного хрома, например трехокись CrO₃, хроматы Me^I₂CrO, бихроматы Me^{II}CrO₄, трихроматы Me^I₂Cr₃O₁₀, тетрахроматы Me^I₂Cr₄O₁₃, преоксохроматы Me^I₂Cr₂O₁₂, гелогенохроматы Me^I[CrO₃X], а также фтористый, хромистый и бромистый хромил.

Соединения шестивалентного хрома получают окислением металлического хрома или соединений двух- и трехвалентного хрома. Они окрашены в желтый, оранжевый, красный или коричневый цвета и обладают окислительными свойствами.

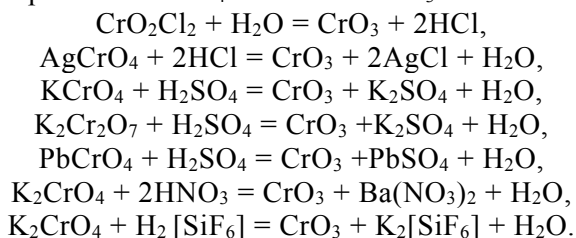
Наиболее устойчивы соединения хрома (VI) – хроматы и бихроматы, а самые неустойчивые – пероксохроматы и галогениды хромила.

Оксиды Me (VI)

Получение.

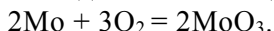
CrO₃

1. Действие воды на хлористый хромил CrO₂Cl₂.
2. Обработка сильно концентрированных растворов хромата или бихроматов калия или натрия избытком концентрированной серной кислоты.
3. Действие соляной кислоты на хромат серебра.
4. Обработка хроматов PbCrO₄, BaCrO₄, SrCrO₄ серной кислотой.
5. Действие H₂ [SiF₆] на K₂CrO₄.
6. Обработка BaCrO₄ избытком HNO₃:



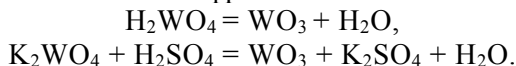
Для очистки CrO₃ перекристаллизовывают из водного раствора и сушат при 70 °C на пористой пластинке.

MoO₃ получают при прокаливании на воздухе молибдена, сульфидов и других соединений молибдена:

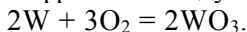


WO₃

1. Прокаливание вольфрамовой кислоты или ее солей:



2. Нагревание вольфрама на воздухе выше 400 °C:

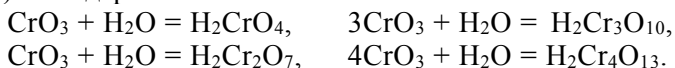


В качестве промежуточных продуктов восстановления водородом трехокси вольфрама до двуокиси образуются окислы W₁₀O₂₉ и W₄O₁₁.

Физические свойства.

CrO₃ (трехокись хрома, хромовый ангидрид). При растворении в воде образуется сильно кислые токсичные растворы

желтого, оранжевого или красного цвета, обладающими окислительными свойствами. Очень разбавленные водные растворы CrO_3 желтого цвета. Они содержат двухосновную хромовую кислоту H_2CrO_4 , устойчивую в нейтральной среде и являющуюся окислителем по отношению к SO_2 , H_2S , SnCl_2 , FeSO_4 , HI и др. Чем концентрированнее водный раствор CrO_3 , тем более конденсированные кислоты ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_5\text{O}_{16}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$) он содержит:



MoO_3 – мягкий белый порошок с зеленоватым оттенком, при нагревании желтеет. Она слабо парамагнитна, в твердом состоянии является диэлектриком, в расплавленном – хорошо проводит электрический ток. Растворимость MoO_3 в воде, по данным разных ученых, колеблется от 0,4 до 2 г/л при комнатной температуре.

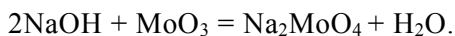
WO_3 – порошок лимонно- или оранжево-желтого цвета, плотность 7,16 г/см³.

Химические свойства.

CrO_3 окисляет йод, серу, селен, фосфор, мышьяк, углерод, окись углерода, спирты, кислоты и водные растворы сульфита железа (II) и хлорида олова (II).

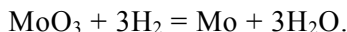
Известны продукты CrO_3 с пиридином, пиколином, хинолином, например, CrO_2 ; $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и т. д.

MoO_3 растворяется в водных растворах щелочей и аммиака с образованием молибдатов, а также в растворах минеральных кислот, причем поведение MoO_3 при растворении аналогично молибденовой кислоте:



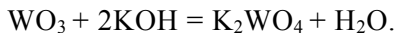
молибдат натрия

MoO_3 восстанавливается водородом и углеродом до металла при 700–1000 °С:

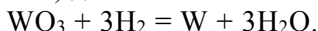


Трехокись молибдена можно считать ангидридом *молибденовой кислоты* H_2MoO_4 лишь с большими оговорками, при простой обработке водой трехокиси кислота не получается.

WO₃ практически не растворяется в воде и кислотах (за исключением плавиковой), кислотная природа WO₃ (как и MoO₃) проявляется при растворении в щелочах, образуя вольфраматы:



Восстанавливается водородом (при 700–1000 °С) или углеродом (выше 1000 °С) до металла:



Применение.

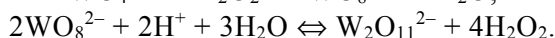
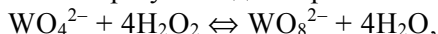
Трехокись хрома катализирует автоокисление углеводов и насыщенных алифатических эфиров, восстанавливает чувствительность фотопластинок, обладает прижигающим действием, что позволяет использовать ее в медицине.

MoO₃ – основной полупродукт для получения металлического молибдена и большинства его соединений, является катализатором в ряде производств.

WO₃ применяется как исходный материал при получении металлического вольфрама и его карбида, для окрашивания керамических и стеклянных изделий в желтый цвет, как катализатор при гидрогенизации и крекинге углеводов.

Перекисные соединения

Поведение вольфрама (VI) в присутствии перекиси водорода H₂O₂ очень сложно; в зависимости от кислотности раствора в нем могут присутствовать ионы: W₂O₁₁²⁻, HWO₆⁻, WO₆²⁻, WO₈⁻, HWO₈⁻, WO_n²⁻ (n = 5÷7). При добавлении перекиси к растворам вольфрамата образуются два пероксвольфрамата:



Получающиеся соединения взаимодействуют с винной, L-миндальной, гликолевой кислотами и с азосоединениями, что используется в аналитической химии для фотометрического определения вольфрама.

Кислоты, содержащие в кислотном остатке Me (VI)

Кислоты Me (VI)

H₂Cr₂O₇ (двухромовая кислота). Водный раствор окрашен в оранжевый цвет.

Трехокись молибдена образует простые кислоты молибдена – моногидрат H₂MoO₄, дигидрат H₂MoO₄ · H₂O и аквополикислоты – xH₂O · yMoO₃ · zH₂O (где y > x).

В щелочных растворах молибденовой кислоты существует анион MoO₄²⁻ при любых концентрациях молибдена. В сильно разбавленных растворах (концентрация Mo < 0,0003 моль/л) при всех значениях pH существует также анион MoO₄²⁻. В более концентрированных растворах при pH от 6,0 до 0,9 образуются анионы аквополикислот Mo₃O₁₁⁴⁻, HMo₃O₁₁³⁻, H₃Mo₆O₂₁³⁻, H₇Mo₂₄O₇₈⁵⁻, H₉Mo₂₄O₇₈³⁻, в еще более кислых растворах молибден находится в виде катиона (возможно MoO₂²⁺).

При действии перекиси водорода на раствор молибденовой кислоты (или молибдатов) образуется ряд надмолибденовых кислот H₂MoO_x (x – от 5 до 8):



Образование солей надмолибденовой кислоты используется при колориметрическом определении молибдена.

Для молибденовой кислоты характерно образование гетерополикислот с кремневой, фосфорной, мышьяковой и рядом других кислот, например, H₇[P(Mo₂O₇)₆].

Трехокись вольфрама образует несколько кислот:

1) вольфрамовую кислоту (желтого цвета), или моногидрат, H₂WO₄, т. е. WO₃ · H₂O;

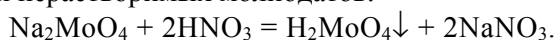
2) вольфрамовую кислоту (белого цвета), или дигидрат, WO₃ · 2H₂O (по некоторым данным, белая вольфрамовая кислота является гидратом с непрерывно изменяющимся содержанием H₂O при повышении температуры);

3) метавольфрамовую кислоту H₂O · 4WO₃ · xH₂O, координационная формула: H₁₀[H₂(W₂O₇)₆] · 24H₂O;

4) надвольфрамовую кислоту WO₃ · H₂O₂ · H₂O, или H₂WO₅ · H₂O.

Вольфрам обладает способностью образовывать комплексные *гетерополикислоты* (с фосфором, мышьяком, ванадием, кремнием, бором и другими элементами в качестве центрального атома). К ним относятся: кремневольфрамовая кислота $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (желтые кристаллы, растворимые в воде и эфире); фосфорновольфрамовая кислота $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]x \cdot \text{H}_2\text{O}$ (блестящие кристаллы, растворимые в воде).

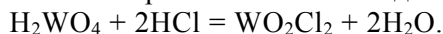
H_2MoO_4 (моногидрат) – вызывает большой интерес. Это белые игольчатые кристаллы. Растворимость молибденовой кислоты в воде при 25 °С около 2,6 г/л (по MoO_3). Моногидрат выделяется при длительном стоянии сильно подкисленного горячей HNO_3 раствора молибдата или при разложении горячими кислотами нерастворимых молибдатов:



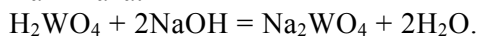
Применение.

Образование солей надмолибденовой кислоты используется при колориметрическом определении молибдена.

H_2WO_4 (вольфрамовая кислота) – желтый порошок, плотность 5,5 г/см³; очень плохо растворима в воде, почти не растворима в кислотах (за исключением плавиковой). Реагирует с сильными кислотами с образованием оксосоединений:



Легко растворяется в водных растворах углекислых и едких щелочей и аммиака:



Из растворов вольфраматов вольфрамовая кислота осаждается горячими минеральными кислотами. При подкислении раствора вольфрамата на холоду выделяется дигидрат $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде объемистого белого осадка, который при кипячении в кислой среде быстро переходит в моногидрат.

Применение.

Вольфрамовая кислота служит адсорбентом, протравой в текстильной промышленности и катализатором при производстве высокооктанового бензина.

$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат)

Получение: выделяется при длительном стоянии растворов молибдатов, подкисленных при комнатной температуре.

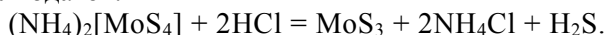
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – желтые кристаллы; растворимость в воде при 18 °С около 1,1 г/л (по MoO_3). При нагревании водной суспензии дигидрата до 60–70 °С последний переходит в моногидрат.

Сульфиды Me (VI)

MoS₃ (трисульфид)

Получение:

1. Добавление H_2S в подкисленный раствор молибдатов.
2. Добавление сернистых щелочей в подкисленный раствор молибдатов:



В щелочной или нейтральной среде при добавлении сульфид-иона к раствору молибдатов образуются сульфомолибдаты (например, Na_2MoS_4), растворимые в воде. При подкислении сульфомолибдаты разлагаются с образованием MoS_3 .

MoS_3 – темно-коричневый хлопьевидный порошок, неустойчивое соединение, при нагревании теряет серу, образуя MoS_2 . Осадки MoS_3 часто содержат некоторое количество O_2 , являясь, по существу, смесью MoS_3 и оксисульфидов молибдена (MoOS_2 , MoO_2S).

Применение.

Реакция осаждения MoS_3 используется в аналитической практике, а также в производстве молибдена для его извлечения из бедных растворов и отделения от вольфрама.

WS₃ (трисульфид)

Получение:

1. Действие соляной кислоты на растворы тиовольфраматов.
2. При длительном нагревании с последующим отщеплением серы без доступа воздуха получается свободный металл.

WS_3 – черный порошок, плохо растворяется в воде и хорошо в растворах гидроокисей, карбонатов и сульфидов щелочных металлов с образованием тиовольфраматов состава $\text{Me}_2\text{WO}_3\text{S}$, $\text{Me}_2\text{WO}_2\text{S}_2$, Me_2WOS_3 или Me_2WS_4 . Легко дает коллоидные растворы, например, уже при промывании водой. При нагревании на воздухе превращается в трехокись вольфрама.

**Соли, содержащие в кислотном остатке
кислоты рассматриваемый Me (VI)**

Me^I₂Cr₄O₄ или Me^{II}CrO₄ (хроматы или моnoxроматы)

Получение:

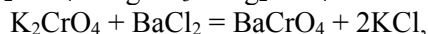
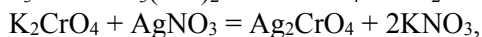
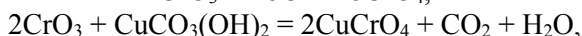
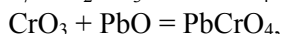
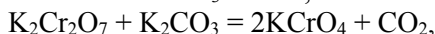
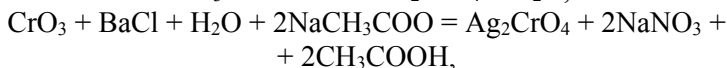
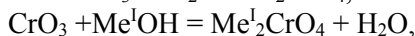
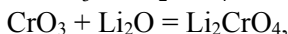
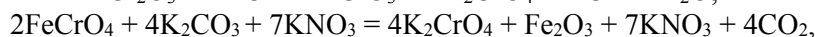
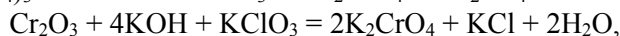
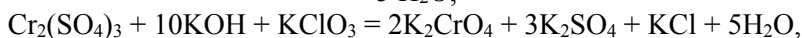
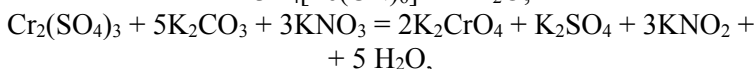
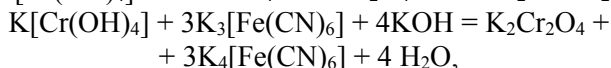
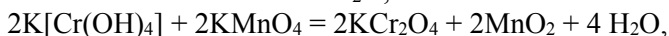
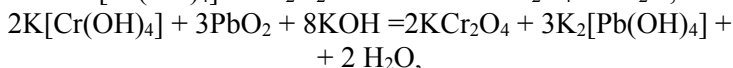
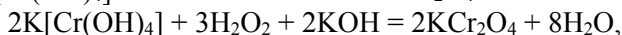
1. Окисление в щелочных растворах соединений хрома (III) с окислительно-щелочными смесями.

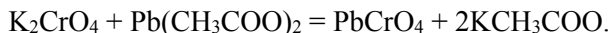
2. Обработка водных растворов хромового ангидрида окислами, солями или основаниями некоторых элементов.

3. Сплавление бихроматов с щелочными металлами.

4. Нагревание трехокси хрома с оксидами или карбонатами некоторых элементов.

5. Обработка растворов хроматов щелочных металлов растворами солей серебра, бария и свинца (получение плохо растворимых хроматов):





Хроматы – очень токсичные, слабо парамагнитные, желтые кристаллические вещества, обладающими окислительными свойствами, устойчивые в нейтральной и щелочной средах.

При подкислении водных растворов хроматов образуются бихроматы, а в случае концентрированных растворов – три-, тетра- или полихроматы.

Между хромат- (CrO_4^{2-}) и бихромат-анионами ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) существует равновесие, которое может быть сдвинуто в ту или иную сторону с помощью кислот, оснований или растворов некоторых солей, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 и др.

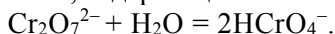
Хроматы щелочных металлов аммония и магния растворимы в воде в отличие от хроматов щелочноземельных и некоторых тяжелых металлов.

При сильном нагревании хроматы тяжелых металлов разлагаются с образованием Cr_2O_3 .

Хроматы могут быть восстановлены галогеноводородными кислотами (HCl , HBr , HI), SO_2 , солями железа (II), спиртом и другими восстановителями.

Известны многочисленные двойные хроматы.

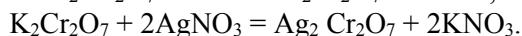
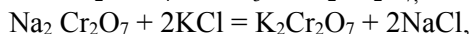
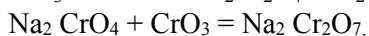
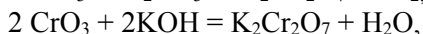
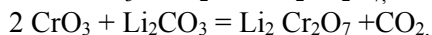
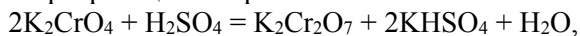
В очень разбавленных водных растворах бихроматов образуются гидрохроматы, содержащие анион HCrO_4^- :



Изополисоединения

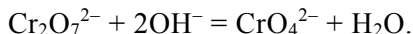
$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}_4\text{O}_2$ или $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бихроматы) можно получить подкислением растворов хроматов с CrO_3 или обработкой водных растворов бихроматов растворами солей многих элементов.

Примеры реакций бихроматов:



Бихроматы устойчивы в кислой и неустойчивы в щелочной средах, окрашены в оранжевый или красный цвет, как правило, более растворимы в воде, чем соответствующие хроматы, являются окислителями.

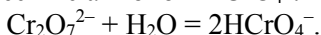
Превращение иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} в щелочной среде обратимо:



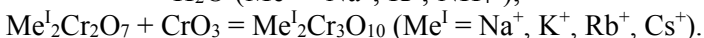
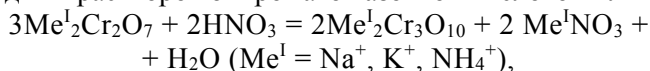
Водные растворы бихроматов токсичны, окрашены в оранжевый цвет, обладают кислой реакцией и являются окислителями по отношению к HCl , HBr , HI , H_2S , H_2SO_3 , FeSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при $\text{pH} = 1$ или 2.

При подкислении растворов бихроматов до pH менее 6 или при растворении CrO_3 в воде получают *двухромовую кислоту* $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, водный раствор которой окрашен в оранжевый цвет.

В очень разбавленных водных растворах бихромат-анион находится в равновесии с анионом HCrO_4^- :



$\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (трихроматы) образуются при концентрировании растворов, полученных обработкой водных растворов бихроматов азотной кислотой или CrO_3 :



При обработке водных растворов трихроматов растворами солей некоторых двухвалентных металлов получают трихроматы типа $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (плохо растворимы в воде).

Трихроматы окрашены в коричнево-красный или коричневый цвет, слабо парамагнитны, разлагаются водой на соответствующий бихромат CrO_3 .

Mo

Молибден образует молибдаты, соли не выделенных в свободном состоянии слабых молибденовых кислот, $x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MoO}_3$ (парамолибдат аммония $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$; CaMoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ встречаются в природе). Молибдаты металлов I и III групп содержат тетраэдрические группировки $[\text{MoO}_4]$.

При подкислении водных растворов нормальных молибдатов образуются ионы MoO_3OH , затем ионы полимолибдатов: гепта- (пара-) $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{6-}$, тетра- (мета-) $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, окта- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ и др. Безводные полимолибдаты синтезируют спеканием MoO_3 с оксидами металлов.

Существуют двойные молибдаты, в состав которых входят сразу два катиона, например, $\text{M}^{+1}\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{M}^{+1}_5\text{M}^{+3}(\text{MoO}_4)_4$. Оксидные соединения, содержащие молибден в низших степенях окисления, – молибденовые бронзы, например, красная $\text{K}_{0,26}\text{MoO}_3$ и синяя $\text{K}_{0,28}\text{MoO}_3$. Эти соединения обладают металлической проводимостью и полупроводниковыми свойствами.

W

Трехокись вольфрама может соединяться с окислами основного характера в различных соотношениях (вольфраматы).

Различают:

- моновольфраматы, или нормальные вольфраматы, – соли вольфрамовой кислоты H_2WO_4 ;
- изополивольфраматы – соли не выделенных в свободном состоянии изополикислот вольфрама;
- акваполивольфраматы – соли акваполикислот вольфрама;
- гетерополивольфраматы – соли гетерополикислот вольфрама.

Моновольфраматы

Na_2WO_4 (вольфрамат натрия)

Получение.

Na_2WO_4 – нормальный вольфрамат, в обычных условиях существует в виде кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ниже $+6^\circ\text{C}$ – в виде $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; плотность $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $3,5 \text{ г/см}^3$, безводной соли $4,18 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}}$ безводной соли = 698°C . Растворимость моновольфрамата натрия в воде (в процентах Na_2WO_4): $36,5 (0^\circ\text{C})$, $42,2 (20^\circ\text{C})$ и $49,2 (100^\circ\text{C})$.

Применение.

Является основным исходным продуктом получения соединений вольфрама и чистого металла. Используется при изготовлении утяжеленных, огне- и водоустойчивых тканей, в производстве шелка, кожи и пигментов. Технический вольфра-

мат натрия – полуфабрикат при получении вольфрамового ангидрида, используемого в производстве твердых сплавов.

CaWO_4 (вольфрамат кальция) встречается в природе в виде минерала шеелита. Он кристаллизуется в тетрагональной системе (желтые пирамиды удельного веса 6,0).

Другие моновольфраматы (исключая соли щелочных металлов и магния) слабо растворимы в воде.

Применение. Как вольфрамат натрия технический вольфрамат кальция (искусственный шеелит) служит полуфабрикатом при получении вольфрамового ангидрида, используемого в производстве твердых сплавов. Вольфрамат кальция применяют в производстве ферровольфрама, входит в состав усиливающих и фосфоресцирующих экранов для рентгенографии.

BaWO_4

Применение: входит в состав усиливающих и фосфоресцирующих экранов для рентгенографии.

MgWO_4

Применение: используется в качестве фосфора, испускающего синий свет.

Изополивольфраматы

Получение: сплавление моновольфраматов с различными количествами трехокси. Известны дивольфраматы, например $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, тривольфраматы, например $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, и тетравольфраматы, например $\text{Cs}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$.

Акваполивольфраматы

Получение: нейтрализация до определенных значений pH водных растворов щелочных моновольфраматов.

Среди акваполивольфраматов наиболее изучены мета- и паравольфраматы.

Метавольфраматы

Получение:

Метавольфраматы образуются при подкислении растворов щелочных моновольфраматов до pH 3,5–4,5.

По данным различных исследователей, они имеют различный состав; его часто выражают формулой $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или с помощью координационной формулы $\text{Me}_6\text{H}_4[\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где Me – одновалентный металл. Все метавольфраматы растворимы в воде.

Паравольфраматы

Получение: нейтрализация растворов щелочных моновольфраматов до нейтральной или слабощелочной реакции.

Они имеют состав $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который часто выражают формулой $\text{Me}_5\text{H}_5[\text{H}_2(\text{WO}_4)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ (паравольфрамат аммония)

Получение:

1. Нейтрализация до $\text{pH} = 7,3$ в форме игольчатых кристаллов (моноклинических призм) $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

2. Упаривание раствора в форме пластинчатых кристаллов $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании паравольфрамат аммония разлагается с образованием трехокси вольфрама, что служит одним из способов получения последнего.

Применение: является важным промежуточным продуктом в технологии производства чистого вольфрама и его соединений.

Гетерополивольфраматы – это сложные комплексные соединения.

$\text{Na}_2\text{H}_5[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (фосфорновольфрамат натрия) – одно из важнейших соединений этого типа, хорошо растворяется в воде (47,39 % в расчете на безводную соль при 20 °C).

Комплексные соединения

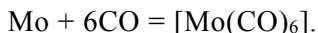
Cr (II)

Известно небольшое число координационных соединений хрома (II). Известны перхлорат трис (дипиридил) хрома (II) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}]_3(\text{ClO}_4)_2$ темно-фиолетового цвета, хромцианид калия $\text{K}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синего цвета, комплексные акво-соли, карбонаты и оксалаты.

В отличие от соединений, в которых присутствует катион Cr^{2+} , координационные соединения с катионами $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значительно более устойчивы.

Mo

Карбонильные комплексы образуются при непосредственном взаимодействии элементов (при температуре 200–300 °C):



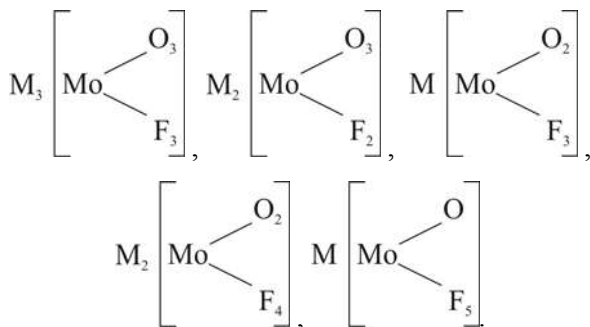
Они легко разлагаются с образованием свободного элемента. Это их свойство широко применяют для получения металлов.

Ацидосоли – это соединения молибдена с кислотами. Но при этом образуются не простые соединения (если не считать галогенидов, сульфидов и т. д.), а многочисленные комплексные соединения.

Ацидосоли *шестивалентного* молибдена получают растворением трехокиси молибдена в кислотах и добавлением соответствующей соли щелочного металла, а также растворением молибдатов в кислотах.

Если серную кислоту насытить при нагревании трехокисью молибдена, а затем дать такому раствору остыть, то из него кристаллизуется *диоксосульфат молибдена* MoO_2SO_4 – бесцветные, расплывающиеся, блестящие шестигранные призмы. Растворением этого соединения в растворах щелочных сульфатов и добавлением избытка серной кислоты к растворам молибдатов щелочных металлов Вайнланд получил *оксосульфатомолибдаты (VI)* типа $\text{M}_2[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)]$ и $\text{M}_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)_3]$.

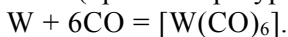
Более просты по составу *оксофторомолибдаты (VI)*, которые получают растворением молибдатов в плавиковой кислоте или сплавлением трехокиси молибдена с щелочными фторидами. Известны следующие типы этих соединений:



К оксогалогеновым солям относятся и простейшие ацидосоли *пятивалентного* молибдена. Хлоро-соли общей формулы $M_2[MoOCl_5]$ получают при добавлении щелочных хлоридов к растворам молибденпентахлорида, а также из восстановленных йодистым водородом растворов трехокси молибдена или молибдатов в соляной кислоте. Они окрашены в яркий зеленый цвет, хорошо кристаллизуются и устойчивы в сухом воздухе. Бромосоли аналогичного состава бывают темно-красные и оливково-зеленые. Известны также бромосоли типа $M[MoOBr_4]$. Они имеют такой же цвет.

W

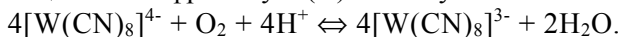
Карбонильные комплексы образуются при непосредственном взаимодействии (при температуре 200–300 °C):



Молекула карбонила вольфрама, как и молибдена, диамагнитна, имеет форму октаэдра с металлом в центре. Это бесцветные ромбические кристаллы, устойчивые до 180–200 °C. Возгоняются в вакууме, чрезвычайно токсичны. Считается, что заряд элемента в данном соединении равен нулю. При получении комплекса реализуется два вида связи: одна по донорно-акцепторному механизму (донор CO, акцептор – d-элемент), другая – π -дативное взаимодействие (происходит за счет размещения неподеленных пар элемента на π^* разрыхляющих орбиталях CO).

Они легко разлагаются с образованием свободного металла. Это их свойство широко применяют для получения металлов.

Цианидные комплексы вольфрама (IV) имеют наибольшее значение. Изучена тетрагидрооктациановольфрамовая (IV) кислота $H_4[W(CN)_8]$. Она окисляется кислородом воздуха в тригидрооктациановольфрамовую (V) кислоту:



Ярко-синие соединения (сини)

Молибденовая синь – соединение ярко-синего цвета, образующееся при действии восстановителей (SO_2 , H_2S , Zn и др.) на

растворы молибденовой кислоты или кислые растворы молибдатов (при pH от 2 до 6). По другим источникам, под названием «молибденовая синь» объединяются различные вещества, в которых молибден находится в степени окисления, промежуточной между 5 и 6. Молибденовой сини приписывают формулы: $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (вода конституционная).

Молибденовая синь находится и в растворе в коллоидном состоянии и легко адсорбируется поверхностно-активными веществами, окрашивая их в ярко-синий цвет. Из раствора может быть выделена сильным подкислением HCl . Практически не растворима в 3,5–4 % HCl , растворах щелочей и аммиака.

Применение.

На реакции образования молибденовой сини основано применение ряда соединений для окраски тканей. Эта реакция используется и в аналитической практике.

Вольфрамовая синь

Получение:

1. Слабое восстановление трехокси вольфрама или вольфрамовой кислоты в водном растворе.
2. Взаимодействие трехокси вольфрама или вольфрамовой кислоты с водой.

Это соединения переменного состава. В их состав могут входить в зависимости от способа получения различные соединения, которые называются общим именем «вольфрамовая синь».

Кроме синего цвета, для этих соединений общим является то, что все они содержат вольфрам в средней степени окисления, которая меньше +6, но больше +5.

Следовательно, во многих отношениях вольфрамовая синь соответствует молибденовой сини. Под водой трехокись вольфрама синеет уже при действии солнечного света. Образование вольфрамовой сини при добавлении цинка или хлорида олова (II) к подкисленному соляной кислотой раствору вольфрамата является очень чувствительной реакцией на вольфраматы.

Осадок, выпадающий из раствора вольфрамата при действии водорода в момент образования ($\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$), устойчив на воздухе. Напротив, осадок, получающийся при

действии SnCl_2 и HCl на воздухе постепенно бледнеет, превращаясь в желтую вольфрамовую кислоту. Уже такое различное поведение указывает на то, что это две различные формы вольфрамовой сини. Также как и молибденовая синь, вольфрамовая синь часто получается не в кристаллической, а в рентгено-аморфной форме. Вольфрамовая синь, как и ее молибденовый аналог, склонна к образованию коллоидных растворов.

Сплавы

Cr

Металлический хром используют для получения многих сплавов. Наиболее важны феррохромы, хромистые чугуны и стали, содержащие примерно 12 % хрома; это нержавеющие, кислотоупорные, термостойкие, твердые материалы. Из твердых хромистых сталей изготавливают инструменты для скоростной резки металлов. Для нагревательных элементов, используемых для термоэлементов применяют сплавы, состоящие из 80 % Ni и 20 % Cr или 60 % Ni, 24 % Fe и 16 % Cr.

Нагревательные элементы для электрических печей изготавливают также из сплавов железо – хром – алюминий. Сплавы медь – хром используют при изготовлении троллейбусных кабелей и телекоммуникаций. Из сплавов платина – хром изготавливают сетки, которые служат катализаторами при получении азотной кислоты окислением аммиака.

Mo

Важную роль молибден играет в ряде жаропрочных и кислотоустойчивых сплавов, в которых он сочетается главным образом с никелем, кобальтом и хромом.

Сплавы молибдена – это сплавы на основе (с преобладанием) молибдена. Наибольшее практическое значение имеют сплавы молибдена с W, Re, Zr, Ti, V, Ce и La, а также углеродом. Температура перехода молибдена из вязкого в хрупкое состояние зависит от содержания в нем примесей внедрения.

Из молибденсодержащих коррозионностойких сплавов изготавливают газовые трубы, трубы для теплообменников для получения вискозного шелка, установки для очистки нефти,

корпуса насосов для химической промышленности, зеркала для корабельных сигнальных фонарей, тигли, капсулы, диафрагмы и электроды, используемые при электролизе расплавов.

W

Наибольшее практическое значение имеют сплавы вольфрама с железом, молибденом, медью, серебром, никелем и кобальтом; перспективными являются сплавы вольфрама с рением. Важное значение имеют сплавы на основе карбида вольфрама – твердые сплавы.

8. Общая характеристика металлов седьмой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Mn, Tc, Re – элементы VII В-группы периодической системы элементов (подгруппа марганца), полные электронные аналоги.

Таблица 8.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | ^{25}Mn | ^{43}Tc | ^{75}Re |
|---|---|---|---|
| Атомная масса | 59,9380 | [99] | 186,2 |
| Валентные электроны | $3d^5 4s^2$ | $4d^5 5s^2$ | $5d^4 6s^2$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,130 | 0,136 | 0,137 |
| Радиус иона Э^{7+} , нм | 0,046 | 0,056 | 0,056 |
| Энергия ионизации, эВ: $\text{M} \rightarrow \text{M}^{1+} + e$ $\text{M}^{+} \rightarrow \text{M}^{2+} + e$ $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^{3+} + e$ $\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{4+} + e$ $\text{M}^{4+} \rightarrow \text{M}^{5+} + e$ $\text{M}^{5+} \rightarrow \text{M}^{6+} + e$ $\text{M}^{6+} \rightarrow \text{M}^{7+} + e$ | 7,40 15,64 33,7 53,4 76,0 100,7 119,2 | 7,28 15,26 29,3 43,5 59,2 76,2 94,1 | 7,87 13,20 26,0 37,7 50,6 64,5 79,0 |
| $\sum_{i=1}^7 I_i, B$ | 406 | 325 | 279 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,5 | 1,9 | 1,9 |
| Степень окисления* | -1, 0, (+2), +3, (+4), +5, +6, (+7) | (+4), (+6), (+7) | -1, 0, +2, +3, +5, (+7) |

*В скобках – устойчивые степени окисления.

Общая электронная конфигурация элементов $(n-1)d^5ns^2$. Поэтому стабильная степень окисления +2 – характерно для

марганца (неравноценны по энергии 4s- и 3d-подуровни, у Tc и Re роль ns-электронов утрачивается, поскольку это различие между (n-1)d- и ns-оболочками значительно меньше). Сверху вниз в периоде устойчивость высшей степени окисления возрастает.

Стабилизация соединений в высоких степенях окисления при переходе от легких аналогов к тяжелым также наблюдается в 4–6-й группах, типична для переходных элементов. Эта зависимость может трактоваться как результат уменьшения в группе сверху вниз прочности связи валентных (n-1)d-электронов по мере роста радиуса атома, что затрудняет образование у марганца высоковалентного анионного состояния, характерного для его тяжелых аналогов Tc и Re. Последние более склонны передавать свои (n-1)d-электроны в совместное пользование с гетероатомом – партнером для образования ковалентной связи, что делает ковалентную связь Э-О в анионах $(\text{ЭO}_4)^-$ более стабильной для Tc и Re, нежели для марганца.

Для Tc и Re наиболее стабильной равновесной низковалянтной формой является именно металл (Э^0) . Этот факт хорошо согласуется со склонностью Tc и Re образовывать анионные формы $(\text{ЭO}_4)^0$, которые можно рассматривать как сочетание нейтрального атома Э^0 с четырьмя нейтральными атомами O^0 плюс один электрон, пришедший извне. По-видимому, ns- и (n-1)d-электроны в атомах Tc^0 и Re^0 энергетически мало различаются, что делает возможной стабилизацию их электронного состояния в системе ковалентных связей $(\text{ЭO}_4)^-$. Таким образом, марганец, предпочитающий катионное состояние Э^{2+} в своих гетероатомных соединениях и проявляющий свойства активного металла в гомоатомных соединениях (Э^0) , в большей мере является элементом-металлом, чем технеций и рений, существующие в кислородных соединениях и анионном состоянии и малоактивные в форме простого вещества. В таблице 8.2 представлены важнейшие типы химических соединений элементов группы (см. «Важнейшие соединения»).

В ряду Mn – Tc радиусы атомов и ионов увеличивается, а при переходе от Tc к Re значения атомных и ионных радиусов

практически одинаковые (лантаноидное сжатие). Поэтому у технеция и рения очень близки химические свойства.

Значение первой энергии ионизации уменьшается от марганца к технецию (увеличения атомного радиуса), а от технеция к рению возрастает (0,59 В, равны атомные радиусы). Это связано с проникновением 6s-электронов рения под экран заполненной 4f-оболочки. Наибольшей химической благородностью обладает рений (увеличение I_1). Марганец – самый активный металл.

Остальные энергии ионизации и их сумма убывают от марганца к рению.

Близкие значения энергий ионизаций, одинаковые величины электроотрицательностей и радиусов атомов у технеция и рения подтверждают большее сходство данных элементов.

ОЭО элементов показывает, что они являются малоактивными металлами.

Характер химических связей в соединениях

Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов достаточно высокая, что говорит о преобладании ковалентных связей их в соединениях, с высокой долей ионности.

Комплексообразование

Для марганца и его аналогов характерно комплексообразование.

Типичные координационные числа для марганца 4 и 6. У Тс и Ре 4, 6, 7, 8, может быть 9.

Для этих элементов с увеличением степени окисления наиболее характерным становится образование анионных комплексов, наименее катионных. При этом усиливается кислотный характер их бинарных соединений.

В процессе окислительно-восстановительных реакций в зависимости от среды образуются различные соединения:

- в кислой среде – катионные комплексы Mn^{2+} ,
- в щелочной среде – анионные комплексы Mn^{6+} ,
- в нейтральной (слабокислой и слабощелочной) среде – Mn^{4+} (чаще MnO_2).

Таблица 8.2

Степени окисления марганца и его структурные соединения

| Степень окисления элемента | Координационное число | Структурные единицы | Примеры |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|---|
| -1 | 6 | Октаэдр | $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ |
| 0 | 6 | Октаэдр | $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ |
| +2 | 6 | Тетраэдр Октаэдр | $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, MnO , MnF_2 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ |
| +3 | 6 | Октаэдр | Mn_2O_3 |
| +4 | 4 | Октаэдр | $[\text{MnCl}_6]^{2-}$, MnO_2 |
| +6 | 4 | Тетраэдр | $[\text{MnO}_4]^{2-}$ |
| +7 | 4 | Тетраэдр | $[\text{MnO}_4]^-$, Mn_2O_7 |

Сравнительная характеристика 7d-элементов с 7p-элементами:

1. Для элементов характерно лантаноидное сжатие (у технеция и рения равные значения радиусов атомов и близкие – ионов).
2. С увеличением порядкового номера элемента электронные оболочки атомов становятся прочнее (уменьшение значений энергий ионизаций (искл. I_1) и их суммарной величины).
3. Ослабление металлических свойств (самый активный металл – хром, менее активный – рений).
4. Увеличение устойчивости высшей степени окисления +7.

Нахождение в природе

Содержание в земной коре (масс. доли, %): Mn – $3,2 \cdot 10^{-2}$;
Tc – следы; Re – $8,5 \cdot 10^{-9}$.

Mn

В природе марганец редко встречается в свободном состоянии, но очень широко распространён в виде соединений (окислы, карбонаты, фосфаты, силикаты, сульфаты, сульфиды, вольфраматы, бораты) в различных минералах.

К наиболее важным минералам марганца относятся следующие.

Гаусманит содержит 72 % марганца и образует чёрные тетрагональные кристаллы с плотностью 4,7–4,9 г/см³ и твердостью 5 по шкале Мооса. В природе гаусманиту сопутствуют браунит, магнетит, гаусматит.

Браунит (Mn₂O₃) существует в виде чёрных тетрагональных кристаллов с плотностью 4,75–4,82 г/см³ и твёрдостью 6 по шкале Мооса. Окислением этого минерала получают псиломелан.

Пиролюзит (MnO₂) содержит 63,2 % Mn, встречается в виде чёрных тетрагональных кристаллов со структурой типа рутила: среди разновидностей двуокиси марганца, встречающихся в природе, можно назвать рамсделит (чёрные орторомбические кристаллы), псиломелан (коричнево-чёрные моноклинные кристаллы) и криптомелан (чёрные моноклинные кристаллы).

В пиролюзите в виде примесей содержатся Fe, Al, Ba, Sr, Ca, Cu, Ni, Co, Zn, Bi, In, K, Li и другие металлы.

Пиролюзит и его природные разновидности находятся в окисленных зонах залежей марганцевых руд.

Манганит (Mn₂O₃ · nH₂O или MnOOH) встречается в виде тёмно-серых (почти чёрных) моноклинных призматических кристаллов с плотностью 4,2–4,33 г/см³ и твёрдостью 3–4 по шкале Мооса.

Родохрозит (или марганцевый шпат) (MnCO₃) содержит 47,8 % марганца, часто загрязнён Fe, Mg, Ca, Zn, Co; встречается в виде розовых тригональных кристаллов с плотностью 3,6–3,7 г/см³ и твёрдостью 3,7–4,5 по шкале Мооса.

Большинство минералов марганца служат для получения ферромарганца и марганцевых чугунов и сталей.

Природный изотоп – ⁵⁵Mn (100%).

Re

Рений очень редок и к тому же рассеян.

Природный рений состоит из двух изотопов: стабильного ¹⁸⁵Re (37,4 %) и слаборадиоактивного ¹⁸⁷Re (62,6 %, T_{1/2} 5·10¹⁰ лет).

Рений встречается в природе в форме соединений, примесных к некоторым сульфидным рудам. В частности, его привлекают из пыли отходящих газов, образующихся при обжиге молибденита MoS₂.

Соединения рения в природе встречаются довольно редко, обычно они рассеяны в минералах ряда элементов.

Некоторые другие минералы: колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Ta}_2\text{O}_6$, халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , пирит FeS_2 , гадолинит $\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ и минералы платины.

Tc

Технеций в природе отсутствует, но по своим химическим характеристикам он ближе к рению, чем к марганцу.

Стабильных изотопов у технеция нет. Наибольший период полураспада $T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ лет присущ изотопу ${}^{98}_{43}\text{Tc}$. Все же в ничтожных количествах технеций присутствует в урановых рудах как продукт спонтанного деления ядер урана.

Получение

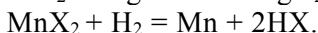
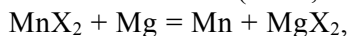
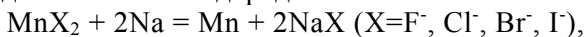
Mn

Получение чистого металлического марганца достаточно сложно, так как со многими восстановителями (Al, C, Mg и т. д.) марганец образует сплавы.

Способы получения:

1. Термическое разложение безводных галогенидов марганца (II) натрием, магнием или водородом.

В результате восстановления (при нагревании без доступа воздуха) безводных галогенидов марганца (II) (MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2) натрием, магнием и водородом получают кристаллы металлического марганца, а также соответствующий галогенид или галогеноводород:



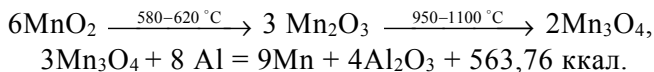
2. Электролиз водных растворов сульфата марганца (II) с сульфатом аммония.

3. Восстановление окислов марганца углём.

В результате восстановления окислов марганца MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO углём при высокой температуре в тигле из MgO или CaO получают металлический марганец, загрязненный углеродом.

4. Восстановление окислов марганца алюминием (алюмотермическое восстановление).

Для получения металлического марганца берут Mn_3O_4 , получаемый прокаливанием при 1000–1100 °С окислов MnO_2 , Mn_2O_3 :



Алюмотермический способ служит также для получения сплавов железо-марганец, хром-марганец, никель-марганец, ванадий-марганец и др.

Очистка марганца

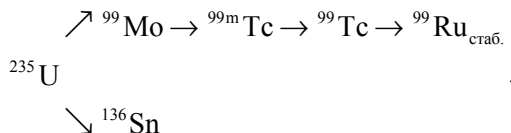
Для получения пластичного (ковкого и вязкого) металлического марганца сырой металл подвергают двойной перегонке в вакууме, затем переплавляют в атмосфере аргона и закалывают при высокой температуре. Перегонка в вакууме осуществляется в высокочастотной печи при 1–2 мм рт. ст.

Тс

В земле удалось обнаружить крайне незначительные количества технеция, образовавшегося в результате спонтанного деления урана. Сейчас технеций получают из осколков деления урана-235 в ядерных реакторах. Основным источником технеция служат отходы атомной промышленности.

Его можно получить либо при распаде урана ^{235}U , либо при бомбардировке молибдена ^{98}Mo подходящими частицами (дейтронами, протонами, нейтронами и α -частицами), а также при облучении рутения ^{96}Ru нейтронами, γ -частицами.

При делении урана образуются два осколка – тяжёлый и лёгкий (по массам). Эти осколки (изотопы) содержат избыток нейтронов (Z) и при β -распаде переходят в изотопы других элементов с большим числом Z , сохраняя массовые числа. Возникает много цепочек радиоактивных превращений:



Выход ^{99}Tc при делении ^{235}U составляет около 6 %.

Металлический технеций можно также получить электролизом и вытеснением из кислых растворов его соединений амальгамой цинка.

Re

Рений извлекают из бедных руд, содержащих сотые доли процента Re. Наибольший процент Re содержит молибденит MoS_2 , что можно объяснить тем, что Mo и Re в степенях окисления +4 имеют близкие размеры атомов и оба тяготеют к сере.

Способы получения:

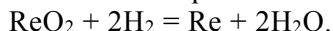
1. Восстановление метаперренатов щелочных металлов водородом при нагревании.

Метаперренат калия KReO_4 в серебряной лодочке помещают в трубку для сжигания и нагревают в токе водорода при $250\text{ }^\circ\text{C}$, и затем при $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ образуется ReO_2 , KOH и H_2O :



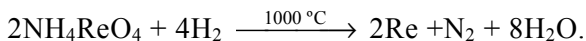
Гидроксид калия удаляется после промывания водой, 6н раствором HCl и затем спиртом.

Нагревают полученный оксид в токе водорода при $t = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ двуокись рения, помещённую в лодочку из SiO_2 , Al_2O_3 или ZrO_2 в трубку для сжигания, получают серовато-чёрный порошок металлического рения:



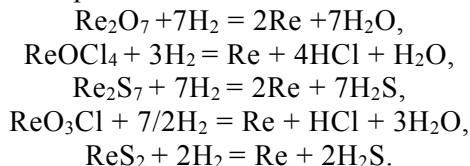
Если ReO_2 содержит KOH, то порошковый металлический рений имеет чёрный цвет и расплывается на воздухе, поскольку он загрязнён окислами низших степеней окисления и метаперренатом кислотой HReO_4 .

2. Восстановлением водородом перренатов (чаще всего перрената аммония) при нагревании получают чистый металлический рений:



Порошкообразный Re, полученный восстановлением в атмосфере H_2 , превращают в компактный металл, спекая порошкообразный Re под давлением H_2 при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, а затем протягивают или прессуют для формирования проволоки или слитков.

3. Восстановление при 1000 °С соединений Re_2O_7 , ReS_2 , Re_2S_7 , ReOCl_4 водородом:



4. Электролиз KReO_4 в серноокислом растворе.

При электролизе раствора, содержащего 3,3 г/л серной кислоты ($d = 1,8 \text{ г/см}^3$) и 11 г/л KReO_4 , с катодом из молибдена, вольфрама, платины, родия, хрома, никеля при плотности электрического тока 10–14 а/дм² на катоде осаждается блестящий слой металлического рения. Если в электролитическую ванну, которая содержит соли никеля, железа, кобальта, ввести метаперренаты, то происходит электролитическое осаждение сплавов Re-Ni , Re-Fe , Re-Co .

Для удаления примеси окислов рения электролитически полученный металлический рений нагревают при $t = 1000 \text{ °C}$ в токе водорода.

5. Термолиз летучего Re_3Cl_9 на вольфрамовой нити.

6. Разложение димера пентакарбонила рения.

Металлический рений получают разложением на нагретом катоде димера пентакарбонила рения, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. При этом $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ пропускают в потоке газа-носителя (He или CO_2) через ионизационную камеру, содержащую радий или уран.

Физические свойства

Таблица 8.3

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | <i>Mn</i> | <i>Tc</i> | <i>Re</i> |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Температура кипения, °С | 2080 | 4600 | 5600 |
| Температура плавления, °С | 1244 | 2200 | 3180 |
| Плотность, г/см ³ | 7,44 | 11,49 | 21,04 |
| Тип кристаллической решетки | | ГПУ | ГПУ |

Простые вещества, образованные элементами VII группы, представляют собой металлы серебристо-белого цвета.

Все металлы VII группы имеют высокие температуры плавления и кипения.

Цвет металлического марганца в компактном состоянии светло-серый, а в порошкообразном – серовато-чёрный.

Металлический марганец известен в четырёх аллотропных модификациях, которые различаются между собой типом кристаллической решетки, плотностью, механическими свойствами и термической устойчивостью.

Технеций и рений не имеют полиморфных модификаций и представляют собой кристаллы с гексагональной плотноупакованной структурой.

Металлический технеций в виде порошка имеет серый цвет (напоминает Re, Mo, Pt); это компактный металл (слитки плавного металла, фольга, проволока) серебристо-серого цвета.

Рений – один из самых тугоплавких (уступает лишь вольфраму), высококипящих (уступает только гафнию) и тяжелых металлов, уступает по плотности лишь платине, иридию и осмию.

Металлический рений имеет серебристо-белый цвет (в порошковом состоянии – чёрный, в коллоидном – коричневый). Он парамагнитен, обладает высокой электронной эмиссией, является электрическим полупроводником.

Металлический рений обладает превосходными металлическими свойствами, он более ковкий и тягуч, чем вольфрам; обработка рения прессованием сопряжена с трудностями, так как рений допускает лишь холодное прессование, становясь хрупким при нагревании.

Химические свойства

Т а б л и ц а 8.4

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Mn | Tc | Re |
|---------------------------------------|-------|------|------|
| $E^0 (Э^{2+}/Э), В (для Re Э^{3+}/Э)$ | -1,18 | +0,4 | +0,3 |

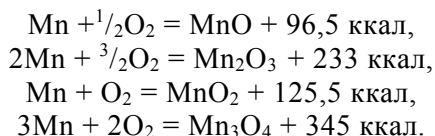
Химическая активность простых веществ при переходе от Mn к Re падает (см. табл. 8.4). В ряду напряжений технеций и рений располагаются правее водорода и меди.

Так, в ряду Mn-Re при переходе от степени окисления +7 к +4 в кислых средах стандартный окислительно-восстановительный потенциал убывает и равен для Mn, Tc и Re соответственно 1,70; 0,7; 0,51 В.

Химические свойства марганца зависят от его чистоты, поскольку даже малые количества примесей существенно меняют его реакционную способность.

При обычной температуре в атмосфере сухого воздуха металлический марганец окисляется только на поверхности. Во влажном воздухе этот процесс идёт в объёме.

При высокой температуре марганец горит на воздухе и в кислороде, образуя окислы, состав которых зависит от температуры:

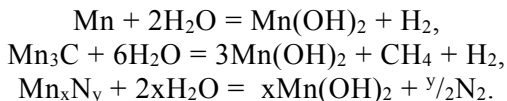


Технеций с неметаллами реагирует только при нагревании, например, он сгорает в кислороде (>400 °С), образуя летучий высший оксид Tc₂O₇.

Металлический рений обладает относительной химической инертностью, и его поведение по отношению к различным химическим реагентам зависит от степени его чистоты и измельчения.

В компактном состоянии при обычной температуре металлический рений не взаимодействует с кислородом воздуха. Тонко измельчённый металлический рений окисляется при обычной температуре во влажном кислороде с образованием рениевой кислоты. При нагревании порошка металлического рения выше 450 °С на воздухе или в токе кислорода образуется летучая окись Re₂O₇. При неполном окислении рения – ReO₂. Металлический рений значительно более устойчив по отношению к кислороду, чем вольфрам или молибден. При легировании устойчивость рения по отношению к кислороду значительно понижается.

Чистый металлический марганец не разлагает воду при комнатной температуре и очень медленно взаимодействует с парами воды, причём образуется Mn(OH)_2 и выделяется водород. Если металлический марганец загрязнён углеродом, азотом и т. п., он медленно реагирует с холодной водой и быстрее при нагревании:

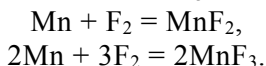


Технеций исключительно стоек к коррозии. Даже в морской воде он не изменяется и к тому же не обрастает водорослями и моллюсками, что могло бы сделать его (если бы не малая доступность) идеальным материалом для изготовления корпусов морских судов.

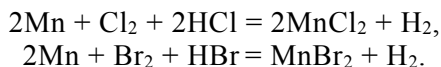
В нормальных условиях рений устойчив к действию воды.

Металлические технеций и рений индифферентны по отношению к водороду, что позволяет использовать водород в качестве восстановителя при получении этих металлов.

При обработке фтором нагретого порошка металлического марганца образуются MnF_2 и MnF_3 :



В результате нагревания при взаимодействии газообразного хлора, паров брома и галогеноводородов HCl , HBr с металлическим марганцем получают MnCl_2 или, соответственно, MnBr_2 .



При взаимодействии рассчитанного количества брома с марганцем, нагретым на водяной бане, в присутствии абсолютного эфира образуется оранжево-жёлтая масса, которая при хранении в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 превращается в прозрачные блестящие жёлтые иглы $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

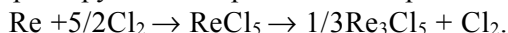
С хлором и фтором образует галогениды TcX_6 , TcX_5 , TcX_4 , возможно образование оксигалогенидов, например TcO_3X (где X – галоген):



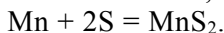
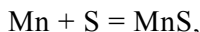


Нагревание хлора или брома с металлическим рением в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию ряда с галогенидами и оксигалогенидов: ReOCl_4 , ReO_3Cl , ReO_3Br , ReO_2Br_2 .

Рений реагирует с Cl_2 при слабом нагревании ($300\text{ } ^\circ\text{C}$):



Прямое взаимодействие при нагревании марганца с серой в зависимости от их соотношений получают MnS или MnS_2 :

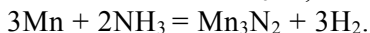
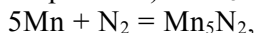


Взаимодействует рений с S при высокой температуре (больше $300\text{ } ^\circ\text{C}$).

Технеций с серой образует сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2 .

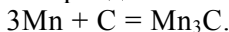
$\text{Re} + 2\text{S}$ (или Se) $\rightarrow \text{ReS}_2$ (или SeS_2) – идет реакция при нагревании.

При нагревании марганца в атмосфере азота (температура выше $1200\text{ } ^\circ\text{C}$) образуется Mn_5N_2 , а при действии газообразного NH_3 на марганец (при нагревании) – Mn_3N_2 :



Рений устойчив до $300\text{ } ^\circ\text{C}$ по N_2 .

Кремний, сурьма, висмут и цинк образуют при нагревании с марганцем сплавы типа твердых растворов и интерметаллических соединений. При растворении углерода в расплавленном марганце образуется карбид Mn_3C :

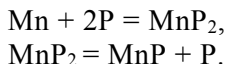


В отличие от молибдена и вольфрама, рений при высокой температуре не образует карбидов с углеродом, окисью углерода, метаном. Нагревание рениевой проволоки до белого каления в атмосфере углеводородов делает её ломкой, при этом электросопротивление проволоки не меняется.

При высокой температуре в неокислительной атмосфере металлический рений очень устойчив к действию углерода и некоторых расплавленных металлов.

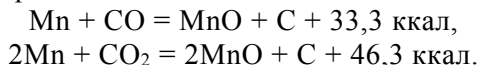
При нагревании порошка марганца с фосфором в закрытой вакуумированной трубке образуется MnP_2 , который разла-

гается при 400 °С, превращаясь в энергично окисляющийся на воздухе MnP :



При действии фосфора (выше 750 °С), мышьяка (>600 °С), кремния (1500–1600 °С) и германия (повышенная температура) на металлический рений образуются ReP , Re_2P , ReP_3 , Re_3As_7 , ReSi_2 , ReSi , ReGe_2 и др.

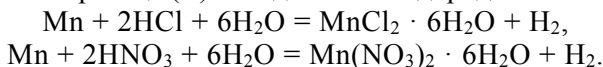
При нагревании пирофорный марганец разлагает окись и двуокись углерода:



При действии смеси CO_2 и H_2 на порошкообразный металлический марганец образуются MnO и Mn_3C :



Если марганец обрабатывать при нагревании разбавленными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), образуются соответствующие соли марганца (II) и выделяется водород:



Концентрированная серная кислота медленно на холоду и быстро при нагревании растворяет марганец:

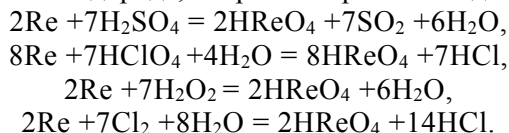


Концентрированная азотная кислота восстанавливается марганцем до NO и NO_2 .

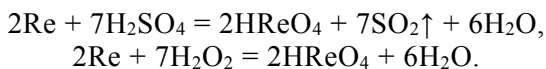
Технеций и рений не растворяются в разбавленных HCl и H_2SO_4 , но реагируют с кислотами-окислителями, образуя производные Э^{VII} :



Tc легко растворяется также в серной кислоте, царской водке, перекиси водорода, хлорной и бромной воде:



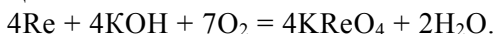
Растворяют рений также горячая концентрированная серная кислота и пероксид водорода (30 %-ный раствор, при охлаждении):



Концентрированные растворы щелочей NaOH, KOH не взаимодействуют с марганцем. При нагревании порошкообразного металлического марганца с расплавленным KClO₃ образуется KMnO₄, а с расплавленным KNO₃ – K₂MnO₄.

Водные растворы щелочей на воздухе медленно действуют на металлический рений в компактном состоянии.

На рений в присутствии окислителей действуют и расплавленные щелочи:



При взаимодействии технеция с переходными металлами, находящимися правее от него в периодической системе (VIII группа) и имеющими более заполненные d-оболочки, технеций не образует металлических соединений. С металлами, у которых менее заполнена d-оболочка (VI группы), технеций образует соединения со сложными кристаллическими структурами.

Известны многочисленные сплавы марганца с элементами Fe, Ni, Cr, V, W, U, Pb, Pt, Ag, Cu, Au, Hg, Zn, Mg, Al, B, Sn, Ge, Ti, Zr, Th, Bi, Sb, As, C, Si, N, P, Se, Te. Наиболее важны сплавы Fe-Mn, Cr-Mn, Mn-Cu, Mn-Ni, Cu-Mn-Ni, Cu-Zn-Mn. Ферромарганец представляет собой сплав железа с марганцем и содержит 60–90 % марганца. Состав марганцевистой стали примерно следующий: 83–87 % Fe, 12–15 % Mn, 1–2 % C, а содержание марганца в зеркальном чугуна составляет 12–20 %.

Сплавы рения получают сплавлением компонентов в вакууме, спеканием порошка металлического рения с порошком другого тугоплавкого металла в инертной (аргон) или в восстановительной атмосфере. В качестве примеров интерметаллических соединений рения можно указать Be₂Re, Fe₃Re₂, Ti₅Re₂₄, W₂Re₃, URe₂ и т. д.

Применение

Авиастроение, ракетная (детали сверхзвуковых самолетов, оболочки ракет и др.) и **ядерная техника** (отражатели, замедлители нейтронов)

Tc

Изотоп ^{79}Tc (р-излучатель) применяют в радиационной диагностике.

Re

Перспективный конструкционный материал для атомных реакторов.

Автомобильная и железнодорожная промышленность

Mn

Стали, легированные 1–2 % Mn и менее 0,5 % C, применяются для изготовления рельсов, валов моторов, зубчатых колёс и т.п. Из легированных сталей аустенитного типа, содержащих 10–15 % Mn и 0,9–1,4 % C, изготавливают детали, обладающие большим сопротивлением удару и истиранию (всевозможные щетки, тормозные колодки, шары к мельницам). Аустенитные стали с марганцем не магнитны.

Электротехника

Mn

Сплавы Cu-Mn применяются для изготовления турбин, из сплавов Ni-Mn изготавливают электроды свечей зажигания.

Re

Практическая значимость металлического рения обусловлена его тугоплавкостью (3180 °C), высокой температурой кипения (5900 °C), механической прочностью и химической инертностью по отношению к некоторым газам. Все это делает Re ценным материалом электроники и электротехники.

Благодаря пониженной летучести, хорошей электропроводности, превосходной термоэлектронной эмиссии металлический рений используется для изготовления различных электродов в радиолампах.

Изготовление рентгентехники

Re применяют для изготовления рентгеновских трубок.

Защита веществ от коррозии

Mn

В сплавах цветных металлов марганец используют в качестве раскислителя или одного из компонентов. Он способствует увеличению их твёрдости и коррозионной устойчивости.

Известны латуни с марганцем и алюминий-марганцевые бронзы.

В качестве примера сплава с большой пластичностью можно привести композицию состава: 72 % Mn, 18 % Cu и 10 % Ni, а в качестве очень твёрдого сплава – 80 % Mn и 20 % Cu.

Марганец используется в промышленном масштабе для защитного покрытия металлов: такое покрытие лучше цинкового, так как марганец имеет более отрицательный, чем у цинка, электродный потенциал. По микротвёрдости марганцевое покрытие находится между хромовым и никелевым покрытиями. Покрытия из марганца (или сплава марганец–никель) обладают большой коррозионной устойчивостью.

Tc

Получение плотных, прочно удерживающихся подложкой покрытий из технеция является актуальной задачей. Эта актуальность определяется и антикоррозионными свойствами технеция.

Известно, что технеций предотвращает коррозию стали в аэрируемой воде в течение весьма продолжительного времени. Это свойство имеет чрезвычайно большое значение для ядерных реакторов с водяным охлаждением.

Металлургия

Mn

В металлургии сплавы марганца с железом (ферромарганец) или с алюминием и кремнием используются в качестве раскислителей и дисульфураторов чугунов и сталей, а также как специальные легирующие добавки. Окислы и сульфиды марганца образуют лёгкий шлак, который полностью отделяется от стали. В сталях марганец способствует росту зёрен, уменьшению теплопроводности и увеличению коэффициента линейного расширения.

Re

Рений – компонент жаропрочных сплавов на основе вольфрама и молибдена, а также сплавов на основе никеля, хрома и титана.

Сплавы тройной системы Ir-Rh-Re допускают прокатывание в тонкие листы и протягивание в проволоку очень малого диаметра.

Медицина

Tc

Если применение технеция в качестве ингибитора коррозии, катализатора и сверхпроводника имеет потенциальные возможности, то его использование для диагностики заболеваний внутренних органов и изучения физиологических функций организма стало настолько широким, что изотоп ^{99m}Tc в настоящее время играет доминирующую роль в ядерной медицине.

Как показывают многочисленные исследования, ^{99m}Tc может быть применен для диагностики заболеваний в системе печени, щитовидной железы, почек и надпочечников, селезенки, респираторной системы, головного, спинного и костного мозга, слюнных желез, пищеварительной системы, костей и суставов скелета, а также для изучения физиологических функций сердца и кровеносной системы, лимфатической и урологической систем, исследования скорости гломерулярной фильтрации и измерения объема плазмы.

Производство веществ

Tc

Технеций относится к числу наиболее эффективных поглотителей тепловых нейтронов. Его используют и как компонент катализаторов.

Re

Мелкодисперсный Re используют в качестве катализатора гидрирования этилена и нефти, стабильно работающего даже в присутствии серы.

Около 65 % производимого в мире рения идёт на получение Pt-Re катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности (получение бензина с высоким октановым числом).

Биологическая роль

Mn

С физиологической точки зрения марганец является важным элементом для жизнедеятельности растений.

Марганец является важным биогенным элементом, который необходим для нормального функционирования организмов как животных, так и растений. Он входит в число десяти элементов-металлов, которые называют «металлами жизни». Содержание марганца в растениях $1 \cdot 10^{-3}\%$, а в животных – $1 \cdot 10^{-5}\%$. Марганец необходим для правильного развития клеток биологических тканей, эффективного усвоения тиамина (витамина B₁), железа и меди. В организме взрослого человека содержится около 0,36 ммоль марганца. Потребность в марганце незначительна – всего 0,2–0,3 мг в день на 1 кг массы человека. Марганец концентрируется в основном в костной ткани, печени, почках, поджелудочной железе, особенно в митохондриях. Из растительных продуктов питания наиболее богаты марганцем чай, красная свёкла, клюква, морковь, картофель, перец, из продуктов животного происхождения – печень. Составной частью многих металлоферментов являются КС марганца с белками, нуклеиновыми кислотами (РНК и ДНК) и аминокислотами. Такие известные ферменты, как аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза, пируваткарбоксилаза и другие, содержат марганец. В природе наиболее распространены соединения марганца (II). Его восстановительные свойства в биохимических процессах не проявляются, поскольку в организме нет сильных окислителей. Марганец в биологических системах присутствует в форме КС с полидентатными лигандами. Вследствие близости ионных радиусов ионов марганца и магния они могут замещать друг друга в биохимических процессах. Комплексные ионы MgATP^{2-} , MgADP^{2-} являются переносчиками и аккумуляторами химической энергии в организме. В некоторых ферментативных реакциях роль донора фосфатных групп выполняет комплекс MnATP^{2-} , который в этих реакциях более активен, чем MgATP^{2-} . Марганец участвует также в синтезе витаминов С и В, хлорофилла и гемоглобина. Есть све-

дения о важной роли КС марганца в фотосинтезе. Хотя механизм фотосинтеза в полной мере не изучен, установлено, что КС марганца задействованы в стадии переноса электрона, завершающейся отщеплением молекулярного кислорода. Сильные окислители неприемлемы для организма как постоянные компоненты, поэтому соединения Mn^{+7} в биологических системах не обнаруживаются. Перманганаты для организма являются ядами. Для лечения острых отравлений перманганатом используется 3 %-ный раствор пероксида водорода в уксуснокислой среде. Перманганат калия довольно часто используется в лечебных целях. Так, его раствор применяют для окисления токсичных органических веществ, например, морфин окисляется перманганатом до мало токсичного оксиморфина. Окислительное и коагулирующее действие перманганата калия на белки предопределяет его бактерицидные и прижигающие свойства. Его противомикробное действие проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Раствор 5 % перманганата калия используют в качестве кровоостанавливающего средства. В быту при любых желудочно-кишечных отравлениях после очищения кишечника рекомендуется принимать внутрь слабый раствор перманганата калия. Перманганатный метод определения восстановителей используется в клиническом и биохимическом анализе некоторых ферментов, мочевой кислоты и крови. Соединения марганца (II) вводят в состав удобрений как добавки этого принципиально важного микроэлемента. Сульфат и хлорид марганца (II) в комплексе с другими компонентами используют для лечения анемии. При больших кровопотерях в сочетании с солями Cu^{2+} и Co^{2+} применяют и соединения Mn^{2+} .

Tc, Re

О биологической роли рения и технеция сведений практически нет.

С физиологической точки зрения рений и его соединения не токсичны для человека и животных, но очень токсичны для растений. Но однако пыль металлического рения, несмотря на то, что она не вызывает интоксикации, при введении через органы дыхания приводит к слабо текущему фиброзу.

Важнейшие соединения

В VII группе, как и в других, включающих переходные элементы, свойства соединений 3d-элементов резко отличаются от таковых 4d- и 5d-элементов. Особенно это касается низших степеней окисления. Так, Mn^{2+} образует большое число устойчивых соединений, что не характерно для Tc и Re. В то же время степень окисления +7 характерна для всех элементов VII группы, хотя Tc и Re в высшей степени окисления гораздо более устойчивы, чем марганец.

Таблица 8.5

Типичные соединения d-элементов VII группы

| Класс соединений | Формула | Характерные свойства |
|--|---|--|
| Простые вещества – металлы | Δ | Химическая активность падает от Mn к Re, $t_{пл}$ и $t_{кип}$ растут от Mn к Re |
| Оксиды | Δ_2O_7 ΔO_2 | Устойчивость растет от Mn к Re. Устойчивые соединения |
| Гидраты оксидов | $H\Delta O_4$ $\Delta O_2 \cdot xH_2O$ | Кислотные свойства растут от Mn к Tc. Амфотерные соединения |
| Соли (содержат Δ^{VII} в оксо-анионе) | $M'\Delta O_4$ | Устойчивость растет от Mn к Re |
| Карбонилы | $\Delta_2(CO)_{10}$ | Кластеры, растворимы в органических растворителях |
| КС | $Mn[\Delta X_6]$ | При переходе от Mn к Re растет степень окисления, стабилизируемая комплексобразованием |

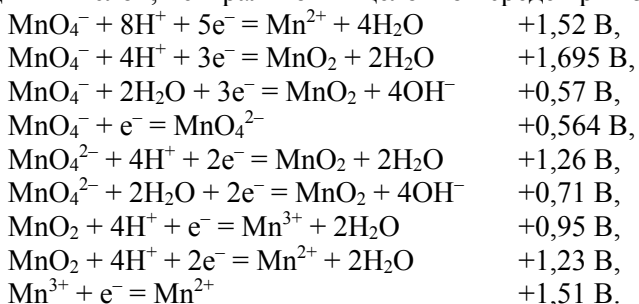
Известно относительно мало соединений одно-, трёх-, четырёх-, пяти-, шести- и семивалентного марганца и много соединений двухвалентного марганца. Для одновалентного марганца известны только координационные соединения. Помимо простых соединений известно много координационных соединений двух-, трёх- и четырёхвалентного марганца.

Соединения марганца (II) и в меньшей степени марганца (IV) проявляют металлические свойства (образуют основания и являются восстановителями). Соединения марганца (VI) и (VII) проявляют неметаллический характер (образуют кислоты и соединения с ковалентными связями).

Переход марганца из одного валентного состояния в другое сопровождается изменением цвета его соединений (в порядке возрастания валентности): бесцветный, розовый, красный, коричневый, чёрный, зелёный, фиолетовый. За эту гамму цветов, присущих соединениям марганца, его называют «химическим хамелеоном».

Соединения семи-, шести-, четырёх- и трёхвалентного марганца являются окислителями, и их окислительная способность зависит от pH раствора.

Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых реакций в кислой, нейтральной и щелочной среде при 25 °C:



Помимо соединений марганца, отвечающих семи состояниям валентности, известны нестехиометрические окислы, металлоорганические соединения и соединения включения.

Сравнение свойств кислородных соединений в различных степенях окисления

При переходе от низшей к высшей степени окисления ослабевают основные и усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов, ослабевают восстановительные свойства и усиливаются окислительные.

Технеций и рений больше, чем марганец, склонны образовывать ковалентные связи с кислородом, что объясняется более «мягкой» электронной оболочкой Tc и Re. Поскольку в ковалентных оксидах и оксоанионах, образуемых технецием и рением, велика прочность связи Э–О, эти соединения не проявляют сильных окислительных и восстановительных свойств.

Сила кислот $\text{H}\text{Э}\text{O}_4$ уменьшается при переходе от марганца к рению вследствие увеличения размера атомов Э.

В VII группе ПС проявляется тенденция Тс и Re к образованию высших сульфидов (в противоположность марганцу).

Известно небольшое число соединений одно-, двух-, трёх-, пяти- и шестивалентного рения, и все они малоустойчивы. Наиболее устойчивы соединения четырёх- и семивалентного рения.

В отличие от марганца соединения семивалентного рения более устойчивы, чем четырёхвалентного. Окислительные свойства соединений рения (7) выражены слабее, чем у соединений марганца (7): анион ReO_4^- бесцветен, а MnO_4^- фиолетовый.

В щелочной или очень слабокислой среде воздух окисляет все соединения рения низших степеней окисления до соединений рения (7). Чем меньше pH растворов, в которых находятся соединения рения (7), тем ниже степень окисления соединений, получаемых в результате восстановления этих соединений.

Растворы одно-, двух- и трёхвалентного рения устойчивы только в отсутствие воздуха.

Соединения рения могут быть самых разнообразных цветов, причём соединения в низших степенях окисления преимущественно окрашены в чёрный цвет.

Соединения Me (II)

Катион Mn^{2+} (электронная структура $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$), обладая наполовину заполненной 3d-орбиталью, проявляет большую устойчивость; соединения сильно парамагнитны, окрашены в розовый цвет, имеют отчётливо выраженный основной характер, окисляется только энергичными окислителями, катализируют окисление двуокиси серы, дихлорида олова, щавелевой и винной кислот, льняного масла и т. д.

Оксиды Me (II)

MnO встречается в природе в виде минерала манганозита в форме мелких зелёных кристаллов с плотностью $5,18 \text{ г/см}^3$ и твёрдостью 5–6 по шкале Мооса.

Получение.

MnO

1. Прокаливание основания или оксалата марганца (II) при 300 °С в токе азота или водорода.

2. Термическое разложение $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ при 300 °С или MnCO_3 ниже 300 °С в стеклянной трубке.

3. Восстановление оксидов MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 водородом, окисью углерода или углеродом при 700–900 °С.

4. Нагревание металлического марганца в атмосфере окиси или двуокиси углерода.

ReO · H₂O

Восстановление HReO_4 металлическим кадмием в разбавленном солянокислом растворе в отсутствие воздуха.

Физические свойства.

MnO – парамагнитные зелёные кубические кристаллы с решёткой типа NaCl (расстояние Mn-O 2,21Å) и плотностью 5,091 г/см³, кристаллы плавятся при 1780 °С, превращаясь в чёрную жидкость.

ReO · H₂O – чёрный порошок.

Химические свойства.

MnO плохо растворима в воде, обладает основными свойствами и под действием кислот превращается в соединение марганца (II).

При нагревании на воздухе MnO может переходить в MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 .

При обработке хлором MnO в среде четырёххлористого углерода образуются Mn_2O_3 и MnCl_2 . При нагревании MnO с SiCl_4 получают MnCl_2 , SiO_2 и Cl_2 . При 100 °С сульфид аммония превращает MnO в MnS розового цвета. При охлаждении расплавленной смеси MnO с NiO или CoO (в определённых интервалах концентрации) выделяются смешанные кристаллы соответствующих окислов.

Гидроксиды Me (II)

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ встречается в природе в виде минерала пирохрита.

Получение.

Обработка растворов солей марганца щелочами при $\text{pH} = 8,5$ в атмосфере водорода (в лаборатории). В присутствии солей аммония осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не выпадает, поскольку при этом концентрация ионов OH^- слишком мала и образуются аммиачные комплексы марганца (II).

Физические свойства.

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – студнеобразный белый осадок, плохо растворимый в воде и обладающий слабо основными свойствами.

Химические свойства.

Гидрат окиси окисляется на воздухе с образованием соединений MnOOH , MnMnO_3 или $\text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2$, H_2MnO_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 . Гидроокись марганца легко окисляется перекисью водорода, хлором, бромом, гипохлоритами щелочных металлов и другими окислителями.

Соли Me (II) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (II)

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моногидрат) – бесцветные моноклинные кристаллы, растворимые в воде, плохо растворимые в спирте, превращающиеся при температуре выше 152°C в безводную соль. Сульфат марганца представляет собой бесцветный, горький на вкус порошок с плотностью $3,19 \text{ г/см}^3$ и $t_{\text{пл}} = 700^\circ\text{C}$, он растворим в воде, плохо растворим в спирте, разлагается при нагревании.

Соединения Me (III)

Катион Mn^{3+} неустойчив, обладает окислительными свойствами и склонностью к образованию координационных соединений. Соединения, содержащие катион Mn^{3+} , легко гидролизуются и диспропорционируют. Соединения марганца (III) полу-

чают окислением соединений марганца (II) хлором, перманганатом калия, анодным окислением и т. д.

Оксиды Me (III)

Получение.

α - Mn_2O_3

1. Окисление MnO .
2. Восстановление MnO_2 или Mn_3O_4 .
3. Прокаливание карбоната, нитрата, ацетата на воздухе (600–800 °C).

γ - Mn_2O_3

Нагревание (около 500 °C) γ - MnO_2 в вакууме в течение 78 часов.

$\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Нейтрализация раствора ReCl_3 щелочью в отсутствие O_2 воздуха. Осадок этот растворим в горячей концентрированной HCl , а на воздухе легко окисляется до HReO_4 .

Физические свойства.

Mn_2O_3 существует в двух модификациях.

Mn_2O_3 – парамагнитное, коричнево-чёрное вещество с плотностью 4,57-4,60 г/см³.

$\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – черного цвета.

Химические свойства.

Mn_2O_3 превращается в Mn_3O_4 при нагревании (950–1100 °C) на воздухе; обладает основными или слабо кислотными свойствами, растворяется в плавиковой кислоте, диспропорционирует в разбавленных кислотах, неустойчив в сильно щелочной среде. Под действием двуокиси серы Mn_2O_3 превращается в MnS , MnSO_4 , MnS_2O_6 , а под действием H_2S – в MnS . При нагревании Mn_2O_3 может быть восстановлен водородом, окисью углерода, алюминием или углеродом до металлического состояния.

Гидроксиды Me (III)

MnOОН (гидрат окиси марганца (II))

Физические свойства.

Представляет собой парамагнитные серые моноклинные кристаллы с плотностью 4,335 г/см³, твёрдостью 4 по шкале Мооса, дегидратирующиеся до Mn₂O₃ при нагревании (365–400 °C).

Химические свойства.

Под действием разбавленных неорганических кислот диспропорционирует. Под действием щавелевой, малоновой, винной, салициловой и других кислот даёт устойчивые соединения марганца (III).

Соли Me (III) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (III)

Mn₂(SO₄)₃ – гигроскопичные тёмно-зелёные тетраэдрические кристаллы с плотностью 3,24 г/см³. Он устойчив в отсутствие влаги, малорастворим в концентрированной серной кислоте, обладает окислительными свойствами, разлагается при 300 °C с выделением SO₃ и O₂. При разбавлении зелёного раствора Mn₂(SO₄)₃ в концентрированной серной кислоте в растворе образуется гидросульфат марганца (III) коричнево-красного цвета, а затем выпадает гидроокись MnOОН.

Соединения Me (IV)

Катион Mn⁴⁺ не устойчив в воде. При гидролизе солей, содержащих этот катион, образуется гидратированная смесь двуокиси марганца. Благодаря амфотерному характеру двуокиси марганца легко могут быть получены соединения марганца (IV) действием кислот или щелочей на двуокись марганца.

Tc⁴⁺ и Re⁴⁺ легче окисляются до Э⁷⁺, чем марганец (IV), а основные и кислотные свойства ЭО₂ выражены у них так же слабо, как и у MnO₂.

В отличие от соединений марганца (IV) соединения рения (IV) легче превращаются в соединения рения (VII).

Получение:

1. Окисление металлического рения кислородом при нагревании.

2. Восстановление метаперренатов сульфатов хрома (II) в H_2SO_4 . В качестве восстановителей можно применять KI, SnCl_2 , TiCl_3 и CrCl_2 в 3–4 н растворе HCl.

Оксиды Re (IV)

Получение.

ReO_2 , TcO_2

Термическое разложение пертехнетатов и перренатов аммония:

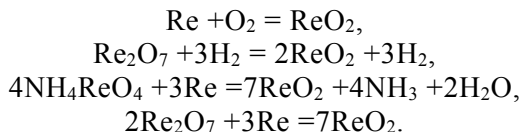


ReO_2

1. Нагревание металлического рения в небольшом количестве кислорода.

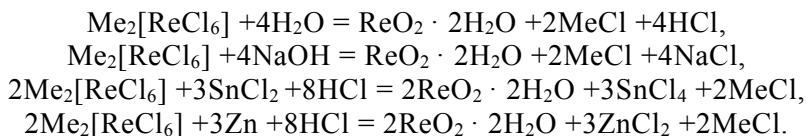
2. Восстановление Re_2O_7 или ReO_3 водородом или металлическим рением при нагревании в тугоплавкой стеклянной трубке.

3. Восстановительный пиролиз NH_4ReO_4 с металлическим рением:



$\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

1. Гидролиз при нагревании ацидосолей типа $\text{Me}_2[\text{ReCl}_6]$.
2. Добавление небольшого количества щелочей к ацидосолям $\text{Me}_2[\text{ReCl}_6]$.
3. Из соединений рения (V) при растворении их в воде.
4. Восстановление метарениевой кислоты или метаперренатов:



Физические свойства.

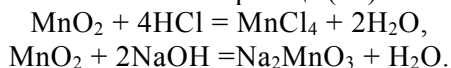
MnO₂ – твёрдое парамагнитное чёрное вещество (в виде порошка или гранул).

Оксиды технеция (IV) и рения (IV) ЭО₂ – кристаллические вещества черного цвета, не растворимые в воде, возгорающиеся без разложения (>900 °C). При более высокой температуре или в вакууме они диспропорционируют, при этом образуются соответствующий металл и Э₂O₇.

Химические свойства.

MnO₂ имеет амфотерный характер, обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами. Проявляет свойства как основного окисла (образуя соли – производные гипотетического основания Mn(OH)₄, которые очень неустойчивы, легко восстанавливаются и гидролизуются в растворе), так и кислотного окисла (образуются соли – производные гипотетических кислот H₂Mn_nO_{2n+1}, которые очень легко гидролизуются в растворе).

При действии кислот или щелочей на двуокись марганца получают неустойчивые соли марганца (IV):

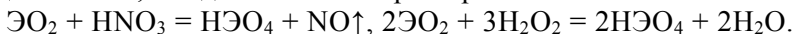


Двуокись марганца окисляет H₂, H₂S, C, CO, SO₂, HF, HCl, хлориды в присутствии сильных кислот, бромиды и йодиды в присутствии слабых кислот, NH₃, NH₄NO₃. Может быть восстановлена нагреванием с концентрированной H₂SO₄ или MnCl₂.

В порошкообразном состоянии MnO₂ служит катализатором в реакциях разложения KClO₃, KMnO₄, H₂O₂, NaOCl, окисления аммиака до HNO₃, превращения уксусной кислоты в ацетон.

ReO₂, TcO₂

Под действием окислителей типа HNO₃ или H₂O₂ переходят в HЭO₄, что для MnO₂ не характерно:



Таким образом, диоксиды технеция и рения окисляются легче, чем MnO₂.

ReO₂ устойчив в отсутствие кислорода.

При нагревании ReO_2 на воздухе образуется Re_2O_7 , а при нагревании в вакууме ReO_2 диспропорционирует на Re_2O_7 и металлический рений. Нагревая соединения рения (IV) со щелочами, получают $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Нагревание ReO_2 в атмосфере хлора, брома, йода даёт оксигалогениды рения (VII).

При алюмотермическом восстановлении или восстановлении водородом (500°C) двуокись рения превращается в металлический рений.

У двуокиси рения кислотные свойства преобладают над основными.

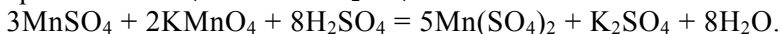
Гидроксиды Me (IV)

Известны гидраты оксидов технеция и рения $\text{Tc}(\text{OH})_4$, $\text{Re}(\text{OH})_4$.

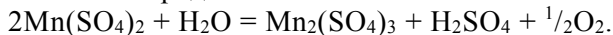
Соли Me (IV) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (IV)

$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ выпадает при охлаждении чёрного раствора, полученного обработкой при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ смеси $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и порошка KMnO_4 55 %-ной H_2SO_4 :



При растворении на холоду чёрных кристаллов $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ в 40–70 %-ной H_2SO_4 образуются коричневые растворы, которые при разбавлении гидролизуются с образованием $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ и выделением кислорода:



Соединения Me (VII)

Катион Mn^{7+} не известен. Известен только анион MnO_4^- , который в водных растворах имеет фиолетовый цвет, является окислителем и более устойчив, чем анионы MnO_4^{2-} и MnO_4^{3-} . Фиолетовый анион MnO_4^- превращается при подщелачивании в зелёный анион MnO_4^{2-} , который в кислой среде переходит обратно в анион MnO_4^- . За эту способность ион MnO_4^- называют «химическим хамелеоном».

Семивалентное состояние наиболее характерно для рения, чем для марганца. Известны многочисленные соединения рения (VII).

Соединения семивалентного рения более устойчивы, чем четырёхвалентного, в противоположность аналогичным соединениям марганца.

Оксиды Me (VII)

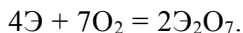
Все оксиды $\text{Э}_2\text{O}_7$ проявляют кислотный характер, являются ангидридами марганцевой, технециевой и рениевой кислот.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_7$ различаются по устойчивости и агрегатному состоянию (при комнатной температуре).

Окислительная способность оксидов Э^{7+} убывает от марганца к технецию и рению (общая закономерность для групп переходных элементов). Так, Mn_2O_7 , в отличие от ангидридов технеция и рения (VII), является очень сильным окислителем.

Получение.

Tc_2O_7 и Re_2O_7 синтезируют путем взаимодействия порошкообразных технеция или рения с тщательно осушенным кислородом при нагревании выше 150°C :



Физические свойства.

Mn_2O_7 (окись марганца (VII), марганцовый ангидрид) – тёмно-зелёные кристаллы, устойчивые при -5°C и растворяющиеся без разложения в концентрированной CH_3COOH . При плавлении кристаллов Mn_2O_7 образуется тёмно-красная в проходящем свете и зелёная в отражённом свете жидкость с плотностью $2,396\text{ г/см}^3$, которая относительно устойчива в сухом воздухе ниже 0°C .

Tc_2O_7 (ангидрид метарениевой кислоты) имеет молекулярную структуру и в парообразном, и в кристаллическом состоянии. В centrosимметричной молекуле Tc_2O_7 фрагмент $\text{Tc}-\text{O}-\text{Tc}$ линейен, мостиковые связи $\text{Tc}-\text{O}$ длиннее конечных.

Re_2O_7 – жёлтые, летучие, гигроскопичные кристаллы, растворяющиеся в воде, спирте и других растворителях. Он плавится без разложения.

Пары ренийевого ангидрида состоят из молекул такого же типа, как в Tc_2O_7 , а в кристаллическом состоянии Re_2O_7 имеет слоистую структуру, в которой половина атомов металла находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, а остальные – в октаэдрическом. В каждом фрагменте ReO_6 три связи Re-O заметно длиннее, чем три других.

Химические свойства.

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_7$ – чрезвычайно гигроскопичные вещества. Взаимодействуя с водой, они образуют гидраты HЭO_4 , проявляющие кислотные свойства:



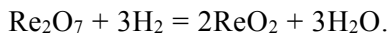
Mn_2O_7

Разлагается со взрывом при 10°C на MnO_2 и кислород и реагирует с многочисленными неорганическими восстановителями и различными органическими соединениями. В присутствии серной кислоты окись марганца (VII) окисляет на холоду различные разновидности углерода.

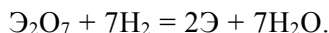
Tc_2O_7 , Re_2O_7

При растворении в воде Re_2O_7 образуется метарениевая кислота, HReO_4 .

Действием водорода при 300°C Re_2O_7 может быть восстановлен до ReO_2 :



При более сильном нагревании водород переводит Tc_2O_7 и Re_2O_7 в металл:



Эти оксиды не окисляют эфир и спирт, при нагревании могут реагировать с сильными восстановителями, например:



Кислоты Me (VII)

HMnO_4 (марганцовая кислота) известна только в водном растворе. Её разбавленные растворы относительно устойчивы и могут быть доведены до 20 %-ной концентрации упариванием в вакууме. Концентрированные растворы не устойчивы и разлагаются с образованием MnO_2 и выделением озона:



Марганцовая кислота – сильная кислота, она разлагается под действием концентрированных кислот (серной, ортофосфорной, уксусной) или при каталитическом действии платинового порошка.

HTcO₄ – технециевая и **HReO₄** – рениевая, метарениевая кислоты термически гораздо устойчивее марганцевой. При концентрировании красно-малинового раствора HTcO₄ выделяются красные кристаллы HTcO₄. Упаривание бесцветного раствора HReO₄ приводит к дегидратации рениевой кислоты – при 160 °С HReO₄ превращается в Re₂O₇. Первичный продукт гидратации оксида рения (VII) имеет состав Re₂O₇ · 2H₂O. В нем сохраняются основные фрагменты структуры Re₂O₇: тетраэдр ReO₄ соединен вершиной с октаэдром ReO₆, в двух вершинах которого расположены атомы кислорода молекул воды.

Технециевая и рениевая кислоты слабее марганцевой (общая закономерность, характерная для гидратов оксидов элементов в высшей степени окисления для каждой конкретной группы переходных элементов).

Получение HReO₄:

1. Растворение в воде Re₂O₇.
2. $2\text{Re} + 7\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HReO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$
3. $2\text{Re} + 7\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4 + 14\text{HCl}.$

Водный раствор HReO₄ – сильная кислота, не выделенная в свободном состоянии, образует соли – метаперренаты.

HReO₃S (тиорениевая кислота) не выделена в свободном состоянии. Она получена только в водном растворе и является сильной кислотой.

Соли Me (VII) бескислородных кислот

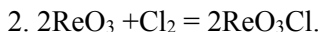
Галогениды Me (VII)

Известен **ReF₇** (гептафторид).

Оксигалогениды рения (VII): ReOF₅, ReO₂F₃, ReO₃Cl, ReO₃Br, ReO₃F.

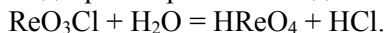
Получение:

1. $\text{ReCl}_5 + \text{Re}_3\text{Cl}_9 + 6\text{O}_2 = 4\text{ReO}_3\text{Cl} + 5\text{Cl}_2.$



3. TcO_3Cl экстрагируют хлороформом в виде бесцветного вещества из раствора, полученного при добавлении 12 М HCl к раствору KTcO_4 в 18 М H_2SO_4 .

Оксигалогениды растворяются в воде:



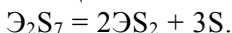
Сульфиды Me (VII)



Получение:

1. Прямое взаимодействие элементов при нагревании.
2. Нагревание газообразного H_2S с Re_2O_7 .
3. Действие сероводорода на растворы HЭO_4 .

$\text{Э}_2\text{S}_7$ – черные вещества, растворимые в кислотах-окислителях с образованием HЭO_4 . Сульфид Re_2S_7 в отсутствие воздуха не растворяется в соляной кислоте и сульфидах ЩЭ; медленно окисляется кислородом воздуха. Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}_7$ разлагаются при нагревании с отщеплением серы в вакууме:



Re_2S_7 восстанавливается при нагревании в токе водорода до металлического рения, окисляется до HReO_4 азотной кислотой, превращается в тиоперренаты при растворении в растворах сульфидов щелочных металлов и обладает каталитическими свойствами.

Соли Me (VII) кислородсодержащих кислот

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый Me (VII)

С проявлением кислотной функции HЭO_4 связано образование солей, называемых соответственно перманганатами, пертехнетатами и перренатами.

KMnO_4 (перманганат калия) – пурпурные орторомбические и призматические кристаллы, устойчивые на воздухе, изоморфные с KClO_4 , BaSO_4 , BaCrO_4 , RbMnO_4 , KBF_4 , имеющие плотность 2,703 г/см³; он растворим в воде, жидком аммиаке,

пиридине и метаноле и разлагается при нагревании выше 200 °С. Обладает окислительными свойствами. В кислой среде окисляет HCl , H_2S , H_3P , SO_2 , FeSO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCOOH , HNO_2 , H_3AsO_3 , H_2O_2 и т. д. В нейтральной среде окисляет йодиды до йодатов и различные органические соединения (спирты, оксалаты, формиаты и др.) до двуокиси углерода. В щелочной среде KMnO_4 окисляет SO_2 , KI , KIO_3 , восстанавливаясь до K_2MnO_4 или MnO_2 .

KTcO_4 (пертехнетат калия) и **KReO_4** (перренат калия) бесцветны, плавятся без разложения. Температура плавления KTcO_4 равна 540 °С, KReO_4 – 555 °С. Разложение KTcO_4 начинается только при 1000 °С, а KReO_4 при 1370 °С кипит без разложения.

Для технологии и анализа представляют интерес плохо растворимые в воде пертехнетаты и перренаты цезия, серебра и других крупных катионов, например, тетраалкиламмония, с помощью которых проводят выделение и очистку препаратов Тс и Ре. Анионы $(\text{EO}_4)^-$ в солях технециевой и рениевой кислот, как и $(\text{MnO}_4)^-$, представляют собой тетраэдры.

Растворы пертехнетатов – эффективные ингибиторы коррозии сталей в воде, содержащей воздух.

Применение кислородных соединений технеция и рения (VII) используют в технологии для получения и очистки металлических Тс и Ре, а также соединений Тс и Ре в низших степенях окисления.

9. Общая характеристика металлов восьмой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Общая характеристика

VIII В-подгруппа включает следующие d-элементы: Fe, Co, Ni (триада железа), Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (семейство платиновых металлов). Платиновые металлы делят на три вертикальные диады, в которых близки свойства элементов. Сходство соседних элементов усиливается с заполнением вторым электроном $(1-n)$ d-подуровня.

В VIII группе большое влияние на свойства элементов оказывает лантаноидное сжатие, так, радиусы атома при переходе от 3d- к 4d-элементам увеличиваются незначительно, а у 4d- и 5d- элементов – очень близки.

В VIII группе наиболее ярко выражена горизонтальная аналогия, характерная для всех d-элементов. Особенности этой группы:

1. Число валентных электронов элемента (Co, Ni) больше номера группы.
2. В соединениях элементы проявляют степени окисления, не равные номеру группы (искл. OsO_4).
3. В одной подгруппе находится одно семейство из трех элементов (триада железа).
4. Для всех элементов характерна высокая поляризующая способность. Все они являются хорошими комплексообразователями.

Триада (подгруппа) железа

Строение атома

Таблица 9.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | ${}_{26}\text{Fe}$ | ${}_{27}\text{Co}$ | ${}_{28}\text{Ni}$ |
|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Атомная масса | 0,126 | 0,125 | 0,124 |
| Валентные электроны | $3d^6 4s^2$ | $3d^7 4s^2$ | $3d^8 4s^2$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,126 | 0,125 | 0,124 |
| Радиус иона, нм: | | | |
| Э^{2+} | 0,126 | 0,078 | 0,074 |
| Э^{3+} | 0,180 | 0,064 | 0,062 |
| Энергия ионизации, эВ | | | |
| $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e$ | 7,89 | 7,87 | 7,63 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,68 | 1,75 | 1,80 |
| Степень окисления* | -2, 0, (+2), (+3), +4, +6 | (+2), 0, (+3), +4, +6, | -2, (0), (+2), +3, +4, +6, |

* Устойчивые степени окисления.

Высшие степени окисления для триады железа малохарактерны. Присущи +2, +3. У железа наиболее устойчивая степень окисления +3 по сравнению с +2 (на 3d-подуровне лишний электрон сверхустойчивой 5d-оболочки).

У кобальта +2, +3 в равной степени стабильны.

При действии сильных окислителей, в более жестких условиях элементы проявляют другие степени окисления (см. табл. 9.2).

Для данных элементов характерна способность к образованию карбониллов. В них степень окисления элементов равна нулю.

Для никеля более устойчивой степенью окисления является +2.

Характер химических связей в соединениях

Связь в соединениях элементов триады ковалентная полярная. Полярность в соединениях железа см. в табл. 9.1.

Комплексообразование

Для железа и его триады характерно комплексообразование.

Типичные координационные числа для марганца 4 и 6.

Для этих элементов с увеличением степени окисления наиболее характерным становится образование анионных комплексов, наименее характерным – катионных. При этом усиливается кислотный характер их бинарных соединений.

Таблица 9.2

Степени окисления триады железа и его структурные соединения

| Степень окисления элемента | Координационное число | Структурные единицы | Примеры |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---|
| -2 0 | 4 5 | Тетраэдр Тригональная бипирамида | $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ $\text{Z}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ |
| +2 | 4 6 | Тетраэдр Октаэдр | $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Z}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Z}(\text{CN})_6]^{4-}$, FeO , FeCl_2 |
| +3 | 4 6 | Тетраэдр Октаэдр | $[\text{FeCl}_4]^-$, $\text{Fe}(\text{III})$ в Fe_3O_4 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Z}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Z}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe_2O_3 , FeF_3 , FeCl_3 |
| +6 | 4 | Тетраэдр | $[\text{FeO}_4]^{2-}$ |

Сравнительная характеристика элементов триады железа с d-элементами VIII группы и элементами других семейств:

– по сравнению с d-элементами других групп на элементы семейства железа в большей степени оказывает свое влияние лантаноидное сжатие (более близкие значения радиусов атомов);

– практически не характерны высшие степени окисления (для других d-элементов увеличивается в подгруппе устойчивость высшей степени окисления);

– в карбонильных соединениях проявляют степень окисления, равную нулю.

Как и других элементов d-семейства с увеличением порядкового номера элемента электронные оболочки атомов становятся прочнее (уменьшение значений энергий ионизаций).

Нахождение в природе

Содержание в земной коре (масс. доли, %): Fe – 2,0; Co – $1 \cdot 10^{-7}$; Ni – $5 \cdot 10^{-7}$.

Fe

Железо – самый распространенный после алюминия металл на земном шаре; оно составляет около 5 % земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. В свободном виде железо находят в метеоритах, изредка встречается самородное железо (феррит) в земной коре как продукт застывания магмы.

Железо входит в состав многих минералов, из которых слагаются месторождения железных руд.

Основные рудные минералы железа:

- гематит (железный блеск, красный железняк) – Fe_2O_3 (до 70% Fe);
- магнетит (магнитный железняк) – Fe_3O_4 (до 72,4 % Fe);
- гетит – FeOOH ;
- гидрогетит – $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (лимонит) (около 62 % Fe);
- сидерит – $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ (около 48,2 % Fe);
- пирит – FeS_2 .

Железо является также одним из наиболее распространенных элементов в природных водах, где среднее содержание его колеблется в интервале 0,01–26 мг/л.

Животные организмы и растения аккумулируют железо. Активно аккумулируют железо некоторые виды водорослей, бактерии.

В теле человека содержание железа колеблется от 4 до 7 г (в тканях, крови, внутренних органах).

Железо поступает в организм с пищей. Суточная потребность взрослого человека в железе составляет 11–30 мг.

Co

В природе кобальт редко встречается в виде самородков, но соединения его очень распространены (тиоарсениды, сульфиды, сульфаты, арсенаты, карбонаты, окислы и др.). Кобальт

входит в состав более 30 минералов. К ним относятся каролит (CuCo_2S_4), линнеит (Co_3S_4), кобальтин (CoAsS), сфериокобальтит (CoCO_3), смальтин (CoAs_2) и др. Как правило, кобальту в природе сопутствуют его соседи по 4-му периоду – поэтому природный кобальт, как земного, так и метеоритного происхождения, находится в виде сплавов с Fe, Ni, Mn, Cu, а также Ag, Pt, Bi, Sb, Zn. Железные метеориты содержат от 0,01 до 2 % Co и 90 % Fe (остальное никель). В морской воде приблизительно $(1-7) \cdot 10^{-10}$ % кобальта.

Поскольку кобальт необходим для жизнедеятельности людей, животных и растений, он находится в небольших количествах в виде соединений в организме человека, животных и растениях, которым необходим витамин B_{12} ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{O}_{14}\text{N}_{14}\text{PCo}$), в состав которого входит кобальт.

В небольших количествах соединения кобальта встречаются в некоторых пахотных землях, минеральных водах и морской воде.

Кобальтин (кобальтовый блеск) – CoAsS , содержит 35,4 % Co; он представляет собой блестящие, как сталь, белые или серые кубические кристаллы плотностью $6-6,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5 по шкале Мооса. Это важный источник добычи кобальта. Обычно кобальтин сопутствует халькопириту, пириту, цинковой обманке, молибдениту, магнетиту, кальциту, апатиту, кварцу, скуттерудиту, смальтину.

Ni

Природный никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: Ni^{58} (67,76 %), Ni^{60} (26,16 %), Ni^{61} (1,25 %), Ni^{63} (3,66 %), Ni^{64} (1,16 %). Никелевые руды – залежи полезных ископаемых, содержащие никель в количествах, при которых экономически целесообразно его извлечение. Используемые в промышленном производстве никелевые руды подразделяются на сульфидные медно-никелевые и силикатные. В сульфидных медно-никелевых рудах главными минералами являются пентландит, миллерит, халькопирит, кубанит, пирротин, магнетит, нередко сперрилит.

Ni в земной коре – спутник Fe и Mg, что объясняется сходством их валентности (II) и ионных радиусов; в минералы

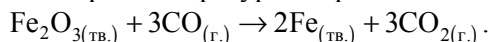
двухвалентных железа и магния никель входит в виде изоморфной примеси. Собственных минералов никеля известно 53; большинство из них образовалось при высоких температурах и давлениях, при застывании магмы или из горячих водных растворов. Месторождения никеля связаны с процессами в магме и коре выветривания. Промышленные месторождения никеля (сульфидные руды) обычно сложены минералами никеля и меди. На земной поверхности, в биосфере никель – сравнительно слабый мигрант. Его относительно мало в поверхностных водах, в живом веществе. В районах, где преобладают ультраосновные породы, почва и растения обогащены никелем.

Получение

Fe

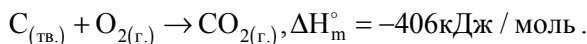
Получение из железной руды производится в две стадии. Оно начинается с подготовки руды – измельчения и нагревания. Руду измельчают на куски диаметром не более 10 см. Затем измельченную руду прокаливают для удаления воды и летучих примесей.

На второй стадии железную руду восстанавливают до железа с помощью оксида углерода в доменной печи. Восстановление проводится при температурах порядка 700 °С:

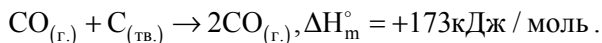


Для повышения выхода железа этот процесс проводится в условиях избытка диоксида углерода CO_2 .

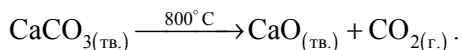
Моноксид углерода CO образуется в доменной печи из кокса и воздуха. Воздух сначала нагревают приблизительно до 600 °С и нагнетают в печь через особую трубу-фурму. Кокс сгорает в горячем сжатом воздухе, образуя диоксид углерода. Эта реакция экзотермична и вызывает повышение температуры выше 1700 °С:



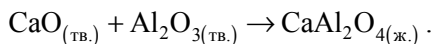
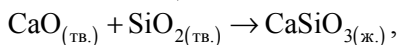
Диоксид углерода поднимается вверх в печи и реагирует с новыми порциями кокса, образуя моноксид углерода. Эта реакция эндотермична:



Железо, образующееся при восстановлении руды, загрязнено примесями песка и глинозема. Для их удаления в печь добавляют известняк. При температурах, существующих в печи, известняк подвергается термическому разложению с образованием оксида кальция и диоксида углерода:



Оксид кальция соединяется с примесями, образуя шлак. Шлак содержит силикат кальция и алюминат кальция:



Железо плавится при 1540°C . Расплавленное железо вместе с расплавленным шлаком стекают в нижнюю часть печи. Расплавленный шлак плавает на поверхности расплавленного железа. Периодически из печи выпускают на соответствующем уровне каждый из этих слоев.

Доменная печь работает круглосуточно, в непрерывном режиме. Сырьем для доменного процесса служат железная руда, кокс и известняк. Их постоянно загружают в печь через верхнюю часть. Железо выпускают из печи четыре раза в сутки через равные промежутки времени. Оно выливается из печи огненным потоком при температуре порядка 1500°C .

Железо, выплавленное в доменной печи, разливают в песочные изложницы. Такое железо называется чугуном. Содержание железа в чугуне составляет около 95 %. Чугун представляет собой твердое, но хрупкое вещество с температурой плавления около 1200°C .

Производство стали

Стали подразделяются на два типа. *Углеродистые стали* содержат до 1,5 % углерода. *Легированные стали* содержат не только небольшие количества углерода, но также специально вводимые примеси (добавки) других металлов.

Кислородно-конвертерный процесс. В последние десятилетия производство стали революционизировалось в результате разработки кислородно-конвертерного процесса (известного

также под названием Линца-Донавица). Этот процесс начал применяться в 1953 г. на сталеплавильных заводах в двух австрийских металлургических центрах – Линце и Донавице.

Кислородно-конвертерный процесс используется главным образом для получения углеродистых сталей. Он характеризуется большой производительностью. За 40–45 мин. в одном конвертере может быть получено 300–350 т стали.

Электросталеплавильный процесс. Электрические печи используют главным образом для превращения стального и чугунного металлолома в высококачественные легированные стали, например, в нержавеющую сталь.

Со

Сырьем для получения кобальта служат кобальтовые руды. В состав руд входят такие минералы, как кобальтин («кобальтовый блеск» – белые, розовые зернистые агрегаты, кристаллы, CoAsS), так называемые «кобальтовые цветы» (минералы малинового цвета подкласса арсенатов – $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, крайний член изоморфного ряда эритрин – аннабергит, $\text{Ni}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, являющиеся продуктом выветривания кобальтина и арсенидов кобальта и никеля), а также линнеит, скуттерудит, шмальтинхлоантит, пентландит. В качестве сырья для получения кобальта может служить пирит (серный колчедан, железный колчедан), самый распространенный минерал класса сульфидов FeS_2 , содержащий примеси Cu, Au, Fe, Ni, Co и др.

Поэтому кобальтсодержащее сырье (часто это никелевые руды, содержащие кобальт как примесь) сначала обогащают, получают из него концентрат. Далее для извлечения кобальта концентрат или обрабатывают растворами серной кислоты или аммиака, или методами пирометаллургии перерабатывают в сульфидный или металлический сплав. Этот сплав затем выщелачивают серной кислотой. Иногда для извлечения кобальта проводят сернокислотное «кучное» выщелачивание исходной руды (измельченную руду размещают в высоких кучах на специальных бетонных площадках и сверху поливают эти кучи выщелачивающим раствором).

Для очистки кобальта от сопутствующих примесей все более широко применяют экстракцию. Наиболее сложная задача при очистке кобальта от примесей – это отделение кобальта от наиболее близкого к нему по химическим свойствам никеля.

Сырой кобальт очищают плавлением в высоком вакууме, методом зонной плавки или электролитическим рафинированием.

Ni

Около 80 % никеля от общего его производства получают из сульфидных медно-никелевых руд. После селективного обогащения методом флотации из руды выделяют медный, никелевый и пирротиновый концентраты. Никелевый рудный концентрат в смеси с флюсами плавят в электрических шахтах или отражательных печах с целью отделения пустой породы и извлечения никеля в сульфидный расплав (штейн), содержащий 10–15 % Ni.

Физические свойства

Таблица 9.3

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | Fe | Co | Ni |
|------------------------------|------|------|------|
| Температура кипения, °C | 2870 | 2960 | 2900 |
| Температура плавления, °C | 1536 | 1493 | 1453 |
| Плотность, г/см ³ | 7,87 | 8,84 | 8,91 |

Железо – блестящий серебристо-белый пластичный металл. Легко намагничивается и размагничивается. Плотность 7870 кг/м³. При 1539 °C железо плавится, а при 2740 °C кипит. Оно обладает хорошей ковкостью, электрической проводимостью и теплопроводностью.

Железо имеет несколько модификаций. До 769 °C устойчиво α -железо с объемноцентрированной кубической решеткой и ферромагнитными свойствами. При 769 °C α -Fe переходит в β -Fe; исчезают ферромагнитные свойства и железо становится парамагнитным, но кристаллическая структура его существенно не изменяется. При 910 °C происходит полиморфное превращение, при котором изменяется структура, – образуется гра-

нецентрированная кристаллическая решетка γ -Fe, но металл остается парамагнитным. При 1400 °С происходит новый полиморфный переход и образуется δ -Fe с объемноцентрированной кубической решеткой, существующее вплоть до температуры плавления железа (1539 °С). При высоких давлениях существует ε -Fe с гексагональной плотноупакованной решеткой, которое также образуется и при нормальном давлении при легировании железа рядом элементов.

В зависимости от способа получения кобальт может представлять собой блестящий серебристо-белый металл с красноватым оттенком, во многом похожий на железо, либо черно-синий порошок, или же серую губчатую и хрупкую массу. Его плотность составляет 8,9 г/см³, температура плавления – 1494 °С, температура кипения около 2960 °С.

Кобальт обладает твердостью 5,5 по шкале Мооса (он тверже железа), более хрупок, чем сталь. Он обладает ферромагнитными свойствами (точка Кюри 1121 °С), которые исчезают при температуре выше 1150 °С (образуется парамагнитная модификация); тягуч, плохо поддается ковке.

Компактный никель – металл серебристо-белого цвета с характерным блеском, очень ковкий и пластичен. Никель, выделенный из соединений или сплавов, – серо-чёрный порошок.

Никель, как и его аналоги кобальт и железо, ферромагнитен; теряет ферромагнитные свойства при 358 °С (точка Кюри). Магнитное насыщение 6084 гаусс (15 °С). Коэрцитивная сила для мягкого никеля 1,6 э. Все сплавы никеля с другими ферромагнетиками также ферромагнитны. В сплавах с парамагнетиками ферромагнитные свойства, как правило, исчезают лишь при малых концентрациях никеля. Ферромагнетиками являются и некоторые соединения никеля (NiO, NiS₂, Ni₃N).

Никель – ковкий и тягучий металл, из него можно приготовить тончайшие листы и трубки. Предел прочности при растяжении 40–50 кГ/мм², предел упругости 8 кГ/мм², предел текучести 12 кГ/мм². Относительное удлинение – 40 %; относительное сужение – 70 %. Модуль нормальной упругости 20500 кГ/мм². Твёрдость по Бринеллю 60–80 кГ/мм².

Химические свойства

Таблица 9.4

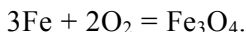
Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Fe | Co | Ni |
|--------------------------------|-------|--------|-------|
| $E^0 (Z^2 \cdot p - p / Z), В$ | -0,44 | -0,277 | -0,25 |

Железо – металл умеренной химической активности.

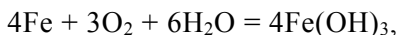
В химическом отношении никель сходен, с одной стороны, с железом и кобальтом, с другой – с медью и благородными металлами. Как и другие элементы VIII группы, никель проявляет переменную валентность. Разнообразие валентных состояний никеля особенно характерно для комплексных соединений. В простых соединениях никель обычно двухвалентен. Никель – металл средней активности.

В порошкообразном состоянии железо легко окисляется кислородом воздуха, давая при этом оксид железа (III) или Fe_3O_4 :



В сухом воздухе при температурах до 200 °С на поверхности компактного железа образуется тончайшая оксидная пленка, защищающая металл от дальнейшего окисления. Выше 200 °С скорость коррозии железа увеличивается, образуется слой окалины; внутренняя зона её состоит из вюстита Fe_xO ($x = 0,89–0,95$), поверх него лежит слой Fe_3O_4 , затем Fe_2O_3 . Железо высокой чистоты устойчиво на воздухе и в воде вследствие образования на поверхности сплошной пленки оксидов.

Во влажном воздухе железо легко окисляется и покрывается ржавчиной:



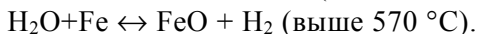
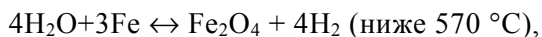
ржавчина также содержит и гидроксиды железа, в основном $FeO(OH)$.

При обычной температуре на воздухе компактный кобальт устойчив. С парами воды, содержащимися в воздухе, водой, растворами щелочей и карбоновых кислот кобальт не взаимодействует. Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность кобальта, как пассивирует она и поверхность железа.

В сухом или влажном воздухе металлический кобальт при нагревании выше 300 °С покрывается оксидной пленкой, образуя окислы Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO . При действии паров воды на нагретый до красного каления металлический кобальт образуется CoO .

Взаимодействие никеля с кислородом начинается при 500 °С. Однако металл, выделенный в очень мелкодисперсном состоянии, пирофорен – на воздухе самовоспламеняется.

Взаимодействие железа с водяным паром при высоких температурах ведет к образованию окислов железа и водорода по уравнениям:



Кобальт-магниевого сплава энергично разлагает воду на холоду.

Железо способно поглощать H_2 при травлении кислотами и в процессе катодного выделения железа при электролизе. Адсорбируясь на дефектах структуры, водород резко снижает прочность и пластичность железа (водородная хрупкость). Твердое железо поглощает H_2 с образованием твердых растворов внедрения. Растворимость H_2 в железе при комнатной температуре менее 0,005 %, в расплавленном железе – почти в 25 раз больше. Гидриды железа существуют только при высоких давлениях H_2 ; известны гидриды интерметаллидов железа, например, TiFeH_2 . С CO железо образует карбонилы, в которых формально проявляет нулевую степень окисления.

Азот в малых концентрациях образует с железом твердые растворы внедрения, в больших – нитриды Fe_2N и др. При нормальном давлении около 917 °С растворимость N_2 в $\alpha\text{-Fe}$ до 0,01 ат. %, в $\gamma\text{-Fe}$ около 0,1 ат. %.

При нагревании железо реагирует с галогенами, особенно легко с Cl_2 , так как образующийся FeCl_3 летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки. Напротив, FeF_3 нелетуч, поэтому компактное железо устойчиво к действию F_2 до 250–300 °С.

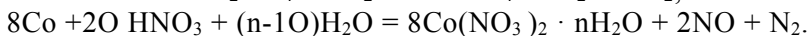
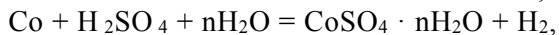
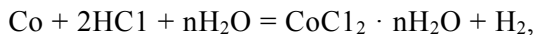
Железо реагирует с разбавленными кислотами, образуя соли Fe (II) .

Разбавленная азотная кислота окисляет железо до нитрата железа (III):



Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют железо благодаря образованию не растворимой в кислотах оксидной пленки.

Металлический кобальт медленно растворяется в разбавленных кислотах HCl , H_2SO_4 и быстро – в разбавленной HNO_3 , поскольку нормальный потенциал системы Co/Co^{2+} равен $-0,277$ в:



Под действием дымящей HNO_3 на холоду кобальт пассивируется. Плавиковая кислота и царская водка реагируют с кобальтом на холоду. При комнатной температуре ледяная уксусная, щавелевая, лимонная и винная кислоты очень медленно растворяют металлический кобальт. Расплавленное едкое кали (550°) также растворяет металлический кобальт.

В ряду напряжений никель стоит правее железа и поэтому медленнее, чем Fe , растворяется в разбавленных кислотах. Этому способствует также его анодная пассивация. По отношению к воде (а также к совместному действию воды и воздуха) никель устойчив. Органические кислоты – уксусная, щавелевая и другие – действуют на никель лишь после длительного соприкосновения с ним. Серная и соляная кислоты медленно растворяют никель; в разбавленной азотной кислоте никель растворяется очень легко. Концентрированная HNO_3 пассивирует никель, однако в меньшей степени, чем железо.

При взаимодействии с кислотами образуются соли двухвалентного никеля. Почти все соли Ni^{2+} и сильных кислот хорошо растворимы в воде, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Труднорастворимы соли таких сравнительно слабых кислот, как угольная и фосфорная.

Железо не растворимо в воде и растворах холодных щелочей, реагирует с горячими концентрированными растворами щелочей.

Сильные щелочи на никель не действуют, но он растворяется в аммиачных растворах в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием растворимых аммиакатов.

Кобальт вытесняет медь, серебро, ртуть, палладий, платину и золото из растворов их солей.

Со многими металлами (Bi, Sn, Ti, U, V, W, Zn, Zr и др.) никель образует интерметаллические соединения. С элементами VIII группы, а также с Cu и некоторыми другими никель даёт непрерывный ряд твёрдых растворов.

Химическая реакционная способность кобальта наглядно иллюстрируется следующей схемой:

| | | |
|---------|-------------|---|
| Кобальт | комн. темп. | с разб. $\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ |
| | нагревание | на воздухе $\rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4, \text{CoO}$ с водяным паром $\rightarrow \text{CoO}$ с галогенами $\rightarrow \text{CoBr}_2, \text{CoI}_2, \text{CoF}_3, \text{CoF}_2$ с серой $\rightarrow \text{CoS}$ с $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Co}_3\text{N}, \text{Co}_2\text{N}, \text{Co}_3\text{N}_2$ с фосфором или $\text{PH}_3 \rightarrow \text{CoP}_3, \text{CoP}, \text{Co}_2\text{P}$ с $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CoS}$ с $\text{CO} \rightarrow \text{Co}_2(\text{CO})_8$ |

Жидкое железо неограниченно растворяет Al, Cu, Mn, Ni, Co, Si, Ti, хорошо растворяет V, Cr и Pt, ограниченно – Mo, Sn, C, S, P, As, H_2 , N_2 , O_2 , не растворяет Pb, Ag, Bi. С углеродом образует твердые внедрения – феррит и мартенсит с α -Fe, аустенит с γ -Fe. В сплавах железа углерод присутствует также в виде графита и цементита Fe_3C . В зависимости от содержания углерода в железе различают: мягкое железо ($< 0,2\%$ C), сталь ($0,2\text{--}1,7\%$ C) и чугун ($1,7\text{--}5\%$ C).

Применение

Авиастроение, ракетная и ядерная техника

Со

При облучении нейтронами в атомном реакторе кобальт переходит в радиоактивный изотоп ^{60}Co . Это радиоактивное вещество обладает очень интенсивным гамма-излучением; период его полураспада 5,2 года.

Ni

В последние годы сплавы никеля используются в конструкциях атомных реакторов.

Электротехника

Со

В чистом виде кобальт не применяют, но он является важнейшим компонентом сплавов и специальных сталей. Это прежде всего магнитотвердые (магнитожесткие) материалы – соединения редкоземельных элементов (главным образом самария и эрбия) с кобальтом – и магнитомягкие. Магнитные сплавы на основе кобальта используют при изготовлении сердечников электромоторов, их применяют в трансформаторах и в других электротехнических устройствах. Для изготовления головок магнитной записи применяют кобальтовые магнитомягкие сплавы.

Защита от коррозии

Со

Также кобальт входит в состав жаропрочных, коррозионно-стойких сплавов. Стали для изготовления режущих инструментов (сверла, резцы) часто содержат кобальт. В ряде случаев этот металл используют в качестве гальванических покрытий, поскольку они являются более устойчивыми к воздействию слабых кислот, чем хромовые или никелевые. По этой же причине тонким слоем кобальта иногда покрывают столовые ножи для защиты от воздействия агрессивных сред.

Ni

Значительное количество никеля расходуется для производства антикоррозионных покрытий.

Металлургия

Ni

подавляющая часть никеля используется для получения сплавов с другими металлами (Fe, Cr, Cu и прочие), отличающихся высокими механическими, антикоррозионными, магнитными или электрическими и термоэлектрическими свойствами.

Изготовление приборов

Co

Прибор, называемый гамма-толщиномером, быстро и с большой степенью точности определяет толщину обшивки судовых корпусов, стенок труб, паровых котлов и других изделий, когда к их внутренней поверхности невозможно подобраться и поэтому обычные приборы оказываются бессильны.

Ni

Значительное количество никеля расходуется для производства щелочных аккумуляторов химической аппаратуры.

Производство веществ

Co

Металл, его соли и соединения применяются главным образом в качестве катализаторов различных химических процессов.

Например, тонкий порошок металлического кобальта – катализатор в реакциях гидро- и дегидрогенизации.

Ni

Металлический никель в дисперсной форме широко применяют как катализатор. Никель является также активным катализатором дегидрогенизации, однако на практике используется для этой цели редко из-за его спекаемости при высокой температуре (в условиях дегидрогенизации) и способности вызывать побочные реакции (например, крекинг). На никелевых катализаторах протекают также реакции окисления, изомеризации, конденсации и др. Промышленное значение имеет конверсия метана водяным паром на никель с добавкой Al_2O_3 , синтез углеводородов из $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ на $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ и др.

Медицина

Co

Радиоактивный кобальт применяется в медицине: крупинки изотопа кобальт-60, помещенные в медицинские «пушки»,

не причиняя вреда организму человека, бомбардируют гамма-лучами внутренние злокачественные опухоли, губительно влияя на быстро размножающиеся больные клетки, приостанавливая их деятельность и тем самым ликвидируя очаги болезни.

Биологическая роль

Fe

Железо относится к тем микроэлементам, биологические функции которых изучены наиболее полно.

Значение железа для организма человека, как и в целом для живой природы, трудно переоценить. Подтверждением этому может быть не только большая распространенность его в природе, но и важная роль в сложных метаболических процессах, происходящих в живом организме. Биологическая ценность железа определяется многогранностью его функций, незаменимостью другими металлами в сложных биохимических процессах, активным участием в клеточном дыхании, обеспечивающем нормальное функционирование тканей и организма человека.

Ценным его свойством является способность легко окисляться и восстанавливаться, образовывать сложные соединения со значительно отличающимися биохимическими свойствами, непосредственно участвовать в реакциях электронного транспорта.

Ионы железа входят в состав каждой клетки тела человека в незначительных количествах. Ионы Fe^{3+} входят в состав гемоглобина крови и некоторых окислительных ферментов, например, оксидазы и др. Ионы железа возбуждают деятельность кровеносных органов, стимулируют рост тканей. Недостача железа в организме вызывает различные формы малокровия.

FeCl_3 применяется как кровоостанавливающее средство.

Железо – один из наиболее важных микроэлементов. Его основная биологическая роль в организме – вхождение в состав гемоглобина эритроцитов крови и железосодержащих ферментов. В теле взрослого человека содержится 3–4 г железа. Функ-

цию переноса кислорода вдыхаемого воздуха (в составе гемоглобина) осуществляет примерно 60 % этого количества железа. Организм очень экономно использует этот микроэлемент в процессе кроветворения: железо, которое высвобождается при разрушении отработавших свой срок эритроцитов, повторно используется на те же цели. Кроме того, около 20 % железа организма депонируется на случай повышенной в нем потребности. Вместе с тем при столь, казалось бы, надежной, предусмотренной самой природой системе предупреждения недостаточности железа железodefицитные анемии не редкость. Причина тому – преобладание в питании растительной пищи с незначительным содержанием железа, которое в ряде мест осложняется пониженным его содержанием в почвах и распространенностью желудочно-кишечных заболеваний, препятствующих усвоению железа из пищи. Уязвимым контингентом являются женщины вследствие регулярных потерь крови при менструациях, повышенного расхода этого элемента в период беременности и кормления ребенка грудью. Испытывают недостаток железа и дети, особенно в первые месяцы и годы жизни.

Суточная потребность взрослого здорового человека в железе (10–20 мг) восполняется обычным сбалансированным питанием. Наиболее богаты железом сушеные белые грибы, печень и почки убойного скота, персики, абрикосы, рожь, зелень петрушки, картофель, репчатый лук, тыква, свекла, яблоки, айва, груши, фасоль, чечевица, горох, толокно, куриное яйцо, шпинат. Железо из различных продуктов усваивается неодинаково. Железо, входящее в состав гемоглобина крови, миоглобина мышц, мясной, рыбной пищи, клетками слизистой оболочки тонкой кишки всасывается практически полностью, чего нельзя сказать о железе, входящем в состав продуктов растительного происхождения или, например, в состав куриного яйца.

Железо, находящееся в организме человека, можно разбить на две большие группы: клеточное и внеклеточное. Соединения железа в клетке, отличающиеся различным строением, обладают характерной только для них функциональной активностью и биологической ролью для организма. В свою очередь, их можно подразделить на четыре группы:

1. Гемопротеины, основным структурным элементом которых является гем (гемоглобин, миоглобин, цитохромы, каталаза и пероксидаза).

2. Железосодержащие ферменты негеминовой группы (сукцинатдегидрогеназа, ацетил-коэнзим А-дегидрогеназа, НАДН,- цитохром С-редуктаза и др.).

3. Ферритин и гемосидерин внутренних органов.

4. Железо, рыхло связанное с белками и другими органическими веществами.

Ко второй группе внеклеточных соединений железа относятся железо-связывающие белки, трансферрин и лактоферрин, содержащиеся во внеклеточных жидкостях.

Итак, основными причинами дефицита железа могут быть:

- разнообразные кровопотери;
- недостаточное поступление и усвоение железа из пищи;
- повышенные его затраты при интенсивном росте, беременности и занятиями физической культурой.

ПДК железа

В воздух рабочей зоны на металлургических, металлообрабатывающих предприятиях поступает пыль, аэрозоли из частиц железа и его соединений. При воздействии на кожу возможны аллергические дерматиты, при вдыхании такого воздуха происходит раздражение дыхательных путей, разрушение легких, плевры, нарушения функции печени, желудочные заболевания. Поэтому установлена ПДК (предельно допустимая концентрация) для железосодержащих частиц в воздухе рабочей зоны в зависимости от типа частиц от 2 до 4 мг/м³.

Соединения железа (II) обладают общим токсическим действием. Соединения железа (III) менее ядовитые, но действуют прижигающе на пищеварительный канал и вызывают рвоту. ПДК железа в питьевой воде 0,3 мг/л.

Со

Кобальт относится к числу микроэлементов, т. е. постоянно присутствует в тканях растений и животных. Некоторые наземные растения и морские водоросли способны накапливать кобальт. Входя в молекулу витамина В¹² (кобаламина), кобальт

весьма активно влияет на поступление азотистых веществ, увеличение содержания хлорофилла и аскорбиновой кислоты. Этот витамин влияет на углеводный и жировой обмен; участвует в кроветворении. Кобальт является компонентом ряда ферментов, которые активизируют биосинтез метионина, нуклеиновых кислот и повышают содержание белкового азота.

Кобальт участвует в важнейших процессах животного организма – кроветворении, функциях нервной системы и печени, ферментативных реакциях. Кобальт участвует в ферментативных процессах фиксации атмосферного азота клубеньковыми бактериями. В организме среднего человека (масса тела 70 кг) содержится около 14 мг кобальта. Суточная потребность составляет 0,007–0,015 мг, ежедневное поступление с пищей 0,005–1,8 мг. У жвачных животных эта потребность гораздо выше, например, у дойных коров – до 20 мг. Соединения кобальта обязательно входят в состав микроудобрений. Однако избыток кобальта для человека вреден. ПДК пыли кобальта в воздухе 0,5 мг/м³, в питьевой воде допустимое содержание солей кобальта 0,01 мг/л. Чистой считается вода, в которой содержание металла не превышает тысячных долей миллиграмма на кубический дециметр.

Токсическая доза – 500 мг. Особенно токсичны пары октакарбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Другие отрасли

Со

Радиоактивный кобальт используют для контроля и регулирования уровня расплавленного металла в плавильных печах, уровня шихтовых материалов в домнах и бункерах, для поддержания уровня жидкой стали в кристаллизаторе установок непрерывной разливки.

Для изучения технологических процессов и исследования условий службы различного оборудования широкое применение находят так называемые «меченые атомы», т. е. радиоактивные изотопы ряда элементов, в том числе и кобальта.

Интересное открытие сделано французскими учеными. Они установили, что радиоактивный кобальт может с успехом служить приманкой для молний. При небольшой добавке изотопа в стержень громоотвода воздух вокруг него в результате

гамма-излучения ионизируется в значительных объемах. Грозовые разряды, возникающие в атмосфере, притягиваются, словно магнитом, к радиоактивному громоотводу. Эта новинка помогает «собирать» молнии в радиусе нескольких сот метров.

Ni

Никель имеет более 300 тысяч конечных применений и используется в строительстве, производстве транспортного оборудования, стекла, в электронике, энергетике, различных видах машиностроения.

Важнейшие соединения

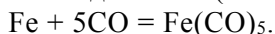
Соединения Me (0)

Железо способно образовывать соединения за счет только донорно-акцепторного взаимодействия.

Карбонилы Me (0)

Fe(CO)₅ (пентакарбонил железа)

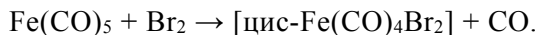
Получение: нагревание порошка железа в струе CO (при 150–200 °С) и повышенном давлении ($1 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^7$ Па):



Чаще всего используют губчатое железо или сплав железа с серой (5–7 %).

Fe(CO)₅ – желтая летучая жидкость (температура плавления – 20 °С, температура кипения 103 °С), растворимая в бензоле и эфире и не растворимая в воде, токсична, опасна, ПДК 0,8 мг/м³. Молекула имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, т. е. соответствует dsp³-гибридизации σ-связывающих орбиталей атома железа.

Окисляется O₂ воздуха, кислотами, галогенами, например:



Реагирует с анионом OH[–]:



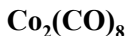
Восстанавливается щелочными металлами до карбонилферратов:



Получены также карбонилы железа и аналогов более сложного состава.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ – это двухъядерное соединение со связью Fe – Fe, в котором атомы железа связаны как непосредственно, так и через СО-мостики.

Карбонилы железа применяют в производстве порошка карбонильного железа, предназначенного для изготовления магнитов, слоев на магнитных лентах, фасонных деталях для синтеза железооксидных пигментов, Fe_2O_3 – для ферритов, как катализаторы в органическом синтезе (например, изомеризации и тепломеризации олефинов). Карбонилы железа – основные исходные соединения в синтезе железоорганических соединений.



Получение:

1. Взаимодействие смеси водорода и СО с гидроксокарбонатом кобальта при повышенном давлении.
2. Взаимодействие под давлением СО и порошка металлического $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – биядерный октакарбонил дикобальта.

Применение.

Карбонил $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ используют для получения высокодисперсного кобальта, применяемого для нанесения кобальтовых покрытий на различные материалы, в качестве антидетонаторных добавок.



В воде карбонил никеля почти не растворим, однако при соприкосновении с водой несколько гидролизуеться, выделяя зеленоватый осадок неопределенного состава. Хорошо растворяется в органических растворителях – спирте, бензоле, ацетоне и др. С разбавленными щелочами и кислотами не реагирует. Концентрированной HNO_3 и царской водкой энергично разлагается. При хранении карбонила никеля в запаянной трубке он вполне устойчив. С кислородом воздуха заметно реагирует уже на холоде, давая смесь различных продуктов окисления. При нагревании на воздухе карбонил никеля разлагается с воспла-

менением и взрывом. С хлором реагирует также энергично, образуя NiCl_2 и фосген. Не менее энергично идёт реакция с бромом и йодом. Аммиак и азот с карбонил никеля, по-видимому, не взаимодействуют. Карбонил никеля токсичен, при $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается.

Соединения Me (II)

Соли двухвалентного железа в водных растворах имеют бледно-зеленый цвет. Растворы вследствие гидролиза показывают кислую реакцию; на воздухе постепенно окисляются до Fe (III). Устойчивость растворов солей повышается в присутствии избытка кислот, тормозящих гидролиз, а вследствие этого и окисление.

Большинство простых солей кобальта (II) образуется при обработке окиси CoO или гидроокиси Co(OH)_2 различными кислотами. Соли двухвалентного кобальта, полученные при использовании сильных кислот, в большинстве растворимы, их разбавленные растворы окрашены в розовый цвет и имеют кислую реакцию благодаря гидролизу. Разбавленные растворы солей двухвалентного кобальта содержат катион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Оксиды Me (II)

FeO в природе – чрезвычайно редкий минерал иоцит.

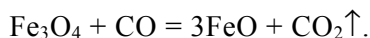
Известен **NiO**. Существование соединений NiO_2 , NiO_3 , Ni_2O_3 и Ni_3O_4 доказано недостаточно убедительно; по мнению Б.Ф. Ормонта и Н. Сиджвика, высшие оксиды никеля при обычной температуре и давлении термодинамически не устойчивы.

В природе **NiO** встречается в виде минерала бунзенита.

Получение.

FeO

1. Восстановление оксида железа (II, III) оксидом углерода (II):



2. Прокаливание в атмосфере N_2 $2\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

CoO

1. Действие кислорода или воды на металлический кобальт при температуре выше 940 °С.

2. Прокаливание соединений $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCO_3 без доступа воздуха.

NiO

Прокаливание $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или NiCO_3 при 600 °С или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при 1000 °С в отсутствие воздуха.

Физические свойства.

FeO (в технике – вюстит) – черное кристаллическое вещество, не растворимое в воде.

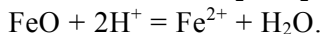
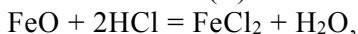
CoO – серовато-зеленый кристаллический порошок. Окись кобальта устойчива до 2860 °С, превращается в Co_3O_4 при нагревании в кислороде выше 100 °С.

NiO при комнатной температуре – зеленоватые кристаллы. Температура плавления 1950 °С. На основании рентгеновского анализа и измерения электропроводности предполагается, что в решётке **NiO** может растворяться избыток кислорода с образованием не занятых никелем узлов, при этом цвет её становится чёрным.

Химические свойства.

FeO хорошо растворим в кислотах, растворах щелочей, легко окисляется, пирофорен. После прокаливания химическая активность и пирофорность **FeO** снижаются.

Это основной оксид, легко реагирующий с кислотами, при этом образуются соли железа (II):



CoO восстанавливается до металлического кобальта водородом, углеродом, окисью углерода, кремнием, бором, алюминием, железом, спиртом или аммиаком (при нагревании).

Окись кобальта является основным окислом.

NiO в воде практически не растворима. Если она приготовлена при не очень высокой температуре, то легко растворима в кислотах. Прокаливание при высокой температуре (≈ 1000 °С) резко снижает её растворимость в разбавленных

кислотах. Водородом и окисью углерода при нагревании NiO легко восстанавливается до металла.

Применение.

FeO – промежуточный продукт в производстве железа и ферритов, компонент керамики и термостойких эмалей.

NiO используют в керамической промышленности для приготовления красок и эмалей, а также для получения катализаторов и как полупроводниковый материал.

Гидроксиды Me (II)

Получение.

Fe(OH)₂

Действие щелочи на водные растворы солей Fe (II).

Co(OH)₂

Добавление растворов солей кобальта (II) к растворам щелочей при нагревании. Образуется устойчивая модификация β -Co(OH)₂ в виде розового осадка.

В коллоидном состоянии Co(OH)₂ окрашен в коричневый цвет.

Ni(OH)₂

Взаимодействие растворов никелевых солей при прибавлении щелочей (pH 7).

Физические свойства.

Fe(OH)₂

Растворимость в воде 0,00015 г в 100 г (18 °C).

Co(OH)₂ существует в виде двух модификаций: α -Co(OH)₂ и β -Co(OH)₂. Метастабильная модификация α -Co(OH)₂ образуется в виде синего осадка при добавлении растворов щелочей к солям кобальта (II) (около 0 °C).

Ni(OH)₂

Свежеприготовленный Ni(OH)₂ напоминает объёмный осадок яблочного цвета, который при долгом стоянии в соприкосновении с раствором переходит в зелёные гексагональные кристаллы.

Химические свойства.

Fe(OH)₂

Быстро окисляется до FeO(OH). Растворяется в кислотах, растворах щелочей с образованием гидроксоферратов (II), например, Na₂[Fe(OH)₄], и растворах NH₄Cl.

Ni(OH)₂

При прокаливании при 230 °С переходит в NiO. Последние следы воды удаляются при 360 °С. В кислотах, а также в растворах аммиака и солей аммония Ni(OH)₂ легко растворима. Если на растворы солей Ni (II) действовать щелочью в присутствии сильных окислителей (NaOCl), то выпадает чёрный осадок, близкий по составу к Ni(OH)₃.

Применение.

Fe(OH)₂ – промежуточный продукт при получении оксидов железа и активной массы железоникелевых аккумуляторов.

Co(OH)₂. Обе модификации Co(OH)₂ слабо растворимы в воде, растворимы в теплых концентрированных растворах щелочей, минеральных кислотах и большинстве органических кислот, образуют Co₃O₄ · nH₂O при нагревании на воздухе.

Ni(OH)₂ – сильный окислитель, используется при изготовлении щелочных аккумуляторов.

Соли Me (II) бескислородных кислот

Галогениды Me(II)

Галогениды никеля – соединения никеля с F, Cl, Br и I, в которых Ni обычно двухвалентен. Из растворов кристаллизуются гидраты галогенидов никеля. Безводные галогениды никеля можно получить либо непосредственно из элементов, либо прокаливанием соответствующих гидратов или аммиакатов. При обработке растворов галогенидов никеля щелочью могут быть получены оксигалогениды никеля.

FeCl₂ – бесцветные кристаллы, желтеющие на воздухе вследствие окисления. Из водного раствора ниже 12,3 °С кристаллизуется гексагидрат.

Получение безводного FeCl₂:

1. Действие газообразного HCl на стружку Fe при 500 °С.

2. Восстановление FeCl_3 водородом.

Получение раствора FeCl_2 : реакция железа с соляной кислотой.

Применение.

Используется для получения FeCl_3 , как катализатор в органическом синтезе, компонент антианемичных препаратов.

CoCl_2

Получение:

1. Действие хлора на порошок или стружку металлического кобальта при 550–600 °С.

2. Термическое разложение соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:
$$6[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{CoCl}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 22\text{NH}_3 + \text{N}_2.$$

3. Дегидратация кристаллогидратов $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$) в атмосфере HCl при 150–175 °С.

CoCl_2 образует парамагнитные сильногигроскопичные голубые гексагональные кристаллы, растворима в воде, спирте, ацетоне. Известны кристаллогидраты $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4$) – розовый и $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 5, 1$) – синий. Гексагидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или аквасоль $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$) выделяется в виде красных кристаллов при испарении раствора окиси, гидроокиси или карбоната кобальта (III) и разбавленной HCl (1 : 1).

Применение.

Хлорид кобальта придает стекломассе синюю окраску, поэтому он применяется для производства синего и голубого декоративного стекла.

NiCl_2

Получение (безводный NiCl_2):

1. Прокаливание порошка Ni с Cl_2 .

2. Действие CCl_4 на NiO и др.

Это золотистые гексагональные кристаллы, в воде и в спирте NiCl_2 легко растворим.

Применение.

При восстановлении NiCl_2 водородом получают высокодисперсный никель, используемый в качестве катализатора.

Соли Me (II) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me(II)

FeSO₄

FeSO₄ – бесцветные, очень гигроскопичные кристаллы; растворим в воде. Из водного раствора при температурах от –1,82 до 56,8 °С кристаллизуется гептагидрат, в интервале 56,8–64 °С – тетрагидрат, выше 64 °С – моногидрат.

FeSO₄ · 7H₂O (гептагидрат) (техническое название – железный купорос, в природе – минерал мелантерит) – голубовато-зеленые кристаллы; растворим в воде. FeSO₄ · 4H₂O (тетрагидрат) – зеленые кристаллы.

Применение: FeSO₄ – компонент электролита в гальванотехнике, консервант древесины, фунгицид; его используют также для получения пигментов.

NiSO₄

Получение.

Сульфат никеля – одна из наиболее употребительных солей никеля; используется для получения чистого электролитического никеля; в гальванотехнике – для никелирования металлов; в последнем случае используется также никельаммоний-сульфат (NH₄)₂[NiSO₄]₂·6H₂O. Сульфат никеля применяют также для изготовления аккумуляторов, в жировой и парфюмерной промышленности, для приготовления катализаторов и пр.

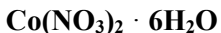
Это лимонно-жёлтые ромбические кристаллы, во влажном воздухе медленно окрашивается в зелёный цвет в связи с поглощением воды.

Нитраты Me(II)

Известны нитраты Fe (II), существует в виде кристаллогидратов.

Fe(NO₃)₂ · 6H₂O (гексагидрат) – светло-зеленые кристаллы с ромбической решеткой; температура плавления 60,5 °С. Растворимость в воде (г в 100 г, в расчете на безводную соль): 71,03 (0 °С), 86,95 (24 °С) и 166,67 (60,5 °С). В равновесии с насыщенным водным раствором существует в интервале от –12

до 60,5 °С и концентрации раствора 39–62,5 %, при более низких температурах и концентрациях устойчив наонагидрат нитрата Fe (II). Безводный нитрат Fe (II) и его гидраты неустойчивы, легко окисляются на воздухе.



Получение: упаривание растворов, полученных растворением металлического кобальта, окиси или карбоната кобальта (II) в разбавленной HNO_3 .

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – красные моноклинные призматические кристаллы с плотностью 1,80–1,83 г/см³ и температурой плавления 38 °С. Оно гигроскопично, растворимо в воде, спирте.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ – зеленовато-жёлтые очень гигроскопичные кристаллы. Растворимость в воде (вес. %): 44,2 (0 °С), 50 (25 °С) и 69,2 (99,4 °С). Из водных растворов (зелёного цвета) кристаллизуются гидраты нитрата никеля: до –3 °С $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, от –3 °С до 54 °С $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, от 54 °С до 85,4 °С $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выше 85,4 °С $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Устойчивый при обычных условиях гексагидрат имеет плотность 2,037 г/см³ (22 °С); плавится в кристаллизационной воде при 56,7 °С.

Применение: при 105 °С нитрат никеля разлагается с образованием чистого тонкодисперсного NiO, что используется для получения последнего.

При восстановлении нитрата никеля водородом образуется металлический Ni с высокоразвитой поверхностью, используемый как катализатор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ служит промежуточным продуктом при получении и других соединений Ni, например, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, применяющегося в щелочных аккумуляторах.

Карбонаты Me(II)



Получение: нагревание кристаллогидрата в запаянной трубке (безводный).

Карбонат никеля в безводном состоянии неустойчив; на воздухе легко присоединяет воду, образуя кристаллогидрат.

Безводный карбонат никеля – голубовато-зелёные кристаллы, очень плохо растворимые в воде и холодной HCl ,

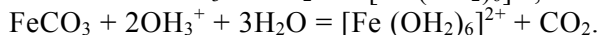
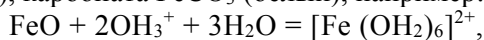
но растворимые в сильных кислотах. Теплота образования $\Delta H^0_{298} = -163,2$ ккал/моль.

Комплексные соединения Fe (II)

Fe

Для железа (II) наиболее типично координационное число 6, что соответствует октаэдрическому расположению связей в комплексах и структурных единицах.

В водных растворах существуют катионные аквакомплексы $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, имеющие бледно-зеленую окраску. Гексааквакомплексы образуются при растворении в воде солей Fe (II) или при взаимодействии с разбавленными кислотами железа, оксида FeO (черный), гидроксида Fe(OH)₂ (зеленый), сульфида FeS (черный), карбоната FeCO₃ (белый), например:

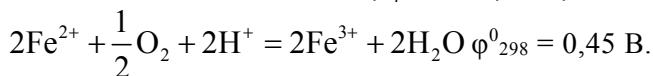
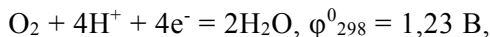


Железо (II) образует соли почти со всеми анионами. При выпаривании из водных растворов обычно выделяются зеленые кристаллогидраты, например Fe(ClO₄)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₂ · 6H₂O, FeSO₄ · 7H₂O, FeBr₂ · 6H₂O, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6H₂O (соль Мора).

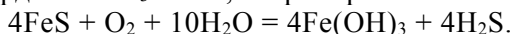
Как и большинство других комплексов железа (II), акваион $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ парамагнитен.

Ион $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ довольно легко окисляется до $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.

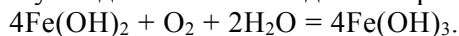
Стандартный потенциал системы $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ равен 0,77 В, поэтому ион Fe²⁺ может окисляться молекулярным кислородом:



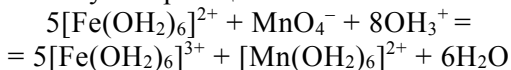
В присутствии влаги постепенно окисляются кислородом воздуха твердые FeCO₃ и FeS, например:



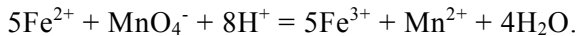
Особо легко окисление идет в щелочной среде. Так, Fe(OH)₂ в момент получения тотчас начинает переходить в Fe(OH)₃, поэтому бледно-зеленый осадок быстро темнеет:



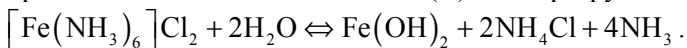
В аналитической практике для количественного определения Fe^{2+} используется реакция



или



Из катионных комплексов железа (II) известны также аминокомплексы $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Аммиакаты образуются за счет взаимодействия аммиака с безводными соединениями железа (II), например, с его галогенидами. Аммиакаты устойчивы лишь в твердом состоянии и в насыщенных растворах аммиака. При растворении в воде аммиакаты железа (II) легко разрушаются:



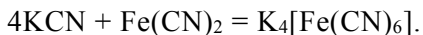
Значительно более устойчивы в растворах хелатные аминокомплексы. Важнейшим хелатным комплексом железа (II) является так называемый *гем*-комплекс порфирина с Fe (II). Гем входит в состав гемоглобина, выполняющего в организме функцию переносчика кислорода. Активным центром в процессе связывания кислорода является атом железа (II) гема. Процесс присоединения кислорода обратим: в легких, где парциальное давление кислорода высокое, молекула кислорода присоединяется к атому железа (II), а в тканях, где парциальное давление кислорода низкое, кислород освобождается.

Производные анионных комплексов железа (II) – ферраты (II) – в большинстве малостойки и напоминают двойные соли. К ним относятся, например, $\text{M}_2^{+1}[\text{FeCl}_4]$ и $\text{M}_2^{+1}[\text{Fe}(\text{NCS})_4]$. При кипячении (в восстановительной атмосфере) в концентрированных щелочах $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образует гексагидроксиферраты (II), например, зеленые $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$. В воде гексагидроксиферраты (II) полностью разрушаются.

Для железа (II) наиболее устойчив и легко образуется цианидный комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_y = 8 \cdot 10^{36}$):



Цианид железа (II) $\text{Fe}(\text{CN})_2$, как и цианиды других d-элементов, в воде не растворяется, но за счет комплексообразования легко растворяется в присутствии основных цианидов:

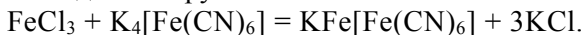


При действии на гексацианоферраты (II) сильных кислот получается $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – белый мелкокристаллический диамагнитный порошок, хорошо растворимый в воде, весьма сильная (железистосинеродистая) кислота.

Из цианоферратов (II) наиболее широко применяются $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Гексацианоферрат (II) калия получали сплавлением кровавых отбросов боен (в частности крови) с поташем и железными опилками, что дало ему название «желтой кровавой соли». В настоящее время исходным продуктом для его получения служат цианистые соединения, выделяемые в качестве побочного продукта при сухой перегонке каменного угля.

Гексацианоферраты (II) d-элементов, например, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, имеют координационную структуру. В их кристаллах атомы Fe и соответствующего d-элемента связаны через CN-группы. Таким образом, они представляют собой смешанные цианиды. Многие из них имеют интенсивную окраску, в воде растворимы плохо.

Желтая кровавая соль широко используется в аналитической практике для обнаружения ионов Fe^{3+} :

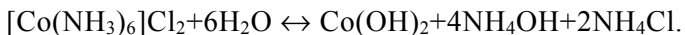


При этом образуется соединение интенсивного синего цвета – $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$, которое часто называют берлинской лазурью.

Со

Координационные соединения кобальта (II) довольно неустойчивы и легко окисляются до соединений кобальта (III). Координационные соединения кобальта (II) нельзя отнести к типичным комплексам; они образуются в отсутствие окислителей (кислорода воздуха). Исключением являются некоторые трудно растворимые комплексы и ряд соединений, у которых лигандами служат молекулы с восстановительными свойствами, например, гидразин.

Многочисленные безводные соли кобальта (II), такие как сульфаты, могут присоединять шесть молекул аммиака, образуя неустойчивый комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, который разлагается водой по уравнению:

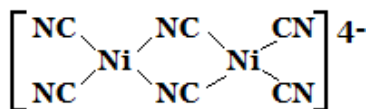


Поскольку равновесие реакции смещено влево, аммиак в присутствии солей аммония не осаждает $\text{Co}(\text{OH})_2$.

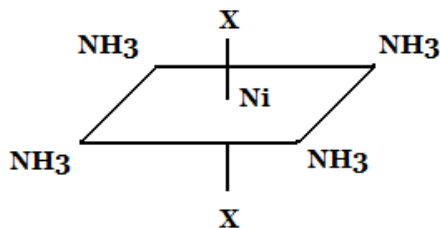
Ni

Никель, как двухвалентный, так и в менее обычных валентных состояниях, образует многочисленные комплексные соединения. Наиболее распространены комплексы Ni (II). Комплексы Ni (0), Ni (I), Ni (III) и Ni (IV) немногочисленны и мало изучены. Для Ni (0) и Ni (I) характерно координационное число 4; для Ni (II) – 4 и 6; наконец, Ni (III) и Ni (IV) исключительно гексакоординационны. Структурно комплексы никеля охарактеризованы неполно.

Как показало изучение дифракции электронов, карбонил $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и некоторые другие производные Ni (0) имеют тетраэдрическое строение. Комплексы Ni (I) в ряде случаев имеют полимерное строение; например, рентгеноструктурные исследования показали, что ион $[\text{Ni}(\text{CN})_3]^{2-}$ построен следующим образом:



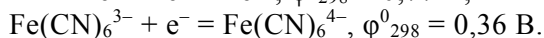
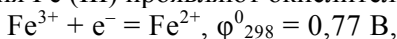
Некоторые производные Ni (II) с координационным числом 4 имеют плоское строение. Таковы, например, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ и многие внутрикомплексные соединения. Существуют указания (изучение магнитных свойств, цветности, спектров поглощения), что аналогичные по составу соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]$, где X – Cl, Br, SCN, содержат тетраэдрически построенный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Однако недавно было показано (результаты рентгеноструктурного исследования), что в твёрдом состоянии такие соединения содержат Ni (II) с координационным числом 6 (а не 4) и построены октаэдрически:



Гексакоординационные Ni (III) и Ni (IV) характеризуются октаэдрическим строением.

Соединения Me (III)

Соединения Fe (III) проявляют окислительные свойства:



Известно ограниченное число простых соединений трехвалентного кобальта. Они относительно не устойчивы, обнаруживают окислительные свойства и легко гидролизуются с образованием солей кобальта (II) и выделением кислорода. Хотя квасцы кобальта (III) относятся к устойчивым соединениям кобальта, все же они менее устойчивы, чем алюминиевые, железные (III) и хромовые(III) квасцы.

Получение солей Fe (III):

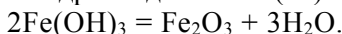
1. Окисление солей Fe (II).
2. Растворение свежесозданной гидроокиси Fe (III) в кислотах.

Оксиды Me (III)

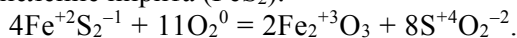
Получение.

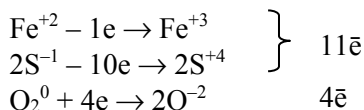
Fe₂O₃

1. Низкотемпературное окисление Fe₃O₄ и Fe – получение γ- Fe₂O₃.
2. Гидролиз и окисление растворов солей Fe(II) – δ – Fe₂O₃.
3. Разложение гидроксида железа (III):



4. Окисление пирита (FeS₂):





Co₂O₃

1. Дегидратация Co₂O₃ · nH₂O (250 °С).

2. Прокаливание Co(NO₃)₂ при 180 °С.

Co₂O₃ · (3–1)H₂O

1. Окисление CoO или Co₃O₄ во влажном воздухе.

2. Окисление в щелочной среде водной суспензии Co(OH)₂ под действием кислорода воздуха, хлорной или бромной воды, H₂O₂, K₂S₂O₈, KBrO.

3. Действие растворов щелочей на фториды, хлориды, сульфаты и селенаты кобальта (III).

4. Гидролиз солей кобальта (хлорида, сульфата, нитрата), полученных окислением соответствующих солей кобальта (II).

Физические свойства.

Fe₂O₃ (сесквиоксид) существует в трех полиморфных модификациях: наиболее устойчивая α (минерал гематит), γ (маггемит, оксимагнетит) и δ (с тригональной кристаллической решеткой); температуры перехода α→γ 677 °С, γ→δ 777 °С; ΔH⁰ перехода α→γ 0,67 кДж/моль. Парамагнетик. Модификации γ- и δ- Fe₂O₃ ферримагнитны.

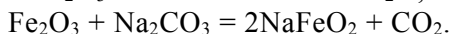
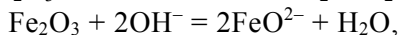
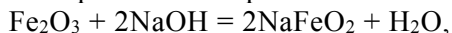
Fe₂O₃ – порошок бурого цвета, не растворяется в воде.

Химические свойства.

Fe₂O₃

Оксид железа (III) проявляет амфотерные свойства:

А. Взаимодействует с твердыми щелочами NaOH и KOH и с карбонатами натрия и калия при высокой температуре:



Б. Растворяется в соляной и серной кислотах, слабо – в азотной.

Co₂O₃ превращается в Co₃O₄ при 265 °С, в CoO при 940 °С с выделением кислорода. Окисляет соляную кислоту до

элементарного хлора, при нагревании взаимодействует с SiCl_4 и восстанавливается водородом или метаном:



$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (3-1)\text{H}_2\text{O}$

Гидраты окиси кобальта (III) обладают окислительными свойствами.

Применение: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – компонент футеровочной керамики, цемента, термита, поглотитель массы для очистки газов, полирующего материала (крокуса), используется для получения ферритов; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – рабочий слой магнитных лент.

Гидроксиды Me (III)

Гидроксиды Fe(III) образуют в природе ряд бурых железняков: гидрогематит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$ (твёрдый раствор воды в гематите), турьит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тонкая механическая смесь гётита и гидрогематита), гётит $\alpha\text{-FeO(OH)}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, лепидокрокит $\gamma\text{-FeO(OH)}$, гидрогётит $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ксантосидерит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лимнит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (твёрдые растворы воды в гётите).

Fe(OH)_3 – искусственный гидрогель, который совпадает по составу с природным минералом лимнитом.

Получение.

Fe(OH)_3 : осаждение щелочью из растворов солей Fe (III).

Ni(OH)_3 : при взаимодействии растворов солей Ni (II) с щелочью в присутствии сильных окислителей (NaOCl).

Физические свойства.

Fe(OH)_3 . При прокаливании гидроксиды железа превращаются в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ni(OH)_3 – чёрный осадок. Состав гидроксида точно не установлен (близкий к Ni(OH)_3).

Химические свойства.

Fe(OH)_3 . При окислении его в щелочной среде сильными окислителями образуются соли не существующей железной кислоты H_2FeO_4 (триоксид FeO_3 также не известен) – ферраты (VI), например, K_2FeO_4 – красно-фиолетовые кристаллы; при

120–200 °С разлагаются на Fe_2O_3 , M_2O и O_2 ; более сильные окислители, чем KMnO_4 .

Применение: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – компонент поглотительной массы для очистки газов, катализаторов в органическом синтезе.

Соли Me (III) бескислородных кислот

Галогениды Me(III)

FeCl_3 встречается в природе в виде минерала молизита.

Получение безводного FeCl_3 :

1. Действие сухого Cl_2 на железо при 400–500 °С.
2. Взаимодействие HCl с Fe_2O_3 при 500 °С.

Получение раствора FeCl_3 : хлорирование раствора FeCl_2 .

Это темно-красные кристаллы с зеленоватым оттенком. В парах до 440 °С существует в виде димера Fe_2Cl_6 , при 750 °С в избытке Cl_2 – в виде мономера. Растворим в воде (47,9 % по массе при 20 °С, 84,26 % при 100 °С), метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, диэтиловом и диизопропиловом эфирах, хуже – в CS_2 и бензоле. В водных растворах FeCl_3 гидролизован, продукты гидролиза – основные хлориды железа и многоядерные гидроксокомплексы. Из насыщенных растворов кристаллизуются кристаллогидраты $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2,0; 2,5; 3,5; 6,0$.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – желто-коричневые кристаллы с моноклинной решеткой.

Безводный FeCl_3 при сильном нагревании в инертной атмосфере разлагается на FeCl_2 и Cl_2 . В токе сухого H_2 выше 100 °С восстанавливается до FeCl_2 , а при более высокой температуре – до металла. Окисляет KI , SnCl_2 , H_2S , Mg , Ca , Al и др. С Fe_2O_3 образует оксохлорид FeOCl . Трихлорид – жесткая кислота Льюиса. С NH_3 дает $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и другие аммиакаты, с пиридином $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, с этанолом $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. С хлоридами металлов I и II групп и аммония образует комплексные хлориды, например $\text{Na}[\text{FeCl}_4]$.

Применение.

FeCl_3 – исходное вещество для получения других соединений железа; хлорирующий агент; компонент тонирующих растворов в фотографии; коагулянт при очистке воды; протрава

при крашении тканей; катализатор и реагент в органическом синтезе; компонент растворов для электрохимического окрашивания алюминия, травления печатных плат; реагент для обнаружения SCN^- , Sn^{2+} , H_2O_2 , для определения фенолов и енолов.

Соли Me (III) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me(III)

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Получение раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: взаимодействие Fe_2O_3 с 75–80 %-ной H_2SO_4 .

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – светло-желтые, очень гигроскопичные кристаллы; растворимы в воде, ацетоне; не растворимы в этаноле. Из водного раствора кристаллизуется в виде кристаллогидратов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 12, 10, 9, 7, 6, 3$.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (нонагидрат) – желтые кристаллы; в природе – минерал кокимбит; растворим в воде (440 г в 100 г воды при 20 °C), этаноле, гидразине, не растворим в ацетоне, в водных растворах сильно гидролизован.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ образует с NH_3 аммиакат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$, с сульфатами щелочных металлов и аммония – квасцы $\text{M}^I_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также комплексные сульфаты состава $\text{M}^I_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании наонагидрат превращается при 98 °C в тетрагидрат, при 125 °C – в моногидрат и при 175 °C – в безводный $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, который выше 600 °C разлагается на Fe_2O_3 и SO_3 .

Применение: для декапирования нержавеющей аустенитных сталей, сплавов меди с алюминием, как компонент электролита в гальванотехнике, раствора в гидрометаллургии меди, для получения квасцов, пигмента Fe_2O_3 , как коагулянт при очистке воды, протрава при крашении.

Нитраты Me(III)

Известны нитраты Fe (III), существующие в виде кристаллогидратов.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (нонагидрат) – очень гигроскопичные светло-фиолетовые кристаллы, растворимость в воде (г в 100 г, в расчете на безводную соль): 67,08 (0 °С); в водном растворе гидролизуется. Растворим также в ацетоне, эфире, этаноле.

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат) – бесцветные гигроскопичные кристаллы; кристаллизуются из водных растворов, содержащих не менее 57 % по массе HNO_3 и 28 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; растворим в воде, этаноле, ацетоне.

Получение гидратов нитрата $\text{Fe}(\text{III})$:

1. Взаимодействие железных стружек с 20–30 %-ным раствором HNO_3 в токе воздуха.

2. Обменная реакция между Fe_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в водном растворе.

Применение: в качестве коагулянта при очистке сточных вод, протравы при крашении шерсти, для синтеза оксидных катализаторов.

Известен нитратокомплекс $\text{Fe}(\text{III})$ состава **$\text{K}[\text{Fe}(\text{NO}_3)_4]$** .

Он легко возгоняется в вакууме при 40–60 °С, при более сильном нагревании разлагается до Fe_2O_3 .

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый металл (III)

MeFeO_2 (ферриты)

Получение: сплавление оксида железа (III) с карбонатами натрия или калия.

Это соли не полученной в свободном состоянии железистой кислоты HFeO_2 , например феррит натрия.

В технике ферритами или ферритными материалами называют продукты спекания порошков Fe_2O_3 и оксидов некоторых двухвалентных металлов, например, Ni, Zn, Mn.

Применение: ферриты обладают ценными магнитными свойствами и высоким электрическим сопротивлением, широко применяются в технике связи, счетно-решающих устройствах, в автоматике и телемеханике.

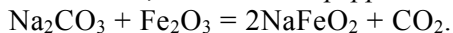
Координационные соединения Fe (III)

Fe

Координационные числа Fe (III) равны 6 и 4, что соответствует октаэдрической и тетраэдрической структурной единице (комплексу). Так, в кристаллическом FeCl₃ в воде образуются октаэдрические комплексы [Fe(OH₂)₆]³⁺. При растворении в неполярных растворителях (например, в CS₂) или возгонке образуются молекулы Fe₂Cl₆.

Анионные комплексы железа (III) устойчивее и легче образуются, чем для Fe(II). Так, свежеполученный Fe(OH)₃ (Fe₂O₃ · nH₂O) заметно растворяется в концентрированных щелочах, образуя гексагидроксоферраты (III) типа M₃⁺[Fe(OH)₆].

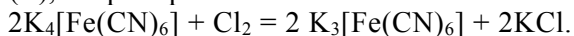
При сплавлении Fe₂O₃ или Fe(OH)₃ со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются полимерные оксоферраты (III) типа MFeO₂, называемые *ферритами*:



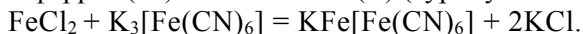
Оксо- и гидроксоферраты (III) s-элементов (желтого и красного цвета) водой разрушаются, образуя Fe₂O₃ · nH₂O.

Из анионных комплексов железа (III) особо устойчив гексацианоферрат (III)-ион [Fe(CN)₆]³⁻ (β₆ = 8 · 10⁴³).

Его производные получают окислением гексацианоферратов (II), например:



Наибольшее значение из цианоферратов (III) имеет K₃[Fe(CN)₆] (красная кровяная соль). Эта соль, в частности, является реактивом на ионы Fe²⁺; дает с ними интенсивно-синий гексацианоферрат (III) калия-железа (II) (турнбуллева синь):



Как показали исследования, турнбуллева синь и берлинская лазурь полностью идентичны KFe[Fe(CN)₆]. Их кристаллы образованы полиядерными ионами [Fe₂(CN)₆]⁻ и ионами K⁺.

Согласно результатам рентгеноструктурного исследования турнбуллева синь и берлинская лазурь имеют одинаковую кубическую решетку с атомами железа в эквивалентных положениях. В их кристаллах атомы Fe (II) окружены атомами угле-

рода, а атомы Fe (III) – атомами азота цианидных групп и образуют полиядерный координационный ион $[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]^-$.

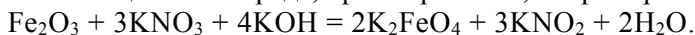
Со

Известно очень много устойчивых координационных соединений кобальта (III), которые проявляют некоторое сходство с координационными соединениями хрома (III).

Соединения железа (VI)

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый металл (VI)

Степень окисления +6 железо проявляет в тетраэдрических анионах типа FeO_4^{2-} . Производные этих анионов образуются при окислении металлов или соответствующих соединений в сильнощелочной среде, при нагревании, например:



Сплав, содержащий феррат калия K_2FeO_4 – соль железной кислоты H_2FeO_4 , которая в свободном виде не получена.

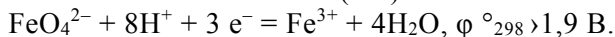
BaFeO_4

Получение: в ходе растворения сплава K_2FeO_4 в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием хлорида бария осаждают нерастворимый в воде феррат бария.

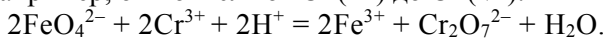
Оксоферраты (ферраты) – кристаллические вещества обычно красного цвета. По структуре изоморфны соответствующим оксохроматам (VI) и оксосульфатам (VI), образуют с ними твердые растворы. Подобно оксохроматам и оксосульфатам, растворимы оксоферраты (VI) щелочных металлов и кальция; оксоферраты (VI) бария и стронция нерастворимы.

В растворах и при небольшом нагревании оксоферраты разлагаются, выделяя кислород.

Оксоферраты (VI) – сильные окислители, превосходящие в этом отношении оксоманганаты (VII):



Например, они окисляют Cr (III) до Cr (VI):



При действии кислот оксоферраты (VI) разлагаются.

Все ферраты – очень сильные окислители, более сильные, чем KMnO_4 .

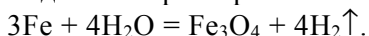
Смешанные оксиды Me

Fe_3O_4 , или $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2$ (минерал магнетит)

Получение:

Fe_3O_4

1. Действие водяного пара на раскаленное железо:



2. Восстановление Fe_2O_3 .

3. Окисление FeO .

Физические свойства.

Fe_3O_4 . При 627°C α -форма переходит в β ; ферримагнетик, точка Кюри 900 K ; отличается высокой электрической проводимостью.

Co_3O_4 образует парамагнитные черные октаэдрические кристаллы со структурой шпинели и с плотностью $6,1\text{--}6,2\text{ г/см}^3$.

Кобальтаты (III) обладают структурой шпинелей и полу-чаются в виде черных порошков.

Химические свойства.

Fe_3O_4 при нагревании разлагается. Растворяется в кислотах с образованием солей Fe (II) и Fe (III), прокаленный при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ природный магнетит практически не растворим в кислотах и их смесях. При нагревании на воздухе окисляется до Fe_2O_3 .

Co_3O_4 при нагревании (940°C) превращается в CoO с выделением кислорода; восстанавливается до металлического кобальта при нагревании с C , CO , Na , Al , взаимодействует с ClF_3 , BrF_3 , H_2S , при нагревании, растворяется в HCl , H_2SO_4 и HNO_3 :



Применение.

Fe_3O_4 – материал для электродов при электролизе хлоридов щелочных металлов, компонент активной массы щелочных аккумуляторов, цветного цемента, футеровочной керамики,

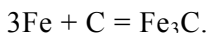
термита. Тонкий слой Fe_3O_4 на поверхности железа обладает высокими защитными свойствами против окисления и поэтому в ряде случаев создание этого поверхностного слоя (воронение) применяется для защиты от коррозии.

Карбиды Me

При взаимодействии железа с углеродом образуются твердые растворы внедрения в $\alpha\text{-Fe}$ и $\gamma\text{-Fe}$, получившие названия соответственно «феррит» и «аустенит». При больших концентрациях углерода образуются карбиды.

Fe_3C (цементит)

Получение:



Неустойчив, имеет ромбическую структуру.

Согласно диаграмме состояния системы Fe-C , предельная растворимость C в $\alpha\text{-Fe}$ невелика ($\leq 0,008\%$), по мере повышения температуры растворимость увеличивается и при 723°C составляет $0,02\%$; его растворимость в $\gamma\text{-Fe}$ значительно выше и при 1147°C составляет $2,06\%$.

Сплавы металлов

Сплавы железа – это металлические сплавы на основе железа. До начала XIX в. к сплавам железа относили преимущественно Fe-C (с примесями Si , Mn , S , P), получившие название сталей и чугунов. Возрастающие требования техники к металлическим материалам, прежде всего в отношении их механических свойств, жаропрочности, коррозионной стойкости в различных агрессивных средах, привели к созданию новых сплавов железа, содержащих Cr , Ni , Si , Mo , W и др.

В настоящее время к сплавам железа относят: углеродистые стали, чугуны, легированные стали, содержащие кроме углерода другие элементы, и стали с особыми физико-химическими и механическими свойствами.

Кроме того, для введения в сталь легирующих элементов применяются особые сплавы железа, получившие название ферросплавов.

В технике сплавы железа принято называть черными металлами, а их производство – черной металлургией.

Чугун отличается от стали более высоким содержанием углерода и своими свойствами. Он хрупок, но обладает хорошими литейными свойствами. Чугун дешевле стали. Основная масса чугуна перерабатывается в сталь.

Элементы, специально вводимые в сталь для изменения ее свойств, называются легирующими элементами, а сталь, содержащая такие элементы, называется легированной. К важнейшим легирующим элементам относятся Cr, Ni, Mn, W, Mo. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий никель и хром, и др.).

Из медно-никелевых сплавов (мельхиор и др.) изготавливают монеты, украшения, предметы домашнего обихода.

Кобальтсодержащие сплавы используются как вязкая составная часть металлорежущего инструмента, в которую вкраплены исключительно твердые карбиды MoC и WC.

Гальванические покрытия металлов никелем придают им красивый внешний вид.

Семейство платины

Строение атома

Таблица 9.5

Свойства элементов

| Общие характеристики | $_{44}\text{Ru}$ | $_{45}\text{Rh}$ | $_{46}\text{Pd}$ | $_{76}\text{Os}$ | $_{77}\text{Ir}$ | $_{78}\text{Pt}$ |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Атомная масса | 101,0 | 102,9 | 10,4 | 190,2 | 192,2 | 195,0 |
| Валентные электроны | $4d^75s^1$ | $4d^85s^1$ | $4d^{10}5s^0$ | $(4f^{14})5d^66s^2$ | $(4f^{14})5d^76s^2$ | $(4f^{14})5d^96s^1$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,133 | 0,134 | 0,137 | 0,135 | 0,136 | 0,138 |

Окончание табл. 9.5

| Общие характеристики | ^{44}Ru | ^{45}Rh | ^{46}Pd | ^{76}Os | ^{77}Ir | ^{78}Pt |
|--|------------------|----------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Радиус иона Э^{+} , нм | 0,062 | 0,065 | 0,064 | 0,065 | 0,065 | 0,064 |
| Энергия ионизации, эВ $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{1+} + \text{е}$ | 7,366 | 7,46 | 8,339 | 8,5 | 9,1 | 9,0 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 2,0 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,2 |
| Степень окисления* | 0-(8) (4) | 0, 1, (3), (4), 6 | 0, (2), 4, 6 | 0, 2, (4), 5, 6, 7, (8) | 0, 1, 2, (3), (4), 5 | 0, 1, (2), 3, (4), 6 |

* В скобках указаны устойчивые степени окисления.

Для семейства платиновых элементов характерен проскок электронов (искл. Os и Ir). Pd в нормальном состоянии не имеет электронов на s-подуровне. У Pt стабильна d^9 -конфигурация (отличие от других d-элементов).

Значения радиусов атомов и ионов достаточно близки (самое большое отличие на 0,003).

Увеличение их наблюдается в диадах Ru-Rh, Pd-Os, Ir-Pt.

С увеличением порядкового номера растет устойчивость атомов элементов, поскольку наблюдается рост их энергий ионизаций. Наиболее активными металлами семейства являются Ru и Rh. Самый устойчивый его представитель – Ir.

Значения ОЭО высокие и различаются незначительно, что указывает на благородность металлов и близость их химических свойств.

В соединениях элементы проявляют практически все степени окисления от 0 до +8. В рядах Ru-Pd, Os-Pt максимальная степень окисления понижается. В вертикальных рядах их значения часто совпадают: Ru-Rh – +8, Pd-Os – +6 (в комплексных соединениях), Ir-Pt – +2 и +4.

Общие свойства платиновых элементов

Стремление заполнить электронами $(n - 1)$ d-подуровень наиболее характерно для ПЭ. У палладия электронная конфигурация d^{10} достигается уже в изолированных атомах, а у других ПЭ, хотя и d-электронный уровень не завершен, на внешнем электронном уровне изолированных атомов находится только

один электрон (вместо двух у элементов триады железа и элементов соседней VII группы). «Перескок» у ПЭ электронов с ns - на $(n - 1) d$ -подуровень приближает d -подуровень к завершению и делает его более стабильным. Такая тенденция характерна не только для изолированных атомов ПЭ, но и для образуемых ими гомо- и гетероатомных соединений.

Важно отметить, что, стремясь заполнить электронами d -подуровень, атомы ПЭ не теряют валентные электроны, переходя в катионное состояние Э^{2+} , Э^{3+} , Э^{4+} , а образуют ковалентные соединения (со степенью окисления соответственно +2, +3, +4), в которых электронная плотность ПЭ несколько смещена в сторону партнера по связи, роль которого выполняет элемент-неметалл. При ковалентном взаимодействии перекрывание АО тем более эффективно, чем «мягче» электронные оболочки взаимодействующих атомов. В VIII–X группах самые «мягкие» оболочки имеют элементы триады платины, самые жесткие – элементы триады железа. Соответственно образование ковалентных связей наиболее характерно для тяжелых ПЭ, а ионных связей – для элементов триады железа. Для маленьких по размеру атомов элементов триады железа потеря валентных электронов с последующей стабилизацией ионного состояния вследствие электростатического взаимодействия ионов энергетически более выгодна, чем перекрывание АО с образованием ковалентных связей, особенно если партнером по связи является жесткий атом электроотрицательного элемента, а именно фтор или кислород.

Усиление ковалентного характера связи в гетероатомных соединениях ПЭ приводит к важным последствиям, прежде всего к термической неустойчивости этих соединений. Далеко не всегда ковалентные соединения термически не устойчивы: общеизвестна, например, уникальная термическая устойчивость алмаза и нитрида бора, существующих за счет ковалентного взаимодействия атомов. Однако в этих соединениях ковалентные связи образуют атомы элементов-неметаллов, характеризующихся высокой электроотрицательностью. У атомов таких элементов АО имеют низкую энергию, и их взаимодействие приводит к созданию энергетически устойчивых систем. Значения электроотри-

цательности ПЭ близки к 1,5. Это говорит о том, что их АО находятся на высоком энергетическом уровне, поэтому перекрывание с орбиталями даже наиболее электроотрицательных элементов-неметаллов не приводит к значительному энергетическому выигрышу – МО лежат высоко на оси энергий. Следствием является термическая неустойчивость гетероатомных соединений ПЭ – ковалентная связь непрочная, а ионная составляющая связи мала из-за склонности сохранять на d-подуровне максимальное число электронов, поэтому стабилизация соединений кристаллическим полем либо несущественна, либо отсутствует.

Нахождение подавляющего большинства ПЭ в природе в самородном состоянии является результатом неустойчивости их гетероатомных соединений. «Благородство» – также следствие неустойчивости химических соединений ПЭ: их образование энергетически невыгодно. Все это обуславливает химическую специфику ПЭ: в отличие от большинства элементов-металлов для ПЭ мало характерны кислородные соединения и значительно более стабильны соединения с «мягкими» атомами – серой, азотом, тяжелыми галогенами.

Характер химической связей в соединениях

Связь в химических соединениях элементов ковалентная, причем ее полярность приблизительно одинаковая во всех веществах (малое отличие ОЭО).

Комплексообразование

Все элементы рассматриваемого семейства проявляют большую склонность к комплексообразованию. Они образуют как катионные, так и анионные комплексы.

Из них более устойчивыми являются хлоридные и аммиачные, которые выделяют при получении металлов.

Сравнительная характеристика платиновых элементов с d-элементами других групп

Сходства:

1. По свойствам проявляют сходство элементы первой диады и металлы VII В-подгруппы – Тс и Re, последней (Ir-Pt) и I В-подгруппы.

2. Как и у других элементов d-семейств, с увеличением порядкового номера элемента электронные оболочки атомов становятся прочнее (уменьшение значений энергий ионизаций).

3. Как все d-элементы, семейство платиновых металлов – хорошие комплексообразователи.

4. Большое сходство химических свойств (высокие и близкие значения ОЭО, незначительно отличие энергий ионизаций).

Отличия:

1. По сравнению с d-элементами других групп на платиновые элементы, как и на семейство железа, в большей степени оказывает свое влияние лантаноидное сжатие (более близкие значения радиусов атомов).

2. В карбонильных соединениях проявляют степень окисления, равную нулю.

Нахождение в природе

Ru

Среди платиновых элементов рутений наименее распространен в природе – его содержание в земной коре равно $5 \cdot 10^{-6}$ вес.%, т. е. он является 73-м по распространенности в земной коре. В природе встречается как самородном виде (рутенистый сысерскит (Ir, Os, Ru), окрутин (Ru, Os)); так и в виде сульфида, называемого лауритом, RuS_2 , который содержит сульфиды и других платиновых металлов.

Рутений – рассеянный элемент. Содержание рутения в земной коре $5 \cdot 10^{-7}$ по массе; встречается вместе с другими платиновыми металлами. До 20 % рутения содержится в осмистом иридии уральских месторождений; к другим минералам, содержащим рутений, относятся: рутениевый невянскит (4,7–19 % Ru), рутениевый сысертскит (10,2–18,3 % Ru), осмит (5,5 % Ru), ауросмирид (3,5 % Ru).

Rh

В начале 40-х гг. XX в., заинтересовавшись уральской платиной, профессор Казанского университета К.К. Клаус обнаружил в отходах не малое количество иридия, родия, осмия,

несколько палладия, а вслед за тем открыл новый платиновый металл рутений.

Pd

Как и все металлы платиновой группы, палладий довольно мало распространен.

Из шести платиновых металлов, кроме самой платины, только палладий встречается в самородном состоянии. По внешнему виду его довольно трудно отличить от самородной платины, но он значительно легче и мягче ее. В рудах Норильска обнаружена палладистая платина. В ее составе, выявленном с помощью микроанализатора, 40 % палладия.

Os

Осмий относится к числу малораспространённых элементов. Относительное содержание осмия в земной коре оценивается около $5 \cdot 10^{-7}\%$. Будучи весьма распылённым по горным породам, осмий очень редко образует скопления.

Вследствие своей термодинамической стабильности осмий находится в природе в самородном состоянии, сопутствуя платиновым, хромовым, никелевым, золотым и медным рудам в виде минералов, представляющих собой, как правило, сплавы осмия с другими платиновыми металлами: в основном невянскита, сыскерита и окрутина.

Ir

Содержание иридия в земной коре $1 \cdot 10^{-7}$ вес. %. В самородном состоянии находится редко, чаще в виде минералов группы осмистого иридия, встречающихся как самостоятельно, так и в самородной платине. В природных условиях иридий и осмий изоморфно замещают друг друга, образуя твёрдые растворы; реже в состав твёрдых растворов входят также рутений и родий.

К минералам этой группы относятся: невянскит, или осмистый иридий, сысертскит, родиевый сысертскит (Os, Ir, Rh), рутениевый сысертскит (Os, Ir, Ru), родиевый невянскит (Os, Ir, Rh), рутениевый невянскит (Os, Ir, Ru).

Pt

Платина – элемент редкий, в природе находится в рассеянном состоянии. Содержание в земной коре – всего $5 \cdot 10^{-8} \%$.

Самородная платина обычно представляет собой естественный сплав с другими благородными (Pd, Ir, Rh, Ru, Os) и неблагородными металлами (Fe, Cu, Ni, Pb). Такая платина (сырая, шлиховая) встречается в россыпях в виде тяжелых зерен размером от 0,1 до 5 мм. То есть сырая платина – это смесь различных минералов: поликсен (80–88 % Pt и 9 – 10 % Fe), курроплатина (65–73 % Pt, 12–17 % Fe и 7,7–14 % Cu), никелистая платина (содержит Fe, Cu, Ni), спериллит (PtAs₂), куперит (PtS), браггит.

Промышленное получение платиновых элементов

Рассмотрим один из возможных путей переработки самородной, так называемой шлиховой, платины, в состав которой входят следующие компоненты:

| Элемент | Pt | Ir | Pd | Rh | Ru | Os | Au | Сумма |
|----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Содержание, % (мас.) | 81,73 | 3,23 | 0,27 | 0,74 | 0,05 | 0,22 | 0,41 | 86,65 |

Кроме перечисленных компонентов, находящихся в металлическом (самородном) состоянии, шлиховая платина содержит примеси металлических меди, никеля, железа, свинца, а также оксиды элементов-металлов и неметаллов: Fe₂O₃, CuO, NiO, Mn₃O₄, FeCr₂O₄, SiO₂ и др. Для переработки чаще всего такую «сырую платину» помещают на полочки фарфоровой стойки и на много часов погружают в царскую водку («разваривают»). В раствор при этом переходят H₂[PtCl₆], H₂[IrCl₆], H₂[PdCl₆], H₃[RhCl₆]. Осмий и рутений с царской водкой не реагируют даже при кипячении и остаются в твердой фазе. Затем полученный раствор нагревают. Наиболее термически устойчивые H₂[PtCl₆] и H₃[RhCl₆] не изменяют своего состава, а производные Pd и Ir претерпевают восстановление до более низких степеней окисления. Продукты восстановления, в отличие от H₂[PtCl₆], не образуют осадка с ионом NH₄⁺ и при добавлении NH₄Cl остаются в растворе. Прокаливая гексахлороплатинат аммония (NH₄)₂[PtCl₆], получают платину, свободную от основного количества примесей и поэтому пригодную для использования в качестве катализатора, а также материала для химической аппаратуры, работающей в агрессивных средах.

Оставшиеся в твердом остатке и в растворе платиновые элементы перерабатывают следующим образом.

Не растворившиеся в царской водке Os и Ru подвергают щелочной окислительной плавке с Na_2O_2 или со смесью ($\text{NaOH} + \text{NaClO}_3$). Растворяя плав в воде, получают раствор осматов и рутенатов. Добавлением спирта восстанавливают рутенаты до $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (черный нерастворимый осадок). Осмий остается в растворе, его выделяют в форме аммонийной соли осмиевой кислоты, затем в ходе термоллиза этой соли очищают образующийся OsO_4 перегонкой. Заключительная стадия получения металлических Os и Ru – восстановление OsO_4 и RuO_2 водородом.

Раствор оставшихся в царской водке соединений ПЭ (без Pt, Os и Ru) и примесей, часто драгоценных, подвергают действию FeSO_4 . При этом в осадок переходит металлическое золото, а Rh, Ir и Pd остаются в растворе. Родий и иридий отделяют окислением хлоритом или броматом ЩЭ в бикарбонатном буфере – осаждаются соответствующие гидратированные оксиды. Они, как и другие соединения ПЭ, термически не устойчивы (практически все соединения при $t > 200^\circ\text{C}$ разлагаются), поэтому простым прокаливанием оксидов получают металл.

Иногда при очистке (так называемом аффинаже) ПЭ для восстановления применяют электрохимические методы, а также химическое восстановление металлами (Mg, Zn), газообразным H_2 , щавелевой и уксусной кислотами и др. При этом используют способность Pd растворяться в HNO_3 , тогда как для перевода в раствор других ПМ нужны более жестко действующие химические средства.

В лабораторной практике для выделения и очистки платины экстрагируют $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ этилацетатом или эфиром (после добавления к солянокислому водному раствору SnCl_2 как восстановителя, переводящего примеси в неэкстрагирующиеся соединения с более низкой, чем +4, степенью окисления). Для получения родия пользуются тем, что гексахлорородат (III) натрия Na_3RhCl_6 не растворяется в этаноле, в отличие от легко растворимых гексахлоросоединений Pd^{IV} , Pt^{IV} и Ir^{IV} .

В настоящее время разрабатываются новые технологические приемы, повышающие эффективность переработки плати-

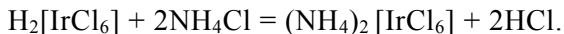
нового сырья. В частности, изучают возможность применения летучих карбонильных соединений платины для отделения от суммы ПЭ, а также возможности ионообменных и экстракционных методов очистки.

Аффинаж – метод разделения платиновых металлов в зависимости от их растворимости, летучести и т. д.

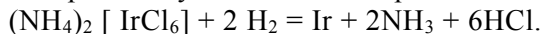
Разделение начинается с того, что на шлам действуют царской водкой, при этом иридий будет переходить в четырехвалентное состояние:



На раствор четырехвалентного иридия действуем насыщенным раствором хлористого аммония. При этом выпадает темно-красный мелкокристаллический осадок хлориридата аммония:



При дальнейшем прокаливании хлориридата аммония в атмосфере водорода получается чистый иридий:



Выделение иридия из иридистого раствора можно также осуществить по нитритно-сульфидному методу. Иридий переводят в гексонитрит $\text{Na}_3 [\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ обработкой нейтрализованного раствора $(\text{NH}_4)_2 [\text{IrCl}_6]$ азотистокислым натрием.

Остальные металлы осаждают сероводородом, сульфиды отфильтровывают. Гексонитрит в фильтрате разлагают соляной кислотой при доведении раствора до сильноокислой реакции, а затем полностью переводят иридий в четырехвалентное состояние азотной кислотой и осаждают в виде хлориридата аммония. Известен ряд работ по применению ионообменных смол для извлечения иридия из солянокислых и других растворов.

Непосредственная переработка бедных по содержанию благородных металлов продуктов, в состав которых входят значительные количества цветных металлов, железа и серы, на аффинажных предприятиях не производится. Поэтому анодные шламы предварительно обогащают различными пиро- и гидрометаллургическими методами с получением концентратов платиновых металлов. Технологические схемы обогащения шламов, применяемые на различных заводах, различаются между собой.

Физические свойства

Таблица 9.6

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | <i>Ru</i> | <i>Rh</i> | <i>Pd</i> | <i>Os</i> | <i>Ir</i> | <i>Pt</i> |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Температура кипения, °С | ~4200 | ~3700 | ~2940 | ~5000 | ~4380 | ~3900 |
| Температура плавления, °С | ~2250 | 1963 | 1554 | ~3030 | 2447 | 1772 |
| Плотность, г/см ³ | 12,37 | 12,41 | 12,02 | 22,61 | 22,65 | 21,46 |

В триадах Ru-Pd, Os-Pt наблюдается уменьшение значений температур плавления и кипения простых веществ-металлов, в диадах Ru-Rh, Pd-Os, Ir-Pt – их увеличение.

Плотности веществ в каждой триаде изменяются незначительно, причем их значения во второй последовательности элементов Os, Ir, Pt больше практически в два раза по сравнению с первой Ru, Rh, Pd. Это еще раз подтверждает, что последние более активны.

Платина – серебристо-белый тяжелый металл, очень тягучий, ковкий, тугоплавкий. В особых условиях образует губчатую платину (с сильно развитой поверхностью), платиновую чернь (тонкодисперсный порошок, образующийся при действии на растворы солей металла восстановителями) и коллоидную платину. Обладает хорошей электропроводностью. Характерным свойством платины является способность абсорбировать на своей поверхности некоторые газы, особенно водород и кислород. Склонность к абсорбции возрастает у металла в тонкодисперсном и коллоидном состоянии.

Химические свойства

Таблица 9.7

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | <i>Ru</i> | <i>Rh</i> | <i>Pd</i> | <i>Os</i> | <i>Ir</i> | <i>Pt</i> |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $E^0 (Z^{2+}p-p/Z), В$ | +0,45 | +0,6 | +0,987 | +0,7 | +1,0 | +1,2 |

Все элементы стоят после водорода в электрохимическом ряду напряжений и являются малоактивными металлами. Ак-

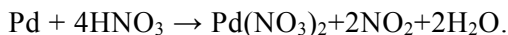
тивность металлов в каждой триаде элементов уменьшается. В диадах элементов наблюдается аналогичная зависимость.

При обычной температуре на воздухе или в кислороде металлический палладий не изменяется, а при нагревании до красного каления превращается в окись палладия (2) PdO чёрного цвета.

Родий относят к благородным металлам не только за эффектную внешность, он обладает очень высокой химической стойкостью. На компактный родий не действуют ни кислоты, ни щелочи. Лишь мелко раздробленный родий медленно растворяется в горячей царской водке или концентрированной серной кислоте.

Поскольку нормальный потенциал системы Pd/Pd²⁺ равен +0,987, металлический палладий растворяется в концентрированной азотной кислоте, горячей концентрированной серной кислоте и в царской водке.

В отличие от остальных платиновых металлов палладий довольно легко растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах:



Стандартный электродный потенциал $\varphi_{\text{Os/Os}^{2+}} = +0,85\text{В}$, поэтому металлический осмий не взаимодействует с кислотами, даже с царской водкой.

В виде компактного металла иридий не растворим не только в обычных кислотах, но и в царской водке; в состоянии весьма тонкого измельчения (например, после сплавления с цинком) медленно растворяется в последней. Соляная кислота, содержащая кислород, разъедает его при нагревании до 125 °С в запаянной толстостенной трубке. При действии соляной кислоты на сплавы Ir – Zn образуется тонкодисперсный порошок иридия, который может взрываться и теряет эту способность после продолжительного нагревания при 100–200 °С.

Отдельные кислоты на платину не действуют, она растворяется только в царской водке, но значительно труднее, чем золото. При этом образуется гексахлороплатиновая кислота, которая при выпаривании выделяется в виде красно-бурых кристаллов:



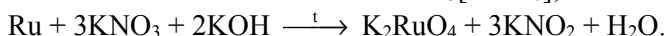
При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (NaNO_3 , NaClO_4) или с перекисями натрия или бария рутений превращается в растворимые в воде рутенаты и перрутенаты Me_2RuO_4 и MeRuO_4 (где $\text{Me} - \text{Na, K}$).

При сплавлении со щелочами, цианидами и сульфитами щелочных металлов в присутствии окислителей (даже O_2) палладий переходит в соответствующие производные анионных комплексов.

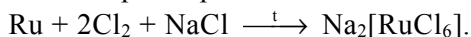
Расплавленные окислительно-щелочные смеси ($\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$) растворяют металлический осмий с образованием осматов (VI) $\text{Me}_2^+\text{OsO}_4$ (где $\text{Me} - \text{K, Na}$).

Для осмия характерны высокие степени окисления, нестабильные в катионной форме и реализующиеся в ковалентных соединениях, поэтому соли кислородных кислот, где осмий бы содержался в качестве катиона, практически не известны (за редким исключением, например, чёрный нерастворимый сульфит OsSO_3).

Родий можно перевести из металлического состояния в водорастворимый комплекс хлорированием при температуре красного каления смеси мелкоизмельченного родия и хлорида натрия, он образует в этих условиях гексахлорокомплекс:



Подобно родию и иридию, рутений может быть переведен в растворимый в воде комплексный хлорид путем хлорирования в смеси с NaCl при нагревании:



По сравнению с другими платиноидами рутений иногда ведет себя весьма своеобразно. Так, двойной хлорид рутения и натрия растворяется в спирте и таким образом отделяется от аналогичного соединения иридия. Но самая специфическая реакция рутения – взаимодействие с сероводородом. Раствор приобретает при этом красивый сапфирово-синий цвет.

Отличительная особенность палладия – способность поглощать значительные количества водорода. Так, 1 объем Pd при температуре 80°C может поглотить до 900 объемов водорода.

Применение

Наибольшее практическое значение из платинового семейства имеют палладий и платина, реже используется осмий.

Ru

Рутений, так же как платина и палладий, обладает каталитическими свойствами, но часто отличается от них большей селективностью и избирательностью. В гетерогенном катализе используются металлический рутений и его сплавы.

Биологическая роль

Существенную роль как микроэлемент рутений в жизнедеятельности организмов не играют, что объясняется химической инертностью самого металла (присутствует в природе в самородном состоянии), а также гетероатомных соединений.

Растворимые соединения этого платинового металла «вызывают аллергию, раздражают слизистые оболочки, могут вызывать их изъязвление». Эти соединения рутения в отличие от соединений платины (многие из которых обладают противоопухолевым действием) раньше терапевтическим средством не считали.

Rh

Высокая устойчивость родия к действию агрессивных сред и повышенных температур позволяет применять его в самых различных отраслях промышленности.

Родий – один из самых дорогих металлов, тем не менее спрос на него опережает производство. Естественно, что в такой ситуации родий поступает лишь туда, где его нельзя заменить никакими другими металлами.

Важнейший потребитель родия – химическая промышленность. Из сплава платины с родием изготавливают катализаторные сетки, на которых при температуре 800–900 °С происходит окисление аммиака в окислы азота – главная стадия процесса получения азотной кислоты. Присадка 5–10 % родия намного повышает прочность сетки, и потери платины в процессе производства уменьшаются в 1,5–2 раза. Более того, эта присадка увеличивает каталитическую активность. Производство азотной кислоты на платинородиевых сетках сейчас ис-

числяется десятками миллионов тонн в год и требует ежегодно нескольких сот килограммов родия.

Другой крупный потребитель родия – стекольная промышленность. Из сплава родия с платиной (обычно 7 % Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. И в этом случае родий резко повышает химическую и механическую стойкость платины, а также температуру ее плавления. Здесь родий также практически незаменим.

Сплавы платины с 1–3 % родия идут на изготовление лабораторной химической посуды, от которой требуются высокая химическая и термическая стойкость и способность не менять свой вес даже при длительном прокаливании. Такой посудой пользуются при самых ответственных и точных аналитических исследованиях.

Компактный родий исключительно устойчив к любым химическим воздействиям. Однако если взять сплав родия с цинком или кадмием и растворить его в соляной кислоте, а затем отфильтровать, то получится осадок мелкодисперсного родия, способный взрываться на воздухе.

Биологическая роль родия до конца не изучена, но большинство учёных считают, что родий не играет роли в биопроцессах из-за своей инертности. Некоторые источники полагают, что родий является канцерогеном, другие – что он является хорошим антибиотиком (в состоянии «черни»).

Pd

Как и все платиновые металлы, он отличный катализатор. В присутствии палладия начинаются и идут при низких температурах многие практически важные реакции. Процессы гидрирования многих органических продуктов палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель. В аппаратах химической промышленности палладий применяют обычно в виде «черни» (в тонкодисперсном состоянии палладий, как и все платиновые металлы, приобретает черный цвет) или в виде окисла PdO (в аппаратах гидрирования). Катализатор с палладиевой чернью готовят так: пористый материал (древесный уголь, пемзу, мел) пропитывают щелочным раство-

ром хлористого палладия. Затем при нагревании в токе водорода хлорид восстанавливается до металла, и чистый палладий оседает на носителе в виде тонкодисперсной черны.

Соединения палладия, как и соединения платины, имеют перспективу для применения в лечебной практике. Так, в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова разработан первый лекарственный препарат на основе палладия, корректирующий иммунодефицитное состояние, для использования в онкологии и радиологии.

Палладий благодаря красивому белому цвету, напоминающему серебро, используют для выделки украшений, в ювелирном деле применяются сплавы палладия с платиной или золотом, которые иногда содержат иридий, медь и серебро. Он обладает по сравнению с серебром тем преимуществом, что не чернеет при действии сероводорода.

Os

Благодаря большой твердости и высоким температурам плавления и кипения металлический осмий используется в качестве легирующего элемента для платины, палладия, иридия и иногда рутения. Раньше из металлического осмия изготавливались нити накаливания для электрических ламп.

Осмий-187 нашел свое применение в аэрокосмической сфере, производстве ядерного оружия и других наукоемких отраслях промышленности.

Сплавы Os – Ir обладают высокой твердостью и износостойчивостью, что позволяет изготавливать из них ответственные детали точных механизмов, лезвия хирургических инструментов, наконечники шариковых и перьевых ручек, электрических контактов и др.

Сплавы Os – Pt, как и порошок металлического осмия, служат катализаторами при синтезе аммиака, окислении углеводородов, гидрировании ацетона и в других важных химических реакциях.

Осмий нашел довольно узкое применение в различных сферах промышленности, причиной этого является его высокая цена и сложность получения чистого металла.

Осмий не играет существенной биологической роли как микроэлемент вследствие своей химической инертности.

Ir

Из чистого иридия делают тигли для лабораторных целей и мундштуки для выдувания тугоплавкого стекла. В будущем сплавы иридия с платиной могут приобрести особое значение в так называемой слаботочной технике как идеальный материал для контактов. Иридий добавляют не только к платине. Небольшие добавки элемента № 77 к вольфраму и молибдену увеличивают прочность этих металлов при высокой температуре. Мизерная добавка иридия к титану (0,1 %) резко повышает его и без того значительную стойкость к действию кислот. То же относится и к хрому. Термопары, состоящие из иридия и сплава иридия с родием (40 % родия), надежно работают при высокой температуре в окислительной атмосфере. Из сплава иридия с осмием делают напайки для перьев авторучек и компасные иглы.

Резюмируя, можно сказать, что металлический иридий применяют главным образом из-за его постоянства – постоянны размеры изделий из металла, его физические и химические свойства, причем, если можно так выразиться, постоянны на высшем уровне.

Как и другие металлы VIII группы, иридий может быть использован в химической промышленности в качестве катализатора. Иридиево-никелевые катализаторы иногда применяют для получения пропилена из ацетилена и метана. Иридий входил в состав платиновых катализаторов реакции образования окислов азота (в процессе получения азотной кислоты). Один из окислов иридия, IrO_2 , пытались применять в фарфоровой промышленности в качестве черной краски.

Одно из наиболее интересных применений платино-иридиевых сплавов за последние годы – изготовление из них электрических стимуляторов сердечной деятельности. В сердце больного стенокардией вживляют электроды с платино-иридиевыми зажимами.

Pt

Платина широко используется как катализатор. Это лучший катализатор окисления аммиака в производстве HNO_3 (используют сетку из платиновой проволоки). Платиновый катализатор ускоряет многие важные процессы: гидрирование жиров,

циклических УВ, олефинов, альдегидов, кетонов, окисление SO_2 в SO_3 , синтез витаминов. В нефтеперерабатывающей промышленности платиновый катализатор используют при получении высокооктанового бензина, ароматических УВ, технического водорода.

Стабильность платины, ее высочайшая коррозионная и термическая устойчивость сделали этот металл незаменимым в современной электротехнике, телемеханике, радиотехнике, точном приборостроении. Из платины делают электроды топливных элементов. В платиновых тиглях плавят оптическое стекло. Ее применяют для изготовления электрических контактов, спиралей для высокотемпературных печей.

Платину используют для изготовления лабораторной посуды: тиглей, чашек.

Аппаратура для получения особо чистых веществ и различных фторсодержащих соединений покрывается платиной.

Из платины и ее сплавов делают хирургические инструменты.

Сплавы платины с золотом, медью, цинком служат материалом для зубных протезов.

Получают платиновые зеркала – они устойчивы и не тускнеют, обладают односторонней прозрачностью. Их получают путем нанесения тончайшего слоя платины на стеклянную поверхность.

В технике широко используют платиновые термометры сопротивления.

Некоторые соединения платины используют для лечения различных опухолей. По структуре большинство из этих веществ неэлектролиты, цис-изомеры производные двухвалентной платины. Самым эффективным соединением считается цис-дихлородиаминоплатина (2). Продукт гидролиза данного соединения реагирует с азотистыми основаниями ДНК, вызывая гибель опухолевых клеток.

Для изготовления ювелирных изделий платина применяется с давних времен. Высокопробный платиновый сплав считается классическим ювелирным материалом. Платина – дорогой металл. В 2004 г. ситуация на фьючерсном рынке платино-

идов характеризовалась повышением цен на платину, которые достигли рекордной отметки за 23 года – 794 дол./унция.

Химические соединения платины значительного применения пока не имеют. Некоторые используются в аналитической химии для количественного определения калия.

Платина – один из самых ценных благородных металлов, обладающий рядом важных свойств, благодаря которым используется не только в ювелирном производстве, но и во многих отраслях промышленности. Использование платины во многих химических технологиях делает актуальным более глубокое исследование ее физических и химических свойств.

Важнейшие соединения

Рутений

Получены соединения двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмивалентного рутения. Больше всего известно соединений трехвалентного рутения, а наиболее устойчивы соединения четырех-, шести-, семивалентного рутения.

Т а б л и ц а 9.8

Характеристики комплексных соединений

| Состояние окисления | Координационное число | Геометрия | Примеры |
|---------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| Ru^{-2} | 4 | Тетраэдр | $Ru(CO)_4^{2-}$ |
| Ru^0 | 5 | Тригональная бипирамида | $Ru(CO)_5$, $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ |
| Ru^{+1} , d^7 | ? | ? | $NORu(S_2CNEt_2)_3$ |
| Ru^{+2} , d^6 | 5 | Специфич. | $RuCl_2(PPh_3)_3$ |
| | 6 | Октаэдр | $[RuNOCl_5]^{2-}$, $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ |
| Ru^{+3} , d^5 | 6 | Октаэдр | $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[RuCl_5H_2O]^{2-}$, K_3RuF_6 |
| Ru^{+4} , d^4 | 6 | Октаэдр | K_2RuCl_6 |
| | 8 | Октаэдр | RuO_2 (типа рутила) |
| Ru^{+5} , d^3 | 5 в парах | ? | RuF_5 , $Cs[RuF_6]$ |
| | 6 | Октаэдр | $KRuF_6$, $(RuF_5)_4$ |
| Ru^{+6} , d^2 | 4 | Тетраэдр | RuO_4^{2-} |
| | 6 | Октаэдр | RuF_6 |
| Ru^{+7} , d^1 | 4 | Тетраэдр | RuO_4^{1-} |
| Ru^{+8} , d^0 | 4 | Тетраэдр | RuO_4 |

Кроме простых известны многочисленные координационные соединения рутения, которые, как правило, устойчивы, а также его металлоорганические производные.

По склонности к комплексообразованию платиновым элементам уступают даже элементы триады железа: валентные орбитали платиновых элементов имеют большую протяженность, что способствует донорно-акцепторному взаимодействию (М.В.С.) и увеличивает энергию расщепления d-орбиталей кристаллическим полем лигандов (Т.К.П.). Другими словами, электронные оболочки платиновых элементов обладают достаточной мягкостью для образования ковалентных связей с донорными атомами лигандов. Вследствие этого значительная часть комплексов платиновых элементов, даже с лигандами слабого поля, являются низкоспиновыми.

Для рутения не известно ни одной простой соли, но он образует множество комплексов. Обычно их получают восстановлением галогенидов или галогенидных комплексов Ru^{III} , Ru^{IV} в присутствии соответствующих лигандов. В отдельных случаях сами лиганды могут служить восстановителями.

Гидроксиды Me (IV)

Гидроокись рутения $(\text{Ru}(\text{OH})_4$ или $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ получают восстановлением RuO_4 в водном растворе пероксидом водорода или K_2RuO_4 спиртом, а также гидролитическим разложением солей рутения (IV). Она черного цвета, плохо растворима в воде и спирте, растворима в кислотах, разлагается при нагревании.

Соединения Me (V)

Пятивалентное состояние не характерно для рутения, и, как следствие, известно очень немного соединений рутения (V), например, RuF_5 , $\text{Cs}[\text{RuF}_6]$.

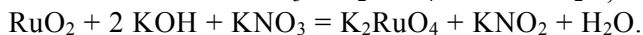
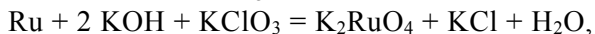
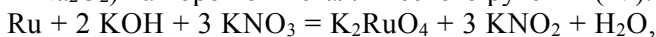
Соединения Me (VI)

Соединения шестивалентного рутения, например, рутенаты щелочных металлов типа $\text{Me}_2\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или Me_2RuO_4 , –

наиболее устойчивые соединения рутения. Известны также такие соединения рутения (VI), как хлорорутенаты (VI) $\text{Me}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ (где $\text{Me} = \text{Rb}^+$ или K^+) и гексафторид рутения RuF_6 .

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый металл (VI)

Рутенат калия ($\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) осаждается при концентрировании оранжевого водного раствора, полученного растворением в воде холодного расплава, образовавшегося при действии расплавленной окислительно-щелочной смеси ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$, $\text{KOH} + \text{KMnO}_4$, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$) на порошок металлического рутения (IV):

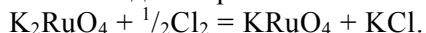


Соединение $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой темно-зеленые тетраэдрические кристаллы; они растворимы в воде, дегидратируются при нагревании до 200°C , разлагаются в вакууме выше 400°C . Это соединение восстанавливается водородом до RuO_2 или металлического рутения и превращается в K_2RuO_4 под действием разбавленных кислот.

Соединения Me (VII)

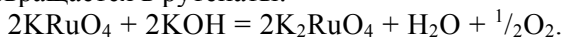
В качестве примеров соединений семивалентного рутения можно назвать перрутенаты MeRuO_4 (где $\text{Me} = \text{K}^+$ или Na^+), которые проявляют некоторые сходства с перманганатами и перренатами.

Перрутенат калия (KRuO_4) выделяется при упаривании на холоду окрашенного в зеленый цвет раствора, полученного окислением концентрированного раствора $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ газообразным хлором или жидким бромом:



При длительном пропускании газообразного хлора через раствор рутената калия образуется четырехокись рутения RuO_4 в виде золотистых игл.

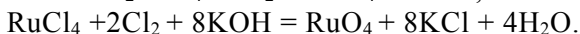
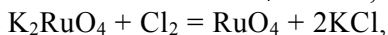
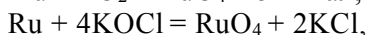
Соединение KRuO_4 представляет собой черные тетраэдрические кристаллы; выше 200°C оно разлагается с выделением кислорода (аналогично перманганатам), под действием щелочей превращается в рутенаты:



Соединения Me (VIII)

Оксиды Me (VIII)

Четырехокись рутения (RuO_4) получают прокаливанием металлического рутения в кислороде при температуре выше 1000°C , действием гипохлоритов щелочных металлов на порошкообразный металлический рутений при комнатной температуре, обработкой хлором растворов рутенатов щелочных металлов или растворов солей рутения (соответствующих различным степеням окисления), обработанных избытком едкого кали:



RuO_4 – очень интересное соединение. В обычных условиях это золотисто-желтые иглообразные кристаллы с плотностью $3,29 \text{ г/см}^3$, которые уже при 25°C плавятся, превращаясь в коричнево-оранжевую жидкость со специфическим запахом, похожим на запах озона. При соприкосновении с малейшими следами большинства органических веществ четырехокись рутения моментально взрывается. В то же время она хорошо растворяется в хлороформе и четыреххлористом углероде. RuO_4 ядовита: при длительном вдыхании ее паров у человека начинает кружиться голова, бывают приступы рвоты и удушья. У некоторых химиков, работавших с четырехокисью рутения, развивалась экзема.

RuO_4 представляет собой летучее твердое кристаллическое вещество; очень ядовит и обладает характерным пронизывающим запахом, напоминающим озон.

Четырехокись рутения получают нагреванием кислого раствора, содержащего рутений, с сильными окислителями, та-

кими как HIO_4 , MnO_4^- , BrO_3^- или Cl_2 ; четырехокись можно отогнать из кипящего раствора или удалить в токе инертного газа. Ее можно также получить перегонкой из раствора в концентрированной хлорной кислоте либо подкислением и окислением раствора рутената (VI).

Было показано, что это соединение имеет тетраэдрическое строение. Оно очень хорошо растворимо в CCl_4 , поэтому четыреххлористым углеродом его можно экстрагировать из водного раствора. RuO_4 хорошо растворяется в разбавленной серной кислоте с образованием золотисто-желтых растворов. Четырехокись – очень сильный окислитель. При температуре выше 180°C RuO_4 взрывается; при этом образуются RuO_2 и O_2 ; медленное разложение наблюдается также при обычных температурах на свету.

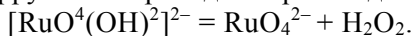
RuO_4 растворяется в растворах щелочей. RuO_4 прежде всего восстанавливается гидроокисью до перрутената (VII), который, в свою очередь, восстанавливается до рутената (VI):



Рутенаты. Между оксо-анионами Ru и Mn существует аналогия; для них обоих известны анионы MO_4^- и MO_4^{2-} .

При спекании Ru или его соединений со щелочью в присутствии окислителей образуется зеленый плав, содержащий перрутенат-ион RuO_4^- . При выщелачивании плава водой вследствие высокой концентрации щелочи обычно образуется оранжевый раствор, содержащий устойчивые ионы RuO_4^{2-} . Однако если RuO_4 обрабатывать охлажденным льдом 1М раствором KOH , можно получить устойчивые в сухом виде черные кристаллы KRuO_4 . Желтовато-зеленые растворы перрутената восстанавливаются ионами гидроксила; данные о кинетике этой реакции согласуются с предположением об образовании неустойчивого промежуточного продукта с координированной группой OH^- . В противоположность этому оксо-анионы металлов 3d-группы, по-видимому, не присоединяют ионов OH^- . Учитывая, что при восстановлении образуется также H_2O_2 , а анион RuO_4^- восстанавливается перекисью водорода до RuO_4^{2-}

только частично, разумно предположить, что реакция восстановления перрутената проходит через стадию:



Окрашенный в глубокий оранжевый цвет рутенат (VI)-ион RuO_4^{2-} умеренно устойчив в щелочном растворе. Этот анион парамагнитен и содержит два неспаренных электрона. Можно отметить, что большинство соединений рутения низшей валентности в щелочном растворе под действием KMnO_4 окисляются до аниона RuO_4^{2-} ; при взаимодействии с гипохлоритом образуется смесь из RuO_4^- и RuO_4^{2-} -ионов, а с Br_2 — только RuO_4^- . Ион RuO_4^- удобно восстанавливать в RuO_4^{2-} при помощи йодид-ионов, но при избытке I^- может происходить дальнейшее восстановление.

Комплексные соединения Me (0)

Металлоорганические соединения

Известны карбонилы родия $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$, галогениды карбонилродия $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), галогениды дициклопентадиенилродия $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}]\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), а также соединение $\text{HRh}(\text{CO})_4$.

Оксиды Me (II)

Окись родия (RhO) представляет собой черно-коричневое вещество, плохо растворимое в воде и кислотах.

Гидроксиды Me (II)

Гидроокись рутения ($\text{Ru}(\text{OH})_2$) образуется в виде коричневого осадка при обработке щелочью синего раствора RuCl_2 . Соединение $\text{Ru}(\text{OH})_2$ мало устойчиво и легко окисляется, превращаясь в $\text{Ru}(\text{OH})_3$ черного цвета.

Соли Me (II) бескислородных кислот

Галогениды Me(II)

Хлорид рутения (RuCl_2) получают действием хлора на порошкообразный металлический рутений, нагретый до 250°C в трубке из тугоплавкого материала. Он представляет собой коричневатый порошок, плохо растворимый в холодной воде, кислотах и щелочах и растворимый в спирте.

Также известны другие галогениды – черный RuBr_2 и голубой RuI_2 .

Хлорид родия (RhCl_2) получают нагреванием хлорида родия (III) при 950°C ; это порошок, который может быть окрашен в различные цвета – от темно-коричневого до фиолетово-красного.

Сульфиды Me (II)

Сульфид родия (RhS) получают нагреванием металлического родия до красного каления в парах серы; он представляет собой темно-серые кристаллы, плохо растворимые в воде, кислотах и царской водке.

Палладий

Кислородные соединения

Спецификой ПЭ является неустойчивость их гетероатомных, в частности кислородных, соединений, что обусловлено стремлением ПЭ завершить заполнение d-подуровня электронами. По этой причине ПЭ не образуют устойчивых ионных соединений, содержащих катионы Э^{2+} , Э^{3+} , Э^+ . Образование же ковалентных связей, напротив, характерно для ПЭ, но кислород слишком электроотрицательный элемент, чтобы «мягкие» ПЭ могли эффективно притянуть к себе электроны «жесткого» кислорода и образовать прочную ковалентную связь.

Термодинамическая и термическая неустойчивость оксидов, гидроксидов, солей, содержащих ПЭ в форме оксоанионов или в форме катионов (в солях кислородсодержащих кислот), делает эти соединения неудобными для практического исполь-

зования. Так, например, в металлургии ПЭ из их кислородных соединений используются только OsO_4 и RuO_2 . Однако закономерности в изменении стабильности кислородных соединений ПЭ в группах и периодах очень важны для понимания Периодического закона в целом: свойства именно кислородных соединений – одна из важнейших характеристик всех элементов ПС. Поэтому информация о кислородных соединениях, пусть даже неустойчивых, имеет важное значение для сравнения ПЭ с другими элементами ПС.

Оксиды

Непрочность связи Э–О делает оксиды ПЭ трудными объектами для синтеза, идентификации и исследования. Во многих случаях при синтезе образуются смеси оксидов различного состава, которые трудно разделить, очистить и охарактеризовать.

PdO – черного цвета, в воде не растворяется, получается при непосредственном взаимодействии.

В кристаллах PdO атомы Pd окружены четырьмя атомами кислорода по вершинам четырехугольника. Эти квадраты соединены сторонами в цепи, которые перекрещиваются под углом 90° .

PdO получают при нагревании мелкоизмельченного палладия в токе кислорода при 500°C . PdO не растворим в кислотах.

Гидраты оксидов

Неустойчивость гидратов оксидов и образующихся из них гидроксидов объясняется слабой полярностью связи Pd–O в оксидах, имеющих преимущественно ковалентный характер. А раз она слаба в Pd–O, то в гидратированных оксидах и гидроксидов связь еще менее слабая, так как кислород образует ковалентную связь не только с Pd, но и с атомами водорода. В связи с этим Pd с водой не взаимодействует и в ней не растворяется.

Гидрат оксида палладия (II)

$\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется при действии щелочей на соли Pd^{2+} . Свежеосажденный, он легко растворяется в кислотах и щелочах.

Гидрат оксида палладия (IV)

$\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ темно-красного цвета, осаждают действием щелочей на растворы, содержащие соединения палладия (IV). Он растворим в кислотах и концентрированных щелочах. При нагревании до $200\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{PdO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ теряет не только воду, но и кислород, переходя в PdO :

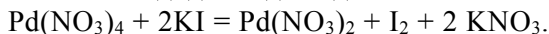


Соли

Соли кислородсодержащих кислот наиболее характерны для Pd^{2+} .

Для палладия получены перхлорат, сульфат, селенат, нитрат, ацетат.

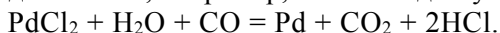
Для Pd^{4+} удалось выделить лишь $\text{Pd}(\text{NO}_3)_4$, который количественно окисляет йодид-ион до йода:



Известен галогенид PdCl_2 – он имеет мостиковое строение и образуется при действии Cl_2 на металлический палладий.

PdCl_2 хорошо растворим в воде и выделяется из водного раствора в виде кристаллогидрата $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющего мономерное строение.

В растворе PdCl_2 при обычной температуре легко восстанавливается до металла, например, монооксидом углерода:



Комплексные соединения

В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, двухвалентным чаще всего. А еще, как и все платиновые металлы, он образует множество комплексных соединений. Комплексы двухвалентного палладия с аминами, оксимами, тиомочевинной и многими другими органическими соедине-

ниями имеют плоское квадратное строение и этим отличаются от комплексных соединений других платиновых металлов. Те почти всегда образуют объемные октаэдрические комплексы.

Сейчас известны многие тысячи комплексных соединений палладия. Некоторые из них приносят практическую пользу – хотя бы в производстве самого палладия.

По склонности к комплексообразованию платиновым элементам уступают даже элементы триады железа: валентные орбитали ПЭ имеют большую протяженность, что способствует донорно-акцепторному взаимодействию (МВС) и увеличивает энергию расщепления d-орбиталей кристаллическим полем лигандов (ТКП). Другими словами, электронные оболочки ПЭ обладают достаточной мягкостью для образования ковалентных связей с донорными атомами лигандов. Вследствие этого значительная часть комплексов ПЭ, даже с лигандами слабого поля (например, с галогенид-ионами), являются низкоспиновыми.

ПЭ образуют комплексные соединения различных типов:

- катионные с нейтральными моодентатными лигандами, такими как вода, аммиак, амины и др.;
- анионные с моно- или бидентатными лигандами – анионами сильных и слабых кислот (галогенидные, сульфатные, нитритные, оксалатные, цианидные, роданидные, ацетатные и др.);
- нейтральные с такими моно- или полидентатными лигандами, как оксид углерода (II), триалкил- и трифенилфосфин и др.

Есть комплексы ПЭ с хелатообразующими полидентатными лигандами.

Нулевую степень окисления ПЭ, как и элементы триады железа и других элементов-металлов ПС, имеют в карбонилах различного состава, причем карбонилы ПЭ данной группы ПС одинаковы по стехиометрическому составу, свойствам и строению.

В отличие от никеля, платина и палладий не образуют карбониллов состава $\text{Э}(\text{CO})_4$. Однако для ПЭ 10-й группы синтезированы многочисленные смешанно-лигандные карбонильные комплексы, известные и для ПЭ других групп. КС, образованные ПЭ в степени окисления +2, наиболее характерны для пал-

ладия и платины, которые проявляют в них КЧ = 4 (координационный полиэдр – квадрат). Это очень устойчивые комплексы с аммиаком $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и галогенид-ионами $[\text{ЭX}_4]^{2-}$ (фторидные производные получены лишь для палладия), а также смешанно-лигандные комплексы типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_{4-n}]^{n-2}$. Еще более устойчивы тетрацианопалладат(II)- и тетрацианолатинат(II)-анионы. Тетрацианолатиновая кислота $(\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ выделена в кристаллическом состоянии: в водном растворе она проявляет свойства сильной кислоты. Для палладия (II) и платины (II) получены роданидные $[\text{Э}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и оксалатные $[\text{Э}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ комплексы.

Все платиновые элементы образуют КС, в которых они проявляют степень окисления +4, но наиболее характерны они для платины. В основном это низкоспиновые комплексы октаэдрической координации – галогенидные, аммиачные и смешанно-лигандные комплексы, например, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-2}$.

Осмий

По химическим свойствам Os резко отличается от других платиновых металлов, проявляя иногда свойства неметалла. При нагревании на воздухе Os сгорает (OsO_4). Os устойчив к действию бескислородных кислот при комнатной температуре, но уступает рутению по коррозионной стойкости. Концентрированная HNO_3 окисляет осмий до OsO_4 , что также не характерно для других платиновых металлов. Порошок Os растворяется в царской водке, в растворах гипохлоритов щелочных металлов. При сплавлении Os с Na_2O_2 или со смесью $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ образуются соответствующие соли неустойчивой в свободном состоянии осмиевой кислоты H_2OsO_4 – осмиаты, которые после обработки хлором или HNO_3 переходят в OsO_4 . Os поглощает водород. По разнообразию валентных состояний (0, 2, 3, 4, 6, 8) осмий напоминает рутений, но для него более устойчивы соединения с высокой валентностью. Наиболее часто проявляются валентности +4 и +6. Все соединения Os восстанавливаются до металла при нагревании в токе водорода.

Известны окислы двух-, четырех- и восьмивалентного Os; моноокись осмия OsO – черный порошок, не растворимый в воде, имеет структуру пирита. Получается при нагревании Os в ограниченном количестве кислорода в закрытом сосуде. Двуокись осмия OsO₂ – коричневый или черный порошок, не растворимый в воде, имеет тетрагональную структуру типа SnO₂; плотность 7,91 г/см³ (22°); разлагается при 50 °С. С соляной кислотой OsO₂ реагирует по обратимой реакции: $\text{OsO}_2 + 6\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{OsCl}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$. Получают OsO₂ при нагревании Os в ограниченном количестве кислорода, в NO или в парах OsO₄, а также при восстановлении OsO₄, при обработке K₂[OsCl₆] карбонатом натрия. Черная гидратированная двуокись OsO₂ · 2H₂O осаждается при восстановлении сернокислого раствора Na₂OsO₄ этиловым спиртом. Дегидратировать ее следует в отсутствие кислорода, так как получающийся продукт обладает пирофорными свойствами.

Наиболее характерное соединение Os четырехокись осмия, или осмиевый ангидрид, OsO₄ – почти бесцветные кристаллы, плотность 4,96 г/см³ (22°), t_{пл} = 39,5 °С и 41,0 °С (две модификации), t_{кип} = 130 °С; удельная электропроводность в жидком состоянии <10⁻¹¹ мком; растворим в CCl₄ (5,00 вес. % при 0 °С; 6,56 вес. % при 25 °С) и воде (79,0 вес. % при 25 °С). OsO₄ получается при окислении Os азотной кислотой или при нагревании Os на воздухе и в кислороде и служит промежуточным продуктом при выделении Os из природных объектов. OsO₄ очень ядовита, раздражает глаза, слизистые оболочки, кожу. При растворении в воде OsO₄ дает слабую кислоту H₂[OsO₄(OH)₂].

Фториды OsF₄, OsF₆, OsF₈ образуются из элементов при 250–300 °С. Тетрафторид OsF₄ – черный порошок; растворяется в воде с разложением, частично образуя H₂[OsF₆]. Гексафторид OsF₆ – зеленые кристаллы, разлагающиеся водой на OsO₂, OsO₄, и HF; t_{кип} = 200 °С. Октафторид OsF₈ (единственное соединение типа AB₈) – желтые кристаллы, реагирующие с водой; OsF₈ – самый летучий из всех фторидов Os, t_{кип} = 47,5 °С. Дает соединения с фторидами щелочных металлов. При нагревании Os в токе хлора образуются хлориды: OsCl₂, OsCl₃, OsCl₄. Дихлорид

OsCl_2 – темно-коричневое вещество, не растворимое в холодной воде и слаборастворимое в горячей. Трихлорид OsCl_3 – гигроскопичные коричневые кубические кристаллы, растворимые в воде, сублимирует выше 350°C , при $560\text{--}600^\circ\text{C}$ разлагается на OsCl_4 и OsCl_2 . Спиртовой и водный растворы OsCl_3 устойчивы, последний имеет кислую реакцию. Тетрахлорид OsCl_4 – красно-коричневое вещество, не растворимое в воде, но медленно разлагаемое ею, не растворимое в бескислородных кислотах. Из других галогенидов известен тетраиодид OsI_4 . Мелкораздробленный Os загорается в парах серы, давая OsS_2 – черное вещество со структурой пирита, окисляющееся горячей азотной кислотой до OsO_4 . Известны соединения OsSe_2 и OsTe_2 , также со структурой пирита. С фосфором Os дает серо-черный порошок OsP_2 . Получены соединения Os с азотом, углеродом, водородом и многочисленные сплавы с платиной, иридием, кобальтом, вольфрамом, молибденом и т. д.

Как и для других платиновых металлов, для Os во всех валентных состояниях характерно образование многочисленных комплексных соединений, главным образом анионного типа. Преобладающее координационное число Os равно 6. Для двухвалентного Os известны комплексы типов $\text{Me}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ и $\text{Me}_4[\text{Os}(\text{SO}_3)_3]$. Для трехвалентного Os известны: 1) оранжевые комплексные нитриты $\text{Me}_2[\text{Os}(\text{NO}_2)_5]$, большинство которых хорошо растворимо в воде (кроме производного Ag); пентанитроосмиат (III) калия $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO}_2)_5]$ получают обработкой раствора $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ избытком KNO_2 ; 2) комплексные галогениды $\text{Me}_3[\text{OsX}_6]$, например, гексахлороосмиат (III) калия $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ – красно-коричневое вещество, растворимое в воде и спирте; его получают при действии Cl_2 на смесь хлоридов Os и калия или из $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ при добавлении HCl . Гексабромосмиат (III) калия $\text{K}_3[\text{OsBr}_6]$ получают в растворе при электролитическом восстановлении гекса-бромосмиата (IV) калия $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$.

Для четырехвалентного осмия известны:

1) Гексамины $[\text{Os}(\text{амин})_6]\text{Cl}_4$; гексатиомочевинотетрахлорид осмия $\{\text{Os}[(\text{NH}_2)_2\text{Cs}]_6\}\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают при нагревании $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ с тиомочевинной.

2) Сульфитокомплексы $\text{Me}_8[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]$, $\text{Me}_8[\text{OsCl}_4(\text{SO}_3)_4]$, $\text{Me}_6[\text{Os}(\text{SO}_3)_5]$, $\text{Me}_7[\text{OsCl}(\text{SO}_3)_5]$, $\text{Me}_6[\text{OsCl}_2(\text{SO}_3)_4]$.

3) Комплексные галогениды $\text{Me}_2[\text{OsX}_6]$, где $\text{X}_6 - \text{Cl}_6, \text{F}_6, \text{Br}_6, \text{I}_6, \text{Cl}_5\text{Br}, \text{Cl}_3\text{Br}_3, (\text{OH})\text{Cl}_5, (\text{OH})\text{Cl}_3\text{Br}_2, (\text{NH}_2)\text{Cl}_6$. Гексахлориды и гексабромиды Os изоморфны с платинохлоридами. Хлороосмиевая кислота $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ образуется при нагревании с обратным холодильником OsO_4 с HCl и спиртом.

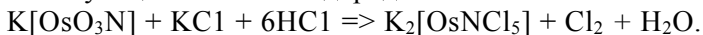
Для шестивалентного Os известны:

1. Осмиаты, или соли осмиевой кислоты H_2OsO_4 . Осмиат (VI) калия $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется при восстановлении щелочного раствора OsO_4 спиртом или KNO_2 и выделяется в виде октаэдрических фиолетовых кристаллов. Осмиаты менее устойчивы, чем рутенаты.

2. Комплексы осмила (OsO_2^{2+}): аммины $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_4$, цианиды $\text{Me}_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ и замещенные осмиаты $\text{Me}_2[\text{OsO}_2\text{X}_4]$, где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, 1/2\text{C}_2\text{O}_4, \text{SO}_3\text{Na}$.

3. Соли оксиосмила (OsO_3) – $\text{Me}_2[\text{OsO}_3\text{X}_2]$, где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, 1/2\text{C}_2\text{O}_4$.

4. Нитрил-галогениды $\text{Me}[\text{OsNX}_4]$, $\text{Me}_2[\text{OsNX}_5]$, которые могут быть получены при обработке осмиаматов $\text{Me}[\text{OsO}_3\text{N}]$ соответствующим галогеноводородом:



Для восьмивалентного Os характерно образование осмиаматов $\text{Me}[\text{OsO}_3\text{N}]$ при действии концентрированной NH_4OH на концентрированный раствор OsO_4 в щелочи. Известны также перосматы $\text{Me}_2[\text{OsO}_4\text{X}_2]$, где $\text{X} - \text{OH}, \text{F}$.

Os образует два карбонила: $\text{Os}(\text{CO})_5$ ($t_{\text{пл}} = -15^\circ\text{C}$) и $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ ($t_{\text{пл}} = 22,4^\circ\text{C}$), возгоняющийся выше 130°C .

При действии CO на OsCl_2 образуется соединение состава $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ ($t_{\text{пл}} = 269-273^\circ\text{C}$, $t_{\text{разл}} = 280^\circ\text{C}$), не растворимое в воде и большинстве кислот. Известны также соединения типа $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$ и $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}]_2$, где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.

Иридий

Известны многочисленные устойчивые соединения трех- и четырехвалентного иридия и ограниченное число соединений

одно-, двух-, пяти- и шестивалентного иридия с низкой устойчивостью.

Соединения одновалентного иридия

Одновалентное состояние не характерно для иридия. Известно немного соединений иридия (I), например, IrCl и галогениды карбонилиридия типа $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ (где $\text{X} - \text{Cl}, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

Хлорид иридия (IrCl) получают действием газообразного хлора на металлический иридий, нагретый до температуры выше 773°C , а также термическим разложением IrCl_3 или IrCl_2 при температуре выше 773°C .

Хлорид иридия представляет собой медно-красные кристаллы, которые разлагаются на компоненты при нагревании выше 798°C .

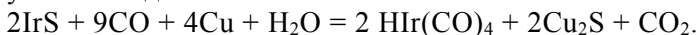
Соединения двухвалентного иридия

Известно ограниченное число соединений двухвалентного иридия. В качестве примеров можно назвать IrCl_2 , IrBr_2 , IrI_2 , IrS , $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{CN})_6]$, $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NH}_4\text{X}]$, где D_2H_2 означает две молекулы диметилглиоксима без двух атомов водорода.

Хлорид иридия (IrCl_2) получают нагреванием губчатого металлического иридия или хлорида иридия IrCl_3 в токе хлора при 763°C .

Соединение IrCl_2 представляет собой блестящие темно-зеленые кристаллы, плохо растворимые в кислотах и щелочах и разлагающиеся при нагревании до 773°C на IrCl и хлор, а выше 798°C – на составные элементы.

Сульфид иридия (IrS) получают нагреванием металлического иридия в парах серы, это блестящее темно-синее твердое вещество, которое плохо растворимо в воде и кислотах, растворяется в K_2S и взаимодействует с влажной окисью углерода в присутствии меди:

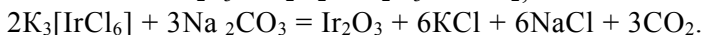
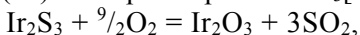


Соединения трехвалентного иридия

Известно большое число устойчивых соединений трехвалентного иридия. Примеры соединений иридия (III): Ir_2O_3 , $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_3$, IrCl_3 , IrBr_3 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrI_3 , $\text{Ir}(\text{CN})_3$, $\text{Ir}(\text{SCN})_3$, Ir_2S_3 , $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^1\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^1 - \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{TI}^+$), $\text{K}_3[\text{IrX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{CN}^-, 1/2\text{SO}_3^{2-}, 1/2\text{SO}_4^{2-}$), $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$, $[\text{IrAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{IrAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{IrAm}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{IrAm}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ (где $\text{Am} - \text{NH}_3, \frac{1}{2} \text{En}, \text{Py}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), а также дидерные комплексы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{IrCl}_6]$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{IrCl}_6]$.

Координационные соединения трехвалентного иридия относятся к наиболее устойчивым соединениям иридия.

Оксид иридия (Ir_2O_3) получают при легком прокаливании сульфида иридия (III) или при нагревании $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с Na_2CO_3 :

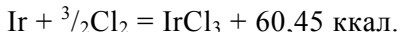


Соединение Ir_2O_3 представляет собой твердое темно-синее вещество, плохо растворимое в воде и спирте, растворимое в H_2SO_4 , разлагающееся при нагревании выше 400°C .

Выше 400°C : $2\text{Ir}_2\text{O}_3 = 3\text{IrO}_2 + \text{Ir}$; около 1150°C : $\text{Ir}_2\text{O}_3 = 2\text{Ir} + 3/2\text{O}_2$.

При действии щелочей на раствор $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ в атмосфере двуокиси углерода получают $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_3$ в виде оливково-зеленого осадка; последний реагирует со щелочами, превращается в $\text{IrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под действием азотной кислоты или кислорода, при нагревании разлагается на $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и металлический иридий.

Хлорид иридия (IrCl_3) образуется при действии хлора на порошкообразный (или губчатый) металлический иридий, нагретый до 600°C :

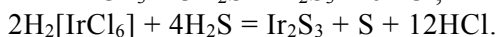
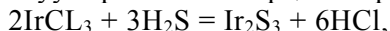


Соединение IrCl_3 оливково-зеленого цвета, имеет плотность $5,30 \text{ г/см}^3$; летуче, плохо растворимо в воде, кислотах и щелочах, разлагается на IrCl_2 и хлор при 765°C , на IrCl и хлор при 773°C , на элементы при температуре выше 798°C .

Бромид иридия $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осаждается при упаривании раствора $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в бромистоводородной кислоте. Бромид $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует оливково-зеленые кристаллы, растворимые в воде, плохо растворимые в спирте, дегидратирующиеся при нагревании до 105–120 °С. Безводная соль IrBr_3 при сильном нагревании разлагается на элементы.

Йодид иридия (IrI_3) представляет собой твердое зеленое вещество, слабо растворимое в холодной воде и спирте, растворимое в теплой воде и разлагающееся при нагревании до 427 °С.

Сульфид иридия (Ir_2S_3) получают пропусканием сероводорода через подкисленный соляной кислотой раствор хлорида иридия (III), нагретый до 100 °С, барботированием сероводорода через растворы солей иридия (IV) и нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой при температуре не выше 1050 °С в вакуумированной кварцевой трубке:



Соединение Ir_2S_3 – твердое коричневое вещество, которое разлагается на элементы при нагревании выше 1050 °С, плохо растворимо в воде и растворяется в HNO_3 и растворе K_2S .

Соли иридия (III) с комплексными катионами по аналогии с соответствующими солями хрома (III) и кобальта (III) представляют собой прочные комплексные соединения. Известны в основном те же типы соединений, что и у родия.

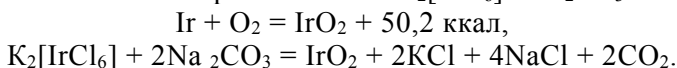
Среди солей трехвалентного иридия с комплексным анионом встречаются почти исключительно гексаацидоиридаты (III) т. е. соединения типа $\text{M}^I[\text{IrX}_6]$. Известны многочисленные представители этого типа ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{I}^-, \text{NO}_2^-, 1/2\text{SO}_4^{2-}, 1/2\text{SO}_3^{2-}, -\text{SO}_3\text{K}$ и т. д.; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Ag}, \text{Hg}^I$, иногда H). Гексахлороиридаты (III) щелочных металлов $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ служат исходным материалом для приготовления других соединений иридия (III). Их получают восстановлением соответствующих хлороиридатов (IV) (которые, в свою очередь, синтезируют при слабом нагревании смеси порошкообразного иридия и поваренной соли или хлорида калия в токе хлора), например, нагреванием до 400–500 °С в токе хло-

ристого водорода или обработкой в водном растворе при обычной температуре сероводородом. Пентахлороамминирида-ты (III) $M^I_2[IrCl_5(NH_3)]$ были получены В. Лебединским (1938).

Соединения четырехвалентного иридия

Известны многочисленные устойчивые соединения иридия (IV); в качестве примера можно назвать IrO_2 , $IrO_2 \cdot 2H_2O$ или $Ir(OH)_4$, IrF_4 , $IrCl_4$, $IrBr_4$, IrI_4 , IrS_2 , $Me^I_2 [IrX_6]$ (где $Me^I = Na^+$, K^+ , NH_4^+ и $X = F^-, Cl^-, Br^-$), $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.

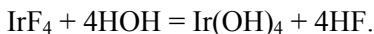
Оксид иридия (IrO_2) получают нагреванием порошкообразного металлического иридия на воздухе или в кислороде при температуре около $700^\circ C$, нагреванием дигидрата $IrO_2 \cdot 2H_2O$ при $300^\circ C$ в азоте и прокаливанием $K_2[IrCl_6]$ с Na_2CO_3 :



Оксид иридия представляет собой черные тетрагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа рутила и плотностью $3,15 \text{ г/см}^3$; она плохо растворима в воде, спирте и кислотах, восстанавливается до металла водородом при нагревании и термически диссоциирует на элементы при нагревании до $1100^\circ C$.

При обработке раствора $IrCl_4$ или $Na_2[IrCl_6]$ горячими щелочами образуется $IrO_2 \cdot 2H_2O$ или $Ir(OH)_4$ в виде синего осадка, который растворяется в HCl или HBr с образованием $H_2[IrCl_6]$ или $H_2[IrBr_6]$.

Фторид иридия (IrF_4) получают нагреванием IrF_6 с порошком металлического иридия при $150^\circ C$. Это желтая маслянистая жидкость, которая разлагается на воздухе и гидролизуется водой:



Хлорид иридия ($IrCl_4$ (с примесью $IrCl_3$)) получают нагреванием ($600\text{--}700^\circ C$) металлического иридия с хлором под давлением.

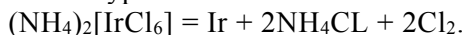
$IrCl_4$ представляет собой гигроскопичное коричневое твердое вещество, растворимое в холодной воде и разлагающееся теплой.

При нагревании порошкообразного металлического иридия с NaCl или KCl в атмосфере хлора образуется $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$:



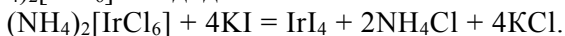
Гексахлороиридат (IV) аммония $((\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6])$ получают обработкой раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ хлоридом аммония.

Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ образует темно-красные октаэдрические кристаллы, плохо растворимо в холодной воде, растворяется в горячей, восстанавливается до металлического иридия при нагревании с углем или в токе водорода, разлагается при прокаливании по уравнению:



Бромид иридия (IrBr_4) получают путем растворения при низкой температуре окиси иридия (IV) в бромистоводородной кислоте. Он представляет собой расплывающееся на воздухе синее вещество, которое растворяется в спирте, в воде с разложением и диссоциирует при нагревании на элементы.

Йодид иридия (IrI_4) может быть получен кипячением раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ с йодидом калия:



Черное твердое соединение IrI_4 плохо растворимо в воде и разлагается выше 100°C .

Сульфид иридия (IrS_2) получают нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой (или с полисульфидами щелочных металлов) в кварцевой трубке без доступа воздуха (в вакууме) или пропусканием сероводорода через растворы солей иридия (IV).

IrS_2 – коричневое твердое вещество, плохо растворимое в воде; под действием окиси углерода при нагревании восстанавливается сначала до Ir_2S_3 , а затем до металлического иридия.

Гидроксид иридия (IV) ($\text{Ir}(\text{OH})_4$) растворим в HCl за счёт образования комплекса $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, но не растворим в щелочах. Его можно получить гидролизом галогенидов и иридатов (IV). Спеканием при высокой температуре с оксидами щелочных элементов (и щелочноземельных) получают иридаты (IV) различного состава: $\text{Э}_2\text{IrO}_3$, $\text{Э}_8[\text{IrO}_6]$ и др. При действии щелочи в

восстановительной или инертной атмосфере образуется гидрат оксида $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который растворяется только в кислотах и легко окисляется кислородом воздуха.

Получен также $\text{IrO}_{2,7}$ – сильный окислитель.

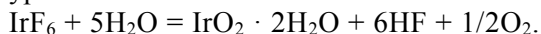
Среди комплексных соединений четырехвалентного иридия типа $\text{M}_2[\text{IrX}_6]$ (гексаацидоиридаты (IV)) известны главным образом галогениды. Гексахлороиридат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ (называемый также иридиевым нашатырем) изоморфен гексахлороплатинату (IV) аммония. Он выпадает при добавлении хлорида аммония к водному раствору гексахлороиридата (IV) натрия (который получается, в свою очередь, нагреванием смеси поваренной соли с порошкообразным иридием в токе хлора) в виде темно-красного осадка, состоящего из мелких октаэдрических кристаллов. В холодной воде он мало растворим, а в горячей – значительно лучше и поэтому легко перекристаллизовывается из водного раствора. При обработке его царской водкой можно получить гидрат тетрахлорида иридия. Нагревание в токе хлора превращает его в трихлорид. При нагревании в токе водорода хлороиридат (IV) аммония легко восстанавливается до металла.

Соединения шестивалентного иридия

Соединений шестивалентного иридия известно довольно мало, и все они, как правило, малоустойчивы. В качестве примеров соединений иридия (VI) упоминаются IrO_3 , IrF_6 , IrOF_4 , IrS_3 .

Фторид иридия, IrF_6 , получают нагреванием порошкообразного металлического иридия в атмосфере фтора в трубке из флюорита (CaF_2) (250°C).

Соединение IrF_6 представляет собой желтые тетрагональные кристаллы с плотностью $6,0 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 44,4^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кип}} = 53^\circ\text{C}$; под действием металлического иридия при нагревании превращается в IrF_4 , восстанавливается водородом до металлического иридия, разъедает влажное стекло (образуется IrOF_6), реагирует с водой по уравнению:



Сульфид иридия, IrS_3 , получают нагреванием ($600\text{ }^\circ\text{C}$) IrCl_6 с избытком серы в вакууме; это серый, плохо растворимый в кислотах порошок.

Карбонильные соединения

Известны карбонильные соединения иридия $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, галогениды карбонилиридия $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), галогениды дициклопентадиенилиридия $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{IrX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), а также соединение $\text{HIr}(\text{CO})_4$.

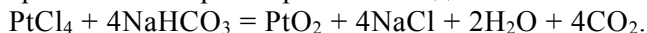
Платина

Оксиды

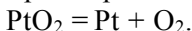
PtO образуется при нагревании губчатой платины в кислороде ($450\text{ }^\circ\text{C}$). Представляет собой серовато-черный порошок, не растворимый в кислотах, кроме царской водки, и щелочах. В кристаллах PtO атомы Pt окружены четырьмя атомами кислорода по вершинам четырехугольника. Эти квадраты соединены сторонами в цепи, которые перекрещиваются под углом 90° . Аналогично построены кристаллы PtS .

$\text{Pt}(\text{OH})_2$ может быть получен осаждением щелочами растворов солей Pt^{+2} . Это черный осадок, практически не растворимый в разбавленных кислотах.

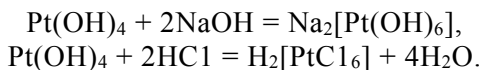
Pt_2O_3 неустойчив, в атмосфере кислорода легко происходит его дальнейшее окисление. PtO_2 получают косвенным методом при кипячении раствора PtCl_4 с содой:



Данное соединение представляет собой порошок темно-коричневого цвета, не растворимый в воде. Окислы Pt термически не устойчивы и при нагревании разлагаются:



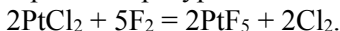
$\text{Pt}(\text{OH})_4$ – соединение коричневого цвета. Растворяется в кислотах и щелочах с образованием комплексов анионного типа, например:



При электролизе щелочных растворов с использованием платиновых электродов на аноде получается трехокись PtO_3 . Это очень малоустойчивое соединение. С КОН дает платинат состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_3$, что доказывает способность платины (VI) проявлять кислотные свойства.

Галогениды

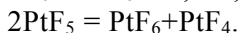
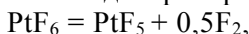
Фториды. PtF_4 получают синтезом из элементов. PtF_5 получают по реакции при температуре 350°C :



Это малоустойчивое летучее вещество, сильный окислитель.

Платина, подобно ряду других 5d-элементов, образует гексафторид PtF_6 . Это летучее кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 61^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 69^\circ\text{C}$) темно-красного цвета, получают его сжиганием платины во фторе: $\text{Pt}^{4+} + 4\text{F}^- = \text{PtF}_4$, $\text{PtF}_4 + \text{F}_2 = \text{PtF}_6$.

Изучение свойств гексафторида платины – летучего вещества, образующего красно-коричневые пары, – привело к важным последствиям в развитии неорганической химии. В 1960 г. Н. Бартлетту, работавшему в Ванкувере (Канада), удалось показать, что PtF_6 может отщеплять фтор с образованием пентафторида, который затем диспропорционирует:



Побочным результатом этих опытов было обнаружение на стенках реакционного сосуда коричневого налета, оказавшегося оксигенильным производным шестифтористой платины: $\text{PtF}_6 + \text{O}_2 = [\text{O}_2]^+[\text{PtF}_6]^-$.

Образование этого соединения доказывало, что PtF_6 является сильнейшим окислителем, способным оторвать электрон от молекулярного кислорода. Это наблюдение затем привело Бартлетта к мысли о возможности окислить шестифтористой платиной атомарный ксенон, что положило начало химии фторидных и кислородных соединений инертных газов.

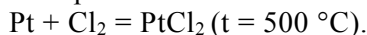
Важно отметить, что PtF_6 – сильнейший окислитель (средство к электрону 7 эВ), по-видимому, превосходящий по

окислительному действию молекулярный фтор. PtF_6 является фторирующим агентом. Так, он легко фторирует BrF_3 до BrF_5 , бурно реагирует с металлическим ураном, образуя UF_6 . Это можно объяснить тем, что связь $\text{Pt} - \text{F}$ в PtF_6 менее прочна, чем связь $\text{F} - \text{F}$ в F_2 . Это делает PtF_6 источником атомарного фтора, – вероятно, самого сильного из существующих химических окислителей. Гексафторид платины разлагает воду с выделением кислорода, реагирует со стеклом и окисляет также молекулярный кислород до $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$.

Хлориды.

PtCl_2 устойчив в температурном интервале между 581 и 583 °С.

PtCl_2 получают прямым синтезом из элементов:



Красно-черные кристаллы PtCl_2 состоят из октаэдрических кластерных группировок $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$. Представляет собой вещество зеленого цвета, плохо растворимое в воде. Устойчив в температурном интервале между 435 и 581 °С. PtCl_2 растворяется в слабой соляной кислоте с образованием платинистохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, при действии на которую солей металлов, получаются хлороплатиниты $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4]$ (где $\text{Me} - \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$ и т. д.).

PtCl_3 образуется разложением PtCl_4 . Он устойчив в интервале между 370 и 435 °С. Это темно-зеленое вещество, растворимое в воде.

PtCl_4 получают синтезом из элементов. Он устойчив при температуре ниже 370 °С. Представляет собой гигроскопичное коричневое вещество, растворимое в воде, HCl , ацетоне:



Тетрахлорид платины PtCl_4 при воздействии соляной кислоты образует платинохлористоводородную кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Соли ее – хлороплатинаты $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$.

Обращает на себя внимание очень малая величина температурного интервала, разделяющего области существования хлоридов платины различного состава. Это одно из специфических свойств соединений Pt , имеющих в своей основе высококовалентную кинетически инертную химическую связь.

Бромиды.

PtBr_2 – твердое вещество коричневого цвета, плохо растворимое в воде.

PtBr_3 – темно-зеленое не растворимое в воде вещество. Разлагается при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$.

PtBr_4 образуется при взаимодействии платины с HBr и Br_2 . Это темно-коричневый порошок, растворимый в воде, спирте, эфире.

Йодиды.

PtI_2 образуется при разложении высших йодидов. Это твердое вещество черного цвета, малорастворимое в воде.

PtI_3 – черное похожее на графит вещество, плохо растворимое в воде. Образуется разложением PtI_4 при температуре $370\text{ }^\circ\text{C}$.

PtI_4 получают синтезом из элементов. Он представляет собой темно-коричневый порошок.

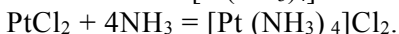
Комплексные соединения платины

Платина – типичный комплексообразователь (имеет достаточно небольшой ионный радиус и незаполненные d-орбитали). Имеет координационные числа 4 и 6. Известно много сотен различных комплексов платины. Большой вклад в развитие химии этих соединений внес русский химик Л.А. Чугаев, первый директор созданного в 1918 г. Института по изучению платины.

Для Pt (II) (координационное число 4) типичны диамагнитные плоскоквадратные комплексы. Координационное число Pt (IV) равно шести, что отвечает октаэдрической конфигурации комплексов.

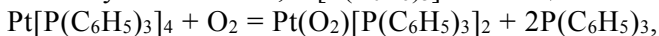
Платина образует анионные и катионные комплексы, а также нейтральные и смешанные.

Из катионных комплексов Pt (II) очень устойчивы и легко образуются амминокомплексы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

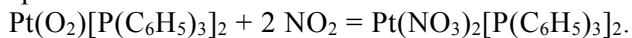


Известно также большое число катионных комплексов Pt (II) с органическими лигандами. Еще более устойчивы цианидные комплексы, например, тетерацианидоплатинат водорода

или платиносинеродистая кислота – $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Это сильная двухосновная кислота. Для платины известны комплексы, в которых роль лигандов играет молекула O_2 , например, $\text{Pt}(\text{O}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$. Молекула O_2 – лиганд π -типа (подобно CN^- , CO , N_2 , NO). Его присоединение к комплексообразователю реализуется за счет донорно-акцепторного и дативного взаимодействия $\text{Me} - \text{O}_2$ с участием σ -, π - и π^* -орбиталей молекулы O_2 . Такие соединения по аналогии с нитрогенильными и карбонильными соединениями можно назвать *оксигенильными*. Оксигенильные соединения – хорошие передатчики кислорода и катализаторы; за счет активации O_2 являются хорошими окислителями уже при обычных условиях. Так, $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ поглощает кислород:



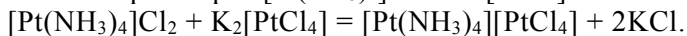
а образовавшийся $\text{Pt}(\text{O}_2)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ является окислителем, например:



Комплексные галогениды типа $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4]$ (красного цвета) образуются при взаимодействии соединений Pt (II) в соляной кислоте с соответствующими солями щелочных металлов. Наиболее важны растворимые в воде $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$, являющиеся исходными веществами для синтеза различных соединений платины.

Ионы $[\text{PtHal}_6]^{2-}$ (за исключением $[\text{PtF}_6]^{2-}$) очень устойчивы. Так, при действии AgNO_3 на растворы гексахлороплатинатов (IV) образуется светло-бурый осадок $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$, а не AgCl . В противоположность $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ гексахлороплатинаты (IV) K^+ , Pb^+ , Cs^+ и NH_4^+ плохо растворяются в воде и выделяются в виде желтых осадков, что используется для открытия указанных ионов в аналитической практике.

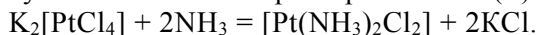
Известны также соединения, в которых Pt (II) входят одновременно в состав и катиона, и аниона, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Это соединение (зеленого цвета) осаждается при смешении растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$:



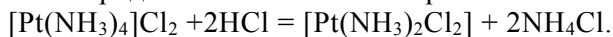
Наряду с катионными и анионными комплексами весьма разнообразны нейтральные комплексы Pt (II) типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^-). Для соединений этого типа характерна

геометрическая (*цис-транс*) изомерия. Например, составу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ отвечают два соединения, которые отличаются свойствами, в частности окраской: цис-изомер – оранжево-желтый, транс-изомер – светло-желтый. Цис- и транс-изомеры всегда имеют несколько (а иногда и сильно) различающиеся растворимость в воде, кислотам, а также кинетические и термодинамические характеристики.

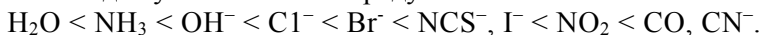
Существенно различаются и способы получения этих изомеров. Цис-изомер образуется при замещении двух хлорид-ионов молекулами аммиака в тетрахлороплатинат (II)-комплексе:



Транс-изомер получается при замещении двух молекул аммиака на хлорид-ионы в комплексе тетрааммин-платина (II):



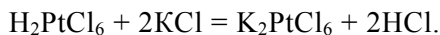
Для понимания направления течения реакций замещения лигандов в комплексах важное значение имеет *принцип транс-влияния*, установленный И. И. Черняевым (1926). Согласно этому принципу некоторые лиганды облегчают замещение лигандов, находящихся с ними в транс-положении. Таким образом, при синтезе соединений платины играет важную роль не только природа реагентов, но и порядок их смешения, временные и концентрационные соотношения: в зависимости от условий синтеза могут быть получены *изомеры положения*. Экспериментально установлено, что для соединений Pt (II) транс-влияние лигандов увеличивается в ряду:



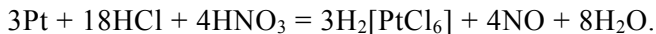
Принцип транс-влияния сыграл выдающуюся роль в развитии синтеза комплексных соединений.

Одним из хорошо изученных комплексов платины, носящих имя его открывателя, является соль Цейзе $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Это окрашенное в желтый цвет соединение было синтезировано датским фармацевтом В. Цейзе еще в 1827 г. Соль Цейзе – одно из первых синтетически полученных металлоорганических соединений. Одним из лигандов в координационной сфере платины (II) здесь является этилен (донорные свойства проявляет двойная связь $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$).

Из соединений платины наиболее важным для практики является платинохлористоводородная кислота – распространенный реактив, обычно используемый для приготовления других соединений платины. Твердая H_2PtCl_6 представляет собой красно-коричневые кристаллы. Растворы ее окрашены в желтый цвет. Хотя соли этой кислоты с многозарядными катионами растворимы, ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ и NH_4^+ образуют с анионом PtCl_6^{2-} малорастворимые соединения, поэтому платинохлористоводородная кислота используется как реактив на щелочные металлы:



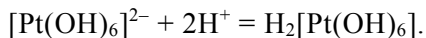
Получают ее выпариванием растворов продуктов взаимодействия PtCl_4 с соляной кислотой или растворения платины в царской водке:



Исходя из $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ можно перейти практически к любому другому соединению платины. Уже приведены реакции получения из $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ таких веществ, как PtCl_4 , PtCl_2 , металлической платины и др. Интересный процесс протекает при кипячении раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ со щелочью. При этом образуется гексагидроксоплатинат щелочного металла:

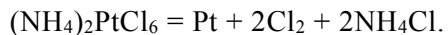


Затем подкислением раствора $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ минеральной кислотой можно получить белый осадок гексагидроксоплатиновой кислоты:



В этом соединении соседствуют протоны и ионы гидроксила, но реакции нейтрализации не происходит – настолько прочно связывает $\text{Pt}(\text{IV})$ лиганды – ионы OH^- , находящиеся во внутренней координационной сфере.

Аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (платиновый нашатырь) представляет собой лимонно-желтые кристаллы, слабо растворимые в воде. Ее используют для выделения платины из растворов при переработке, поскольку дальнейший термолиз этой соли приводит к получению металлической платины (в виде черного мелкодисперсного порошка с сильно развитой поверхностью – так называемой платиновой черни):



Помимо $[\text{PtX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-$) известны многочисленные анионные комплексы с разнородными лигандами, например: $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}_5]$, $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$.

10. Общая характеристика металлов первой группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Cu, Ag, Au – предпоследние d-элементы в своем периоде. Устойчивость d^{10} -конфигурации выше d^9 , поэтому происходит переход одного ns-электрона на $(n-1)$ d-подуровень.

Таблица 10.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | $_{29}\text{Cu}$ | $_{47}\text{Ag}$ | $_{79}\text{Au}$ |
|---|------------------|------------------|------------------|
| Атомная масса | 63,62 | 107,87 | 196,97 |
| Валентные электроны | $3d^{10} 4s^1$ | $4d^{10} 5s^1$ | $5d^{10} 6s^1$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,128 | 0,144 | 0,144 |
| Радиус иона Э^+ , нм | 0,098 | 0,113 | 0,137 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | |
| $M^0 \rightarrow M^{+} + e$ | 7,73 | 7,58 | 9,23 |
| $M^{+} \rightarrow M^{2+} + e$ | 20,29 | 21,49 | 20,5 |
| $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$ | 36,8 | 34,8 | 43,5 |
| Сродство к электрону, эВ | 1,8 | 1,3 | 2,8 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 2,0 | 1,9 | 2,3 |
| Энергия диссоциации Э_2 , кДж/моль | 174 | 167 | 210 |

У элементов данной подгруппы по сравнению с щелочными металлами первая энергия ионизации значительно выше. Это связано с проникновением ns-электрона под экран $(n-1)$ d^{10} -электронов. Уменьшение энергии ионизации в ряду Cu–Ag связано с большим значением главного квантового числа (n). Поскольку 6s-электроны проникают под экран 5d¹⁰-электронов и под экран 4f¹⁴-электронов, значение первой энергии ионизации при переходе к Au возрастает. Вторая энергия ионизации близка по значению у всех металлов, меньше чем у щелочных металлов. Так объясняются свойства меди как переходного эле-

мента, которые проявляются в существовании окрашенных парамагнитных ионов и комплексов меди в состояниях окисления +2 и +3. Учитывая сказанное и значительно меньшие радиусы металлов по сравнению с щелочными (результат d-контракции и совместной d- и f-контракции для золота – эффект проникновения s-элементов внешнего уровня к ядру), отметим, что рассматриваемые элементы имеют большие величины сродства к электрону, ОЭО.

Для меди наиболее характерны степени окисления +1 и +2, для золота +1 и +3, для серебра +1 (валентный электрон серебра меньше подвержен эффекту проникновения из-за стабильности полностью заселенной 4d-оболочки (уже у Pd), прочная 4d¹⁰ конфигурация).

Характер химической связи в соединениях

Данные табл. 10.1 объясняют склонность элементов подгруппы меди к образованию ковалентной связи в большей степени, чем у щелочных металлов.

Двухатомные молекулы Э₂ более устойчивы (см. энергию диссоциации в табл. 10.1) по сравнению с молекулами щелочных металлов (их энергия диссоциации около 40 кДж/моль). Это обуславливается дополнительным π-связыванием за счет np-орбиталей и (n–1) d-электронных пар.

Комплексообразование

Элементы образуют катионные и анионные комплексы. С увеличением степени окисления вероятность образования катионных комплексов возрастает.

Таблица 10.2

Степени окисления и пространственные конфигурации структурных единиц соединений 1d-элементов

| Степень окисления | Координационное число | Пространственная конфигурация | Примеры |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------|--|
| +1 | 2 | Линейная | Cu ₂ O, h[Cu (NH ₃)] ⁺ |
| | 3 | Треугольная | K [Cu (CN) ₂] |
| | 4 _{Cu} | Тетраэдрическая | CuI, [Cu (CN) ₄] ³⁻ |
| | 6 | Октаэдрическая | |

Окончание табл. 10.2

| Степень окисления | Координационное число | Пространственная конфигурация | Примеры |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------|---|
| +2 | 4 | Тетраэдр | $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{Cu}(\text{N-изопропилсалицил-альдиминато})_2$ |
| | 5 | Тригональная бипирамида | $[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^+$ |
| | 5 | Квадратная пирамида | $[\text{Cu}(\text{ДМГ})_2]_2$ (тв) |
| | 4^{Cu} | Квадрат | CuO , $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$ |
| | 6^{Cu} | Искаженный октаэдр | K_2CuF_4 , $\text{K}_2[\text{CuЭДТК}]$, CuCl_2 |
| +3 | 4 | Квадрат | KCuO_2 |
| | 6 | Октаэдр | K_3CuF_6 |

^{Cu} Наиболее распространенные состояния.

Сравнительная характеристика 1d-элементов с 1s-элементами, с элементами других семейств:

1. Меньшие радиусы атомов.
2. Эффект экранирования s-электронов d-, f-электронами.
3. Большие значения первой энергии ионизации, ОЭО, сродства к электрону.
4. Выраженная склонность к комплексообразованию (у щелочных металлов только Li).
5. Малая химическая активность элементов.

Нахождение в природе

Содержание в земной коре (% , мол. доли): Cu ($3,6 \cdot 10^{-3}$); Ag ($1,6 \cdot 10^{-4}$); Au ($5 \cdot 10^{-8}$).

Медь имеет несколько изотопов. Сейчас известно 14 изотопов меди с массовыми числами от 57 до 70. Стабильных из них только два – медь-63 и медь-65. Лишь они и существуют в природе в соотношении 69,1 : 30,9. Из радиоактивных изотопов меди самый долгоживущий – изотоп с массовым числом 64 и периодом полураспада 12,8 часа.

Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико – 0,01 % (масс.), однако она чаще, чем другие металлы,

встречается в самородном состоянии, причем самородки меди достигают значительной величины. Главным образом медь встречается в виде сульфидов, арсенидов, хлоридов, карбонатов, сернистых соединений и чаще всего совместно с сернистыми рудами других металлов. Из отдельных минералов меди наиболее важны: медный колчедан (халькопирит) CuFeS_2 , медный блеск (халькозин) Cu_2S , куприт Cu_2O , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ($[\text{Cu(OH)}_2\text{CO}_3]$) и др.

Серебро – самый распространенный из благородных металлов, его содержание в земной коре оценивают в $7 \cdot 10^{-6}\%$ по массе, в морской воде – $1,5 \cdot 10^{-8} - 2,9 \cdot 10^{-7}\%$, в пресной – $2,7 \cdot 10^{-8}\%$.

В некоторых местах (Канада) серебро встречается в самородном состоянии, но его месторождения крайне редки. В основном в природе серебро встречается в виде сульфида – Ag_2S (серебряный блеск); главным образом встречается в Мексике и Южной Америке.

В качестве примесей серебро встречается во всех медных и свинцовых рудах, из этих руд получают около 80 % от общей добычи. Так, например, серебряный блеск всегда содержится в небольших количествах в свинцовом блеске в виде изоморфной примеси (до 1 %). С медным блеском Cu_2S серебряный блеск также образует твердые растворы. Они называются серебряно-медным блеском, если они бедны серебром, и аляпитом, если они богаты серебром. С сурьмой и мышьяком сульфид серебра образует двойные сульфиды, которые можно рассматривать как тиосоли – пираргирит и прустит. Пираргирит представляет собой тиаантимонат (III) серебра $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$. Прустит, встречающийся в меньших количествах, представляет собой тиаарсенат (III) серебра $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$. Оба кристаллизуются в гексагональной системе. Те же соединения, хотя и редко, кристаллизуются также и в моноклинной системе, образуя соответственно огненную обманку и ксантокон.

Иногда в серебряных жилах встречаются также дискразит (антимонид серебра) Ag_2Sb , кроме того, полибазит (евгеновый блеск) – смесь сульфидов серебра, меди и сурьмы. В блеклой руде так же могут содержаться заметные количества серебра (до 32 %) (серебряная блеклая руда). В Средней и Южной Аме-

рике встречаются также часто редкое в других местах кубическое роговое серебро (кераргирит) AgCl , иногда бромистое серебро (бромаргирит, также кубическое) AgBr и редко гексагональное йодистое серебро AgI .

В природе **золото** обычно встречается в виде металла, причем известны два пути его концентрирования. Это, во-первых, образование аллювиального, или россыпного, золота в результате выветривания золотоносных горных пород и сношения продуктов их выветривания в русла рек или в результате аналогичных склоновых процессов. Поскольку плотность золота ($19,3 \text{ г/см}^3$) значительно больше, чем у остаточных продуктов выветривания коренной породы ($\sim 2,7 \text{ г/см}^3$), золото оседает в русле, тогда как более легкие фракции сносятся водой. Из уже открытых аллювиальных месторождений золото часто можно сравнительно легко добывать в виде самородков или зерен с помощью простого гравитационного обогащения; и именно открытия источников золота подобного типа привели к знаменитым золотым лихорадкам в Калифорнии в 1848 г., Австралии в 1850 г. и Юконе в 1896 г. Большинство месторождений золота, обнаруженных на Урале, также относится к россыпным аллювиальным месторождениям.

Золото считается инертным металлом, но в присутствии окислителей оно легко переходит в раствор с образованием комплексов золота (III) или золота (I). Вероятно, именно таким образом происходит растворение золота при погребении горячих изверженных пород или при подъеме горячей гранитной интрузии близко к поверхности земной коры.

Единственными соединениями золота, встречающимися в виде важных минералов, являются *теллуриды*. К ним относятся калаверит и *креннерит*, представляющие собой разные кристаллические формы AuTe_2 , *монтбрайит* AuTe_3 и смешанные теллуриды серебра и золота, например, *сильванит* AuAgTe_4 . Самородное золото содержит также переменные количества серебра; хорошо известен природный сплав золота и серебра *электрум*, содержащий около 20 % серебра. Из золотых руд извлекают и другие сопутствующие золоту ценные элементы – иридий, осмий, платину, родий, рутений, палладий, а также никель.

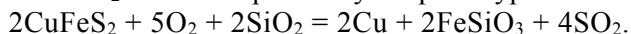
Золото в морской воде

Присутствие в морской воде растворенного золота установлено еще в 1872 г.; многочисленные попытки разработать экономически выгодный метод извлечения золота из морской воды к успеху не привели. Наиболее известен метод Фрица Габера, применявшийся им в 1920–1927 гг.; предполагалось, что таким способом удастся покрыть платежный дефицит Германии. Этот метод основан на восстановлении до металлического золота под действием полисульфида натрия, однако предполагаемая концентрация золота в морской воде, как выяснилось, была завышена примерно в 1000 раз, и поэтому результаты оказались совсем неутешительными.

Получение

Cu

Применяются пиро- и гидрометаллургические процессы. Пирометаллургический процесс извлечения меди из сернистых руд типа CuFeS_2 можно выразить суммарным уравнением:



Получение меди – многоступенчатый процесс.

В результате флотационного обогащения получается концентрат, который поступает в медеплавильные печи.

Затем начинается окисление, температура в конвертере все время находится примерно на одном уровне – около 1200 °С. Продувку конвертера воздухом прекращают, когда в нем остается так называемая черновая медь, содержащая 98–99 % основного металла; остальное приходится главным образом на железо, серу, никель, мышьяк, сурьму, серебро и золото.

Мышьяк, сурьма, сера и железо – примеси вредные. Они отрицательно влияют на самое важное свойство меди – электропроводность. Их необходимо удалить. А золото, серебро и дефицитный никель слишком ценны сами по себе. Поэтому черновую медь подвергают рафинированию – огневому и электролитическому.

В ванну с электролитом помещается катод – тонкий лист из чистой меди. Анодом служит толстая литая плита из черно-

вой меди. Анод растворяется в электролите, и ионы меди разряжаются на катоде. В электролите содержится серная кислота, которая переводит в раствор такие примеси, как никель, железо, цинк. Но так как в ряду напряжений они расположены значительно левее меди, на катоде они не осаждаются – остаются в растворе. А золото, серебро и теллур в раствор не переходят и при разрушении анода осаждаются на дно ванны в виде шлама.

Знаменательно, что все затраты на рафинирование обычно окупаются извлеченными из черновой меди драгоценными металлами.

Ag

В качестве исходного сырья для получения серебра наряду с собственно серебряными рудами в больших количествах используют содержащие серебро свинцовые, цинковые и медные руды, иногда также остатки обжига серного колчедана (пиритные огарки).

При электролитическом (отделение серебра от серебро-содержащего свинца) способе свинец осаждается на катоде, а серебро вместе золотом, платиной и платиновыми металлами переходят в анодный шлам. Аналогично при электролитическом рафинировании серебросодержащей меди, которую используют в качестве анодов (применяя при этом серную кислоту как электролит), на катоде электролитически осаждают медь, а серебро, золото, платину и платиновые металлы также переводят в анодный шлам.

Существует также химический способ (извлечение серебра, золота и платиновых металлов из анодного шлама легко осуществляется). В отличие от золота и платиновых металлов серебро легко растворяется в азотной кислоте.

Au

Существует несколько способов получения:

1. Промывание золота – самый древний способ добычи золота. Он основан на том, что золотоносный песок подвергают процессу «отмучивания», в результате чего он обогащается тяжелыми золотыми зёрнами.

2. Гидравлическая разработка, при которой с помощью драг несущие золото рыхлые осадочные породы захватываются

и выбрасываются мощными струями воды. Для экономически выгодного применения этого способа в больших масштабах его следует сочетать со способом амальгамирования.

3. Способ амальгамирования (ртутный способ) основан на способности ртути растворять золото с образованием амальгамы. Из амальгамы золото удается легко выделить отгонкой ртути. Условие для применения этого процесса – не слишком мелкие частицы золота, так как иначе они недостаточно смачиваются ртутью.

4. Цианидное выщелачивание – важнейшим в настоящее время способом добычи золота является применяемый с 1886 г. Иногда этот способ применяют наряду с амальгамированием для извлечения остатков золота. Цианидные щелока позволяют экстрагировать из руды мельчайшие, неамальгамирующиеся частицы. Этот способ пригоден поэтому не только для переработки еще содержащих золото остатков процесса амальгамирования, но и вообще для переработки таких руд, которые содержат золото в очень тонко диспергированном состоянии, т. е. прежде всего для переработки ископаемого золота.

5. Способ хлорирования. Впервые испытанное в 1886 г. МакАртуром и Форрестом цианидное выщелачивание почти полностью вытеснило этот способ, широко применяемый перед тем, особенно в Америке (разработан Платтнером в 1850 г.). При этом способе золото переводили в растворимый хлорид путем обработки влажной руды хлором, выщелачивали и выделяли из раствора сульфатом железа (II), сероводородом или даже адсорбировали на древесном угле. Следует указать еще, что для получения золота из некоторых руд пытались использовать также летучесть хлорида золота при нагревании. Для этого руды нагревали в смеси с каменной солью; хлорид золота при этом улетучивался.

При цианидном выщелачивании мелкоизмельченную золотую руду обрабатывают разбавленным (большей частью 0,1–0,2 %-ным) раствором цианида калия или натрия. Под действием содержащегося в растворе кислорода воздуха золото переходит в раствор в виде комплексного цианида. Из раствора зо-

лото выделяют внесением цинковых стружек или электролитически (только в отдельных случаях).

Из осадка, который более или менее сильно загрязнен цинком, цинк выщелачивают разбавленной серной кислотой. Высушенный остаток сплавляют с бурой. К сплавленному таким образом золоту еще в довольно значительном количестве примешано серебро. Отделение его от золота производят в настоящее время на крупных предприятиях большей частью электролитически. На небольших производствах отделение ведут часто путем обработки концентрированной серной кислотой, а иногда азотной кислотой.

Цинк при этом частично переходит в раствор с образованием цианоцинкат ионов, частично выпадает как $\text{Zn}(\text{CN})_2$. При электролитическом отделении золота, которое применяют прежде всего для разделения платиносодержащего золота, подлежащее очистке золото погружают в качестве анода в раствор золотохлористоводородной кислоты (тетрахлорозолото (III) кислота). При пропускании тока, помимо золота, с анода переходит в раствор также часть сплавленных с ним металлов. Другая часть (Ir, Rh, Ru) опускается без изменения на дно; Ag выпадает как AgCl , а Pb осаждается серной кислотой в виде PbSO_4 . На катоде, однако, осаждается только золото, так как оно обладает наименьшей тенденцией оставаться в растворе. Платина также остается в растворе, если только предусмотреть, чтобы раствор ею не слишком обогащался.

Сернокислотное отделение (аффинаж) основано на растворимости серебра в кипящей концентрированной серной кислоте и нерастворимости в ней золота. Оно применимо для всех сплавов золота с серебром независимо от содержания в них золота и не подходит для платиносодержащих сплавов, так как платина может сделать нерастворимой часть серебра.

Посредством умеренно концентрированной азотной кислоты (лучше всего 60 %-ной) также удастся провести отделение золота от серебра. Способ этот требует, однако, чтобы сплав состоял примерно на $\frac{1}{4}$ из золота и на $\frac{3}{4}$ из серебра. Приготовление такого сплава называют «квартиацией», и название это перенесли затем на весь способ. В XV–XIX вв. квартиация была

обычным способом отделения золота; однако с развитием производства серной кислоты она была вытеснена способом отделения при помощи серной кислоты.

Физические свойства

Т а б л и ц а 10.3

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | Cu | Ag | Au |
|------------------------------|------|-------|------|
| Температура кипения, °С | 2600 | 2212 | 2947 |
| Температура плавления, °С | 1083 | 960,5 | 1063 |
| Плотность, г/см ³ | 8,96 | 10,5 | 19,3 |

У серебра температуры плавления, кипения ниже, чем у меди и золота, но наивысшая теплопроводность и электрическая проводимость (валентный электрон серебра меньше подвержен эффекту проникновения из-за стабильности полностью заселенной 4d-оболочки).

Медь окисляется на воздухе только с поверхности, при этом образуется зеленая пленка основного карбоната или основного сульфата. Серебро чернеет из-за наличия H_2S . Золото не изменяется.

Медь – металл красноватого цвета, вязкий, мягкий, ковкий, уступающий только серебру высокими теплопроводностью и электропроводностью.

Противодействие ударным нагрузкам (а именно такие нагрузки в основном достаются щитам) у меди также меньше, чем у многих других металлов и сплавов. Не отличается она и особой твердостью: медь, правда, тверже, чем золото и серебро, но в полтора раза мягче железа (соответственно 3,0 и 4,5 по 10-балльной шкале).

Серебро – белый блестящий металл, обладающий большой отражательной способностью: в ИК диапазоне степень отражения лучей составляет 98 %, в видимой области спектра – 95 % и снижается до 10 % при длине волны 320 нм. Серебро в виде тонких листочков (они кажутся синими или фиолетовыми

в проходящем свете) обладает электрическими и оптическими свойствами, отличными от свойств серебра в слитках.

Серебро диамагнитно, является очень хорошим проводником тепла и электричества (удельное сопротивление при 20 °С равно 1,59 мком/см). В числе физико-механических свойств следует отметить пластичность, относительную мягкость (твердость 2,5–3 по шкале Мооса), ковкость и тягучесть (легко протягивается и прокатывается), малую прочность.

Золото – один из самых тяжелых и красивых известных металлов, на нашей планете. Плотность чистого золота равна 19,3 г/см³. Шар из чистого золота диаметром всего лишь 46 мм имеет массу 1 кг. Если плотно заполнить золотыми слитками комнату площадью 20 м² и высотой 3 м, их масса составит 1150 тонн – вес тяжело груженного железнодорожного состава.

Из нерадиоактивных элементов, тяжелее золота только: осмий – 22,61 г/см³, иридий – 22,5 г/см³, платина – 21,45 г/см³ и рений – 21,02 г/см³. Содержание этих четырех элементов в земной коре ничтожно мало, они встречаются гораздо реже золота. Плутоний – химический радиоактивный элемент, его плотность – 19,84 г/см³.

Есть еще один металл, который идеально подходит для подделки золота, это вольфрам. Тот самый вольфрам, из которого делают волоски лампочек, твердые сплавы, электроды и многое другое. Он недорог, пластичен, хорошо поддается обработке. Плотность вольфрама практически неотличима от золота – 19,3 г/см³. В древности не знали вольфрама, но если допустить, что золотая корона сиракузского царя Гиерона была бы подделана не серебром, а вольфрамом, то великий Архимед, пользуясь выведенным им законом, не смог бы обнаружить подделки и уличить мошенника – мастера.

Золото – это самый пластичный металл, его легко расплющить, превратить в тончайшие пластинки и листы. Из него можно изготовить фольгу толщиной меньше 0,001 мм. При сильном истончении оно становится прозрачным и на просвет имеет зеленоватый оттенок. Из одного грамма золота можно сделать проволоку длиной более 3000 м, а золотой фольгой из

слитка весом один килограмм, можно покрыть поверхность площадью 530 м².

Золото очень легко истирается, превращаясь в тончайшую пыль. Благодаря этому свойству оно рассеяно везде и таким образом широко распространено в природе. Хорошо известны случаи, когда возле тех мест, где обрабатывали или добывали золото, оседала мельчайшая золотая пыль и на этом некоторые ловкие люди сумели сделать целые состояния.

Чистое золото настолько мягкий металл, что его можно поцарапать даже ногтем. Мягкость золота, в древние времена делала его очень удобным для обработки материалом. В наше время украшения высокой пробы стараются не делать, так как они легко царапаются, теряют свой блеск и привлекательность. При изготовлении ювелирных изделий в золото для твердости добавляют другие металлы. Но золото не самый мягкий металл, мягче его свинец и олово.

Соединение золота с другими металлами – снижает температуру их плавления, а также изменяет механические свойства самого золота. Например, серебро и медь резко повышают его твердость, и этим широко пользуются в ювелирном деле. Свинец, мышьяк, платина, кадмий, теллур, висмут, наоборот, делают золото хрупким. Лидером в этом отношении является свинец. Сплав, содержащий всего 1 % свинца, при ударе разлетается на куски. Интересно, что замечательная ковкость чистого золота пропадает, если в его состав добавить всего лишь 0,01 % свинца.

Золото – хороший проводник тепла и электрического тока, очень хороший, но не лучший. По электропроводности золото занимает почетное третье место, уступая двум металлам – серебру и меди, а по теплопроводности – четвертое место, уступая только алмазу, серебру и меди.

Химические свойства

Таблица 10.4

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Cu | Ag | Au |
|---|-------|-------|-------|
| $E^0 (\text{Э}^+\text{p-p/Э}), \text{В}$ | 0,521 | 0,799 | 1,691 |
| $E^0 (\text{Э}^{2+}\text{p-p/Э}), \text{В}$ | 0,337 | – | – |
| $E^0 (\text{Э}^{3+}\text{p-p/Э}), \text{В}$ | – | – | 1,50 |

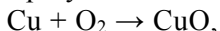
Химическая активность всех элементов небольшая.

Серебро проявляет большее сходство с палладием (за которым он следует в периодической системе), чем с рубидием (с которым он находится в I группе периодической системы и в том же пятом периоде).

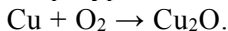
Расположение серебра в побочной подгруппе I группы периодической системы определяется электронной структурой атома, которая аналогична электронной структуре атома рубидия. Большое различие в химических свойствах серебра и рубидия определяется разной степенью заполненности электронами 4d-орбитали. Атом серебра отличается от атома палладия наличием одного электрона на 5d-орбитали. Из благородных металлов серебро наиболее реакционноспособно.

Золото – наиболее благородный из всех металлов.

На воздухе медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых солей. Медь соединяется с кислородом под обычным давлением, при температуре красного каления образуется оксид меди (II):



а при более высокой температуре – оксид меди (I):



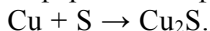
Некоторые газы, например, водород, кислород, окись и двуокись углерода, растворяются в серебре, причем растворимость прямопропорциональна корню квадратному от давления. Растворимость кислорода в серебре максимальна при 400–450 °С, один объем серебра поглощает 5 объемов кислорода. Рекомендуется избегать охлаждения серебра, насыщенного

кислородом, поскольку выделение газа может сопровождаться взрывом. При поглощении кислорода или водорода серебро становится хрупким.

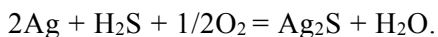
Золото не реагирует с кислородом при любой температуре.

Кислород реагирует с нагретым до 168 °С металлическим серебром при разных давлениях с образованием Ag_2O . Озон при 225 °С в присутствии влаги или H_2O_2 действует на серебро, образуя высшие окислы серебра.

Медь взаимодействует с серой, образуя сульфид меди (I) или нестехиометрические формы этой фазы:



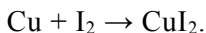
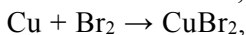
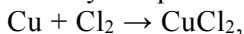
Сера, реагируя с нагретым до 179 °С металлическим серебром, образует черный Ag_2S . Сероводород в присутствии кислорода воздуха и воды реагирует с серебром при комнатной температуре:



Сера не действует на золото при любой температуре.

С водородом, азотом, углеродом золото не реагирует даже при высоких температурах.

Значительно легче, чем с другими элементами, идет взаимодействие меди со свободным хлором, бромом, йодом. Реакции соединения идут с ними уже при обычной температуре:



С химической точки зрения серебро достаточно инертно, оно не проявляет способности к ионизации и легко вытесняется из соединений более активными металлами и водородом.

Под действием влаги и света галогены легко взаимодействуют с металлическим серебром, образуя соответствующие галогениды.

Золото реагирует со всеми галогенами; наиболее реакционноспособен по отношению к золоту бром: с порошком золота он вступает в экзотермическую реакцию при комнатной температуре, давая Au_2Br_6 . Реакция золота с хлором изучена более подробно, поскольку хлорирование применяют для очистки золота. При температурах ниже 130 °С хлор адсорбируется на по-

верхности золота и образует далее поверхностные соединения; при температурах 130–200 °С может происходить дальнейшая реакция с золотом, однако ее скорость ограничена скоростью диффузии хлора через поверхностный слой хлоридов золота. Только при температурах выше 200 °С достигается высокая скорость реакции, поскольку при этих температурах хлориды золота сублимируют, в результате чего постоянно обнажается чистая поверхность золота.

Азот и аргон с трудом растворяются в серебре при температуре выше –78 °С.

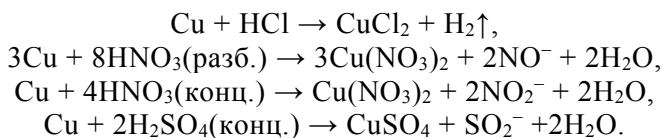
Селен, теллур, фосфор, мышьяк и углерод реагируют с серебром при нагревании с образованием Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_3P , Ag_3As , Ag_4C . Азот непосредственно не взаимодействует с серебром.

Золото при высокой температуре взаимодействует с теллуром с образованием AuTe_2 .

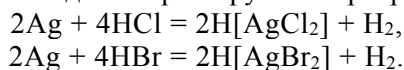
Со ртутью серебро дает амальгаму. Ее легче всего получить встряхиванием металлической ртути с раствором нитрата серебра, причем ртуть при этом частично переходит в раствор: $\text{Ag}^+ + \text{Hg} = \text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2^{2+}$.

Выделяющееся из раствора серебро образует с оставшейся ртутью кристаллические соединения состава Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 , Ag_3Hg , которые выделяются в виде длинных блестящих игл.

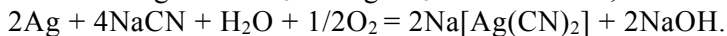
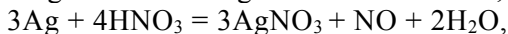
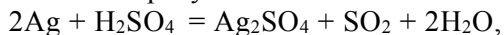
В ряду напряжений медь располагается правее водорода. Поэтому кислоты могут окислять ее лишь за счет аниона. Медь растворяется в азотной, соляной, в концентрированной серной и в горячей концентрированной безводной селеновой (H_2SeO_4) кислотах:



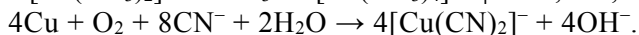
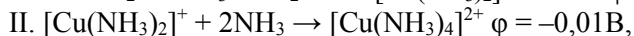
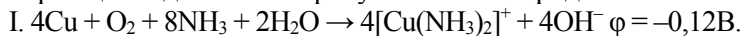
Соляная и бромистоводородная кислоты в концентрированных растворах медленно реагируют с серебром:



Металлическое серебро растворяется в H_2SO_4 при нагревании, в разбавленной HNO_3 на холоду и в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии окислителя:



В отсутствие окислителей медь устойчива по отношению к щелочам. Она растворяется в водных растворах аммиака и растворах цианида калия в присутствии кислорода:



Золото обычно растворяется в водных растворах, содержащих образующий с золотом прочные комплексы лиганд и окислитель, но каждый из этих реагентов, взятый в отдельности, не способен растворять золото. Так, например, золото не растворяется в заметной степени в соляной или азотной кислоте, но легко растворяется в царской водке с образованием золотохлористоводородной кислоты $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Аналогичным образом золото растворяется в соляной кислоте в присутствии гипохлорит-ионов или железа (III), служащих окислителем. Другой пример обсуждаемого явления – растворение золота в цианидных растворах в присутствии воздуха или пероксида водорода в качестве окислителя. Кислород, играющий роль окислителя, вначале, очевидно, адсорбируется на поверхности золота, после чего этот поверхностный слой вступает в реакцию с цианид-ионом с образованием сначала AuCN , а затем комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, переходящего в раствор.

Медь также образует сплавы с другими металлами: бронзы (90 % Cu, 10 % Sn), томпак (90 % Cu, 10 % Zn), мельхиор (68 % Cu, 30 % Ni, 1 % Mn, 1 % Fe), нейзильбер (65 % Cu, 20 % Zn, 15 % Ni), латунь (60 % Cu, 40 % Zn), а также монетные сплавы.

Серебро образует сплавы типа твердых растворов с элементами Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Pr, Sn, Zn, Th, P, As, Sb, S, Se, а также сплавы типа эвтектик с элементами Bi, Cu, Ge, Ni, Pb, Si, Na, Tl.

При легировании устраняются основные недостатки серебра, такие как мягкость, низкая механическая прочность и высокая реакционная способность по отношению к сере и дисульфидам.

Применение

Автомобильная и железнодорожная промышленность **Cu**

Применение бронз во всех областях машиностроения из года в год расширяется.

Алюминиевые бронзы. 5–11 % Al превращают мягкую медь в материал для изготовления пружин, а бронза АНЖ10-4-4 (10 % Al, 4 % Ni, 4 % Fe) применяется для ответственных деталей авиационных двигателей и турбин.

Свинцовые бронзы содержат 27–33 % Pb. Подшипники из такой бронзы работают на предельно больших скоростях.

Электротехника

Ag

Бруски (или электролитический порошок) серебра служат положительными электродами в аккумуляторах, в которых отрицательными электродами являются пластинки из окиси цинка, а электролит – едкое кали.

Au

Следует отметить, что в электронике на 90 % золото используют в виде покрытий. Электроника и связанные с ней отрасли машиностроения являются основными потребителями золота в технике. В этой области золото широко используют для соединения интегральных схем сваркой давлением или ультразвуковой сваркой, контактов штепсельных разъемов, в качестве тонких проволочных проводников, для пайки элементов транзисторов и других целей.

В микроэлектронике широко применяют пасты на основе золота с различным электросопротивлением. Широкое использование золота и его сплавов для контактов слаботочной аппаратуры обусловлено его высокими электрическими и коррозионными свойствами. Серебро, платина и их сплавы при исполь-

зовании в качестве контактов, коммутирующих микротоки при микронапряжениях, дают гораздо худшие результаты. Серебро быстро тускнеет в атмосфере, загрязненной сероводородом, а платина полимеризует органические соединения. Золото свободно от этих недостатков, и контакты из его сплавов обеспечивают высокую надежность и длительный срок службы. Золотые припои с низким давлением пара используют для пайки вакуумноплотных швов деталей электронных ламп, а также для пайки узлов в аэрокосмической промышленности.

В измерительной технике для контроля температуры и особенно для измерений низких температур используют сплавы золота с кобальтом или хромом. В химической промышленности золото главным образом используют для плакирования стальных труб, предназначенных для транспортировки агрессивных веществ.

Одной из областей, в которой наблюдается быстрый рост применения золота, является электронная промышленность. Золото используется в переключательных устройствах и в микроэлектронных схемах.

Изготовление различных деталей (разное)

Cu

Применяется для изготовления проволоки и токопроводящих деталей аппаратуры.

Широко используется в химическом машиностроении при изготовлении вакуум-аппаратов, перегонных котлов, холодильников, змеевиков. Из меди и ее сплавов, как и прежде, делают орудия труда и инструмент. В любом цехе, где работают с взрывоопасными или легковоспламеняющимися веществами, можно встретить молотки, стамески, отвертки из медных сплавов. Конечно, стальной инструмент прочнее, долговечнее, дешевле, но он «искрит». Поэтому предпочитают чаще менять инструмент, больше тратить на его приобретение, но уменьшить пожаро- и взрывоопасность.

Ag

Значительная часть мирового производства серебра идет на изготовление монет.

Металлическое серебро служит для изготовления зеркал путем термического испарения, для получения солей, а также для изготовления предметов домашнего обихода, украшений, безделушек.

Используется для изготовления столовой посуды, в холодильных установках.

Все соединения серебра легко восстанавливаются с выделением металлического серебра. Если к аммиачному раствору оксида серебра (I), находящемуся в стеклянном сосуде, прибавить в качестве восстановителя немного глюкозы или формалина, то металлическое серебро выделяется в виде плотного блестящего зеркального слоя на поверхности стекла. Этим способом готовят зеркала, а также серебруют внутреннюю поверхность стекла в сосудах Дьюара и в термосах для уменьшения потери теплоты лучеиспусканием.

Au

Почти половина годовой продукции золота хранится в форме «золотых слитков» в банках различных стран для обеспечения бумажных денег, выпущенных вместо золота в обращение. Однако в результате накопления золота в банках немногих стран его значение как средства обеспечения денег и основы для оценки других товаров падает.

В тех немногих странах, где золотые монеты еще находятся в обращении, они состоят в большинстве случаев из 900 ч. золота и 100 ч. серебра.

Золотые сплавы применяют в производстве часовых корпусов и перьев для авторучек. В медицине используют не только зубопротезные золотые сплавы, но и медицинские препараты, содержащие соли золота, для различных целей, например, при лечении туберкулеза. Радиоактивное золото используют при лечении злокачественных опухолей. В научных исследованиях золото используют для захвата медленных нейтронов. С помощью радиоактивных изотопов золота изучают диффузионные процессы в металлах и сплавах.

Химическая промышленность

Ag

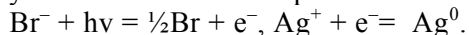
Применяются аппараты из серебра (для получения ледяной уксусной кислоты, фенола и др.), лабораторная посуда (тигли или лодочки, в которых плавятся чистые щелочи или соли щелочных металлов, оказывающие разъедающее действие на большинство других металлов), лабораторные инструменты (шпатели, щипцы, сита и др.).

Изготовление фотографий

Ag

Бромид (хлорид или йодид) серебра (I), диспергированный до коллоидного состояния в желатине, наносится в темноте на тонкую пленку, стеклянные пластинки и бумагу, которые также хранятся в темноте.

Под действием кванта света $h\nu$ бромид (галогенид) серебра (I) на светочувствительной пленке разлагается на элементы:



Элементный бром (галоген) химически связывается с желатиной, а коллоидное серебро образует очень мелкие зерна. Для того чтобы невидимое изображение сфотографированного объекта стало видимым на фотографической пленке или пластинке, их подвергают проявлению. В процессе проявления галогенид серебра (частично восстановленный) восстанавливается химическим путем с помощью органических восстановителей до металлического серебра. Восстановление галогенида серебра проявлением осуществляется быстрее в соседстве с первоначально существующими зернами коллоидного серебра. После того как при проявлении видимое изображение стало достаточно ясным, проводят процесс закрепления (фиксирования), при котором с фоточувствительного слоя пленки или пластинки извлекаются неразложившиеся галогениды серебра.

В качестве фиксатора применяют водный раствор тиосульфата натрия, который легко растворяет оставшиеся галогениды серебра.

Видимое, устойчивое на свету изображение, полученное проявлением и закреплением (негатив), является обратным изображением реального объекта. Для получения реального изобра-

жения негатив проектируется (в течение короткого времени) с помощью копировального аппарата или увеличителя на фотобумагу. Проявлением и закреплением фотобумаги, на которой было спроектировано обратное изображение сфотографированного объекта, получают действительное изображение (позитив).

Путем введения некоторых специальных добавок в состав светочувствительного слоя можно увеличить чувствительность пленки к свету, селективную восприимчивость к различным областям спектра. Можно также приготовить фоточувствительные составы получения цветных изображений.

Искусство

Сu

Современные бронзы многообразны по составу и свойствам. Обычные оловянистые бронзы содержат до 33 % Sn. В так называемую художественную бронзу, тысячелетиями применяемую для скульптурного литья, входит около 5 % олова, до 10 % цинка и около 3 % свинца. В «автомобильных» и «подшипниковых» бронзах олова больше – 10–12 %.

Несколько слов о «безоловянных» бронзах.

Кремнистые бронзы (до 5 % Si) служат заменителями оловянистых и отличаются относительной дешевизной.

А бериллиевые бронзы (до 2,3 % Be) едва ли не самые прочные из всех цветных сплавов.

Из других соединений меди особой популярностью пользуется малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ применяемый как поделочный камень.

Пиротехника и оборонное производство

Сu

Гильзы патронов и артиллерийских снарядов обычно желтого цвета. Они сделаны из латуни – сплава меди с цинком. (В качестве легирующих добавок в латунь могут входить алюминий, железо, свинец, марганец и другие элементы.) Почему конструкторы предпочли латунь более дешевым черным сплавам и легкому алюминию? Латунь хорошо обрабатывается давлением и обладает высокой вязкостью. Отсюда – хорошая сопротивляемость ударным нагрузкам, создаваемым пороховыми газами.

В гильзовой латуни 68 % меди.

Высокая стойкость против разъедающего действия солевой воды характерна для так называемых морских латуней. Это латуни с добавкой олова.

Знаменитый коррозионно-стойкий сплав томпак – это тоже латунь, но доля меди в нем больше, чем в любом другом сплаве этой группы – от 88 до 97 %.

Из бронзы делают также инструмент, который используется во взрывоопасных цехах.

Производство веществ. Катализаторы

Cu

Малахит используется и как сырье для производства меди. Медь – главный металл электротехники.

Ag

Используется в качестве катализатора при синтезе воды (на холоду), разложении и восстановлении закиси азота N_2O , разложении окиси серебра, растворенной в аммиаке, в реакциях обмена водород – дейтерий, детонации смеси воздух – ацетилен, при сжигании окиси углерода, окислении спиртов в альдегиды и кислоты и др.

Ювелирное дело

Ag

Значительная доля серебра употребляется ювелирной промышленностью для изготовления драгоценных украшений, серебряной посуды и т. п.

Au

Золото в большом количестве используется для изготовления украшений. Так как чистое золото для этих целей слишком мягко, его сплавляют с другими металлами, главным образом с медью и серебром.

Содержание золота в этих сплавах («проба») обычно дают либо в тысячных долях, либо в каратах. 24 карата соответствуют чистому золоту. 18-каратный сплав содержит 18 вес. ч. золота в 24 ч., т. е. 750 на 1000 ч.; 14-каратное золото содержит 14 ч. золота в 24 ч., или примерно 585 ч. на 1000.

Значительные количества золота применяют для позолоты изделий из менее благородных металлов, главным образом серебра и меди.

Пищевая промышленность

Ag

В пищевой промышленности применяются серебряные аппараты, в которых готовят фруктовые соки и другие напитки.

Ионы серебра подавляют развитие бактерий и уже в очень низкой концентрации (около 10^{-10} моль/л) стерилизуют питьевую воду. В медицине для дезинфекции слизистых оболочек применяются стабилизированные специальными добавками коллоидные растворы серебра (протаргол, колларгол и др.).

Стекольная промышленность

Au

Ценное вследствие своей глубокой темно-красной окраски *рубиновое стекло* содержит металлическое золото в виде коллоидных частиц, которые можно различить в ультрамикроскоп. Его изготавливают, добавляя к стекольной массе немного золота в виде какого-либо соединения. Сначала таким образом получают бледно-желтое, зеленое или даже бесцветное стекло. При повторном нагревании неожиданно появляется кроваво-красная окраска.

Медицина

Ag

Известен ряд фармацевтических препаратов, содержащих коллоидное серебро.

Сплавы серебра широко применяются для изготовления зубных пломб, мостов и протезов. Серебро также идет на изготовление медицинских препаратов (колларгол, протаргол).

Au

В стоматологии золото применяют для изготовления пломб, мостов, коронок и т. д.

Радиоактивный изотоп ^{198}Au применяют в медицине для радиотерапии. С этой целью золото используют в виде гранул, которые помещают в зону облучения, или иногда в виде коллоидного золота. Коллоидное ^{198}Au применяют в радиотерапии

плевральных или перитонеальных выпотов и рака мочевого пузыря, т. е. в тех случаях, когда необходим нерастворимый радиопрепарат, обеспечивающий равномерное облучение поверхностей неправильной формы.

Кроме того, коллоидное ^{198}Au применяют в различных диагностических целях, например, для сканирования костного мозга или для получения изображения легких и печени. Коллоидным золотом заполняют исследуемый орган, который далее можно наблюдать с помощью сцинтиграфии.

Биологическая роль

Cu

В печени медь есть в довольно значительных количествах – 0,0004 мг на 100 г. Есть она и в крови: в организме взрослого человека примерно 0,001 мг/л. Медь участвует в процессах кроветворения и ферментативного окисления. Она входит в состав нескольких ферментов – лактазы, оксидазы и др.

В организме некоторых низших животных относительное содержание меди выше. Гемоцианин – пигмент крови моллюсков и ракообразных – содержит 0,15–0,26 % Cu.

Медь нужна и растениям. Это один из важнейших микроэлементов, участвующих в процессе фотосинтеза и влияющих на усвоение растениями азота. Недостаточно меди в почве – растения хуже плодоносят или вообще становятся бесплодными. Медные удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов; кроме того, они повышают морозоустойчивость многих сельскохозяйственных культур. Обычно медь вносят в почву в виде самой распространенной ее соли – медного купороса – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Смертельная доза медного купороса – 10 мл.

Ag

Точные анализы позволяют определить присутствие этого элемента даже в тех случаях, когда его концентрация очень мала. Это привело к неожиданным открытиям: серебро было найдено и в живых организмах! Большие концентрации ионов серебра оказывают на организмы ядовитое действие. Малые

концентрации полезны, так как серебро уничтожает многие болезнетворные бактерии.

В медицине это свойство серебра хорошо известно. Лекарственные препараты – протаргол, колларгол и другие – представляют собой коллоидные формы серебра. Коллоидный раствор серебра содержит мельчайшие частицы металла, окруженные слоем молекул (например, белка), препятствующих слипанию частиц, и способствует излечению гнойных поражений глаз. Вода, настоенная на порошке серебра (применяют посеребранный песок) или профильтрованная через такой песок, почти полностью обеззараживается. Фильтры такого типа иногда применяют путешественники и туристы, вынужденные пользоваться некипяченой водой.

Исследование клеток организма на содержание серебра привело к заключению, что содержание серебра повышено в клетках мозга (0,008 % в золе). Пищевые продукты так же, как правило, содержат этот металл – им богаты, в частности, желтки куриных яиц. Все эти факты в совокупности свидетельствуют о том, что серебро относится к биологически активным элементам и в будущем, вероятно, удастся выяснить его действительную роль.

Физиологическое действие

Серебро – примесный микроэлемент растительных и животных организмов. В организме человека общее содержание серебра составляет несколько десятых грамма. Физиологическая роль серебра неясна. Соединения серебра токсичны. При попадании в организм больших доз растворимых солей серебра наступает острое отравление, сопровождающееся некрозом слизистой желудочно-кишечного тракта. Первая помощь при отравлении – промывание желудка раствором хлорида натрия NaCl , при этом образуется нерастворимый хлорид серебра AgCl , который и выводится из организма.

Ион Ag^+ , попадая на тело, вызывает ожог.

Серебро бактерицидно, при 40–200 мкг/л погибают неспоровые бактерии, а при более высоких концентрациях – споровые. ПДК серебра в воздухе 0,1–0,5 мг/м³.

Au

При терапии препаратами золота может наблюдаться как вредное, так и благоприятное побочное действие. В качестве благоприятного побочного эффекта можно указать антигистаминные свойства тиомалата золота (I), которые проявляются в ходе обычного курса хризотерапии в диапазоне терапевтических концентраций. Кроме того, препараты золота оказывают благоприятное антимикробное действие при заболеваниях, вызванных *Mycoplasma* и *Leishmania*.

Из соединений золота наиболее употребительна золотохлористоводородная кислота $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, называемая «хлорид золота». Ее применяют прежде всего для приготовления ванн гальванического золочения, кроме того, для окраски стекла и фарфора, в фотографии (для тонирующих ванн) и иногда в медицине. Вместо указанной кислоты используют часто ее натриевую соль (хлороаурат натрия) $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую обычно называют «золотой солью».

Потенциальный интерес представляет и следующее наблюдение: ион $[\text{AuCl}_4]^-$ образует комплекс с ДНК, вероятно, за счет координации через атомы азота пуриновых и пиримидиновых оснований ДНК. При образовании подобного комплекса в принципе может произойти ингибирование клеточного деления, поэтому, возможно, у комплексов золота (III) удастся обнаружить противоопухолевые свойства.

Токсичность золота

Исследования с применением меченых атомов показали, что препараты золота (I) накапливаются в почках и в меньшей степени в тимусе, печени, селезенке и гипоталамусе. Характер распределения золота в организме в некоторой степени зависит от того, какой именно препарат золота применяется. Накопление золота в почках может привести к особенно серьезным осложнениям: дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении и повреждениям почек.

Важнейшие соединения

Ag

Известны соединения, в которых серебро одно-, двух-, трехвалентно. В отличие от устойчивых соединений одновалентного серебра соединения двух- и трехвалентного серебра немногочисленны и мало устойчивы.

Au

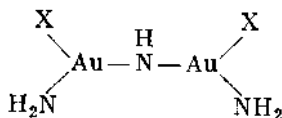
В своих нормальных соединениях золото бывает электроположительно трехвалентно или одновалентно. Наиболее устойчивыми являются в общем соединения трехвалентного золота. Однако все соединения золота легко разлагаются. При действии восстановителей часто даже уже при небольшом нагревании они распадаются с выделением золота.

Из соединений одновалентного золота наиболее важными являются сульфид золота (I) Au_2S , галогениды AuX , а также различные комплексные анионы. В водном растворе простые соединения золота (I) неустойчивы. Поэтому не существует растворимых простых солей золота (I). Даже очень труднорастворимый хлорид золота (I) AuCl разлагается водой на хлорид золота (III) и металлическое золото.

Свободные ионы золота (I) могут существовать в водных растворах лишь в таких концентрациях, которые непосредственно даже не могут быть установлены. Напротив, прочные комплексные соединения золота (I), например, цианоаураты (I) $\text{M}^+[\text{Au}(\text{CN})_2]$, заметно устойчивы в водном растворе.

Большинство солей трехвалентного золота также обнаруживают большую склонность к образованию комплексных соединений. Прочные комплексные ионы образуются прежде всего с галогенид-, цианид- и роданид-ионами. Соли кислот, которые не способны к образованию с ионами золота (III) ацидо-комплексов, устойчивы только в концентрированных растворах соответствующих кислот. При добавлении воды они тотчас гидролитически разлагаются с выделением гидроокиси золота (III). В чисто водных растворах ионы Au^{3+} в непосредственно измеримых концентрациях не могут существовать.

Золото значительно менее способно к образованию комплексных катионов, чем к образованию комплексных анионов. Вейтцу, однако, удалось приготовить несколько соединений типа $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$, соли тетраамминзолота (III), в основе которых лежит комплексный катион $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]$. Нитрат $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4][\text{NO}_3]_3$ получается при действии аммиака на водный раствор золотохлористоводородной кислоты, насыщенной нитратом аммония. Другие соли, например, нитратооксалат $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)$ и труднорастворимый хромат $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{CrO}_4]_3$, можно приготовить из нитрата двойным обменом. Аммиак очень прочно связан в комплексе, лежащем в основе этой соли; концентрированными кислотами он не отщепляется. Под влиянием щелочи, наоборот, происходит разложение. При этом распаде образуются азотсодержащие взрывчатые соединения того же типа, какие получаются, например, при смешивании раствора золотохлористоводородной кислоты с избытком аммиака или если продолжительно действовать аммиаком или солями аммония на окись золота («гремучее золото»). По мнению Вейтца, при этом речь идет преимущественно о соединениях $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ и $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, смешанных с соединениями диамидоимидозолота (III)



где X – одновалентный кислотный остаток (например, Cl, NO_3). Напротив, при действии аммиака на золотохлористоводородную кислоту в растворе, насыщенном хлоридом аммония, возникает не взрывчатый, а лишь слабо вспыхивающий при нагревании хлорид диамидозолота (III) $\text{Au}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$.

Если не происходит комплексобразования, гидроокись золота (III) растворяется только в очень концентрированных кислотах. Однако, с другой стороны, она растворяется также и в сильных щелочных растворах. Она обладает, следовательно, амфотерным характером. Обычно ее называют золотой кислотой.

Известно несколько соединений, которые на основании их состава можно рассматривать как соединения золота (II),

например, AuCl_2 , AuBr_2 , AuO , AuS , AuSO_4 . Вероятно, при этом речь идет о двойных соединениях одновалентного и трехвалентного золота, например, $\text{AuCl} \cdot \text{AuCl}_3$ и т. д.

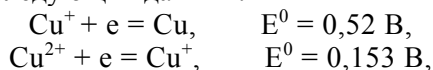
Имеются сведения о существовании солей фтора с электрохимически четырехвалентным золотом; однако их существование определено еще не доказано.

Соединения Me (I)

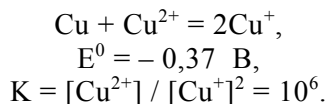
Соединения Cu (I)

Ион меди (I) имеет электронную конфигурацию $3d^{10}$, поэтому его соединения диамагнитны и бесцветны, за исключением тех случаев, когда окраска обусловлена анионом или поглощением в связи с переносом заряда.

Относительную устойчивость ионов меди можно оценить на основании следующих данных:



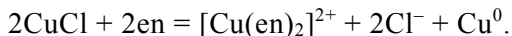
откуда следует



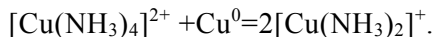
Относительная устойчивость ионов Cu^+ и Cu^{2+} в значительной степени определяется природой анионов или других лигандов, диэлектрической проницаемостью раствора или свойствами соседних атомов в кристаллической решетке.

Очевидно, что в водном растворе свободный ион Cu^+ может присутствовать лишь в чрезвычайно низкой концентрации. Единственный пример устойчивого в воде соединения Cu^+ – это труднорастворимые соли CuCl или CuCN ; соли одновалентной меди и оксо-анионов, например Cu_2SO_4 , можно получить в неводной среде, но водой они мгновенно разлагаются с образованием металлической меди и соли двухвалентной меди. Такая неустойчивость по отношению к воде обусловлена отчасти повышенными значениями энергии решетки и энергии сольватации для иона двухвалентной меди, в результате чего ионные соединения Cu^+ неустойчивы.

Равновесие $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ смещается в любом направлении в зависимости от условий. Так, с CN^- , I^- и Me_2S медь (II) реагирует с образованием соединений Cu^+ . Состояние Cu^{+2} более устойчиво в присутствии анионов, которые не образуют ковалентных связей и не могут функционировать в качестве мостиковых групп, например ClO_4^- и SO_4^{2-} , а также в присутствии комплексообразователей, обладающих высоким сродством к Cu^{II} . Так, этилендиамин (en) реагирует с хлоридом одновалентной меди в водном растворе хлорида калия следующим образом:



Приведенная реакция в сильной степени зависит также и от геометрии лиганда, т. е. от его хелатной природы. Это подтверждается сравнением констант равновесия, пропорциональных отношению $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]^2$, в случае хелатных и нехелатных аминов. Так, для этилендиамина $K \sim 10^5$, для пентаметиленадиамина (который не является хелатом) $3 \cdot 10^{-2}$ и для аммиака $2 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, в последнем примере идет следующая реакция:



Соединения Ag (I)

Ион одновалентного серебра Ag^+ с радиусом 1,55 А диамагнитен, бесцветен, гидратирован, легко поляризуется и восстанавливается до металлического серебра.

Большинство соединений серебра (I) плохо растворимы в воде. Соли серебра белые или слегка желтоватые. Вследствие деформируемости электронных оболочек иона серебра (I) некоторые его соединения с бесцветными анионами окрашены. Многие из соединений серебра окрашиваются в серый цвет под действием солнечного света, что обусловлено процессом восстановления до металлического серебра.

Оксиды Me (I)

Cu₂O. Из всех соединений меди окись отличается наибольшей устойчивостью при высокой температуре, в то время как оксид меди (II) термически неустойчив.

Получение:

Cu₂O

1. В виде желтого порошка при контролируемом восстановлении щелочного раствора соли двухвалентной меди гидразином.

2. В виде красных кристаллов при термическом разложении CuO.

Ag₂O



Au₂O (моноокись золота)

1. Действие гидроксильных ионов на соединения золота (I) или на соединения золота (III) в присутствии восстановителей. Однако существование данной реакции находится под вопросом.

2. Разложение дибромоаурата (I) калия K[AuBr₂] гидроксидом калия (по данным Кюри). Бромоаурат (I) калия получается при этом осторожным восстановлением тетрабромоаурата (III) калия K[AuBr₄] сернистой кислотой в водном растворе при 0 °С. Окись золота (I) выпадает сначала в виде темно-фиолетового осадка, который считают гидроокисью золота (I) или гелем окиси золота(I); после высушивания над пятиокисью фосфора этот осадок переходит в светлый серо-фиолетовый порошок, который начинает отдавать кислород примерно при 205 °С. Новые исследования позволяют полагать, что это вещество, рассматриваемое как окись золота (I), представляет собой лишь смесь Au₂O₃ с мелкодиспергированным золотом. Возможно, что вначале при выделении и возникает окись или гидроокись золота (I), которая затем быстро распадается; во всяком случае, окись золота (I), если она вообще может образоваться, крайне неустойчива.

Свойства.

Cu₂O

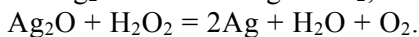
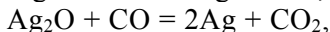
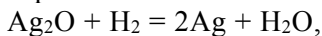
Оксид меди (I) растворяется в аммиаке с образованием амминов.

Ag₂O

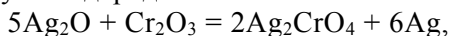
Оксид серебра представляет собой диамагнитный кристаллический порошок коричнево-черного цвета с плотностью 7,1–7,4 г/см³, который медленно чернеет на свету, высвобождая кислород, и разлагается на элементы при нагревании до 200 °С:



Водород, оксид углерода, перекись водорода и многие металлы восстанавливают оксид серебра в водной суспензии до металлического серебра:



Оксид серебра является энергичным окислителем по отношению к соединениям хрома (III), альдегидам и галогенопроизводным углеводов:



Окисление альдегидов и галогенопроизводных углеводов приводит к образованию спиртов.

Гидроксиды Me (I)

Получение.

AgOH образуется в виде неустойчивого белого осадка в результате обработки AgNO_3 спиртовым раствором калиевой щелочи при pH = 8,5–9 и температуре – 45 °С.

Свойства.

AgOH проявляет амфотерные свойства, легко поглощает двуокись углерода из воздуха и при нагревании с Na_2S образует арсенаты эмпирических формул $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$.

Основные свойства гидроокиси серебра усиливаются в присутствии аммиака вследствие образования гидроокиси диаминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Соли Me (I) бескислородных кислот

Галогениды Me(I)

CuF неизвестен.

CuCl и **CuBr**

Получение: кипячением кислых растворов солей меди (II) с медными стружками, взятыми в избытке; к образующимся при этом растворам CuX_2^- затем добавляют воду, и в осадок выпадает белый хлорид либо светло-желтый бромид одновалентной меди. При добавлении к соли двухвалентной меди ионов I^- образуется осадок, который быстро разлагается в результате количественной окислительно-восстановительной реакции с образованием йодида меди (I) и йода.

Все три галогенида имеют структуру цинковой обманки, в которой атом металла окружен тетраэдром из атомов галогенов. Хлорид и бромид в газовой фазе образуют ассоциаты, которые в случае CuCl , по-видимому, являются циклическими тримерами, построенными из чередующихся атомов Cu и Cl, с расстоянием Cu – Cl, равным 2,16 Å. Белый хлорид CuCl при 178 °C превращается в темно-голубой и образует темно-зеленую жидкость.

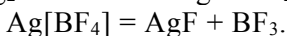
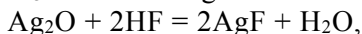
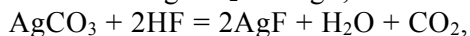
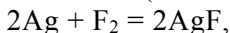
Галогениды плохо растворяются в воде, хуже всех – йодид ($\text{IP} = 10^{-12}$). Все они до некоторой степени растворяются в присутствии таких комплексообразователей, как CN^- , NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; избыток ионов галогенов приводит в зависимости от условий к образованию соединений состава CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} ; в 1 М растворе KCl преобладает CuCl_2^- .

AgF

Получение:

1. Прямое взаимодействие элемента при нагревании.
2. Действие плавиковой кислоты на окись или карбонат серебра.

3. Термическое разложение (200 °C) $\text{Ag}[\text{BF}_4]$:

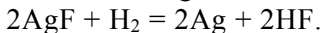
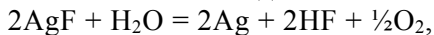


Выделение кристаллов AgF из водного раствора осуществляется путем концентрирования в вакууме в пустоте.

Свойства.

AgF – расплывающиеся на воздухе кристаллы с плотностью $5,85 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 435°C . Он плохо растворим в спирте, легко растворим в воде и в аммиаке, его нельзя хранить в стеклянной посуде, поскольку он разрушает стекло.

Под действием паров воды и водорода при нагревании фторид серебра восстанавливается до металлического серебра:



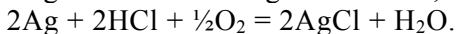
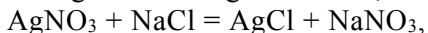
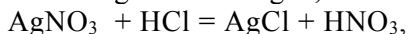
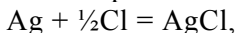
Ультрафиолетовые лучи вызывают превращение фторида серебра в полуфторид Ag_2F .

Применение: водный раствор фторида серебра служит для дезинфекции питьевой воды.

AgCl

Получение:

1. Обработка металлического серебра хлорной водой.
2. Обработка соляной кислотой серебра в присутствии окислителя.
3. Действие растворимых хлоридов на серебро.
4. Обработка растворов солей серебра соляной кислотой или раствором какого-либо хлорида:

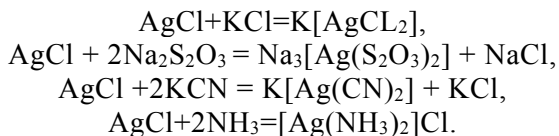


При работе с разбавленными водными растворами образуются коллоидные растворы хлорида серебра.

Свойства.

AgCl – диамагнитные белые кубические гранецентрированные кристаллы, $t_{\text{пл}} = 455^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1554^\circ\text{C}$.

Хлорид серебра растворяется в растворах хлоридов (NaCl , KCl , NH_4Cl , CaCl_2 , MnCl_2), цианидов, тиосульфатов, нитратов щелочных металлов и аммиаке с образованием растворимых и бесцветных координационных соединений:

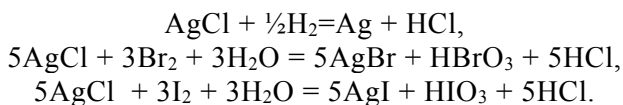


Под действием света хлорид серебра восстанавливается (окрашиваясь в фиолетовый, а затем в черный цвет) с высвобождением серебра и хлора:



На этой реакции основывается применение хлорида серебра в фотопленках.

Водород медленно взаимодействует с AgCl при нагревании, бор и йод реагируют с AgCl в присутствии воды по уравнениям:



Применение.

Из AgCl делают линзы для приборов, работающих в области инфракрасного излучения, и радарные экраны. Большое количество AgCl идет на изготовление фотопленки. Часто AgCl применяется для фиксирования космических лучей.

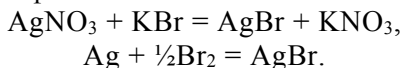
Поскольку AgCl обладает бактерицидным действием, на его основе готовят препараты, применяемые для обработки слизистых оболочек глаз. «Серебряная вода», которая образуется при обработке дистиллированной воды AgCl, служит для стерилизации и консервирования некоторых пищевых продуктов.

AgBr

Получение:

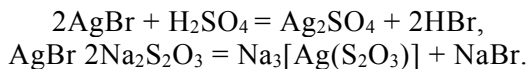
1. Обработка раствора AgNO₃ (в темноте) раствором HBr (или бромида щелочного металла).

2. Непосредственное взаимодействие брома с металлическим серебром. Получение AgBr осуществляется в темноте, чтобы исключить фотовосстановление:



3. Осуществимы реакции:





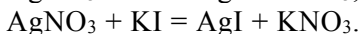
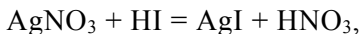
Применение.

Бромид серебра применяется для изготовления фотопленок и в качестве катализатора при получении монокарбоновых жирных кислот или олефинов с помощью реактива Гриньяра.

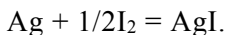
AgI

Получение:

1. Обработка раствора AgNO_3 раствором HI или йодида щелочного металла:



2. Непосредственное взаимодействие паров йода с металлическим серебром, хлоридом и бромидом серебра при нагревании:



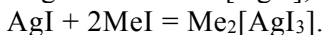
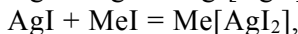
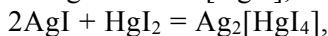
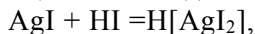
3. Действие HI на металлическое серебро на холоду:



Свойства.

AgI – прозрачные двулучепреломляющие лимонно-желтые гексагональные призматические кристаллы. Также существует в виде двулучепреломляющих красных октаэдров. Известна, кроме того, коллоидная форма AgI .

Йодид серебра диамагнитен, плавится с разложением при 555°C , плохо растворим в воде и растворяется в концентрированных растворах HI , йодидах щелочных металлов и в HgI_2 с образованием координационных соединений:



Применение: йодид серебра служит для получения светочувствительных пленок.

AuI

Галогениды золота (I) удается сравнительно легко получить, однако они достаточно неустойчивы. Гораздо устойчивее производящиеся от них комплексные галогено-соли.

AuCl (моноклорид золота)

Получение: получается в виде бледно-желтого порошка при умеренном нагревании (до 185 °C) безводного хлорида золота (III).

Его, однако, трудно получить в чистом виде. При более сильном нагревании он распадается на золото и свободный хлор. Водой он быстро разлагается уже при обычной температуре:



В растворах хлоридов щелочных металлов он растворяется с образованием комплексных ионов $[\text{AuCl}_2]^-$ (ион хлороаурат (I)); однако и в этих растворах вскоре происходит разложение с выделением металла и образованием комплексных ионов трехвалентного золота.

В твердом состоянии хлороаураты (I) устойчивы. Например, желтый хлороаурат (I) калия удается получить плавлением хлороаурата (III) калия:



С другими веществами AuCl также образует двойные соединения, например, с PCl_3 и в первую очередь с NH_3 ; он может присоединить до 12 молекул NH_3 (при обработке жидким аммиаком).

С окисью углерода AuCl соединяется при слабом нагревании, давая карбонил хлорида золота (I) $\text{AuCl}(\text{CO})$ – бесцветные, сильно светопреломляющие кристаллы в виде табличек. Проще это соединение получается нагреванием AuCl_3 в токе CO. Следами воды оно тотчас разлагается с выделением золота и образованием CO_2 и HCl .

AuBr (монобромид золота)

Получение: при осторожном нагревании бромида золота (III).

Он еще легче разлагается, чем моноклорид. AuBr растворим в растворах бромидов щелочных металлов с образованием комплексного соединения.

Монойодид золота AuI возникает при тех реакциях, при которых следовало бы ожидать образования йодида золота, например, при растворении окиси золота (III) в йодистоводородной кислоте или при добавлении йодид-ионов к растворам

солей золота (III). Он получается также при непосредственном взаимодействии золота с йодом при умеренно высокой температуре. Йодид золота (I) кристаллизуется в тетрагональной системе ($a = 4,359$, $c = 13,711$ Å) в форме бледно-желтых листочков ($d_{\text{пикн}} = 8,25$). Он обладает цепной структурой, и, исходя из межатомных расстояний ($\text{Au} - \text{I} = 2,60$ Å), его следует рассматривать как гомеополярное соединение. При нагревании AuI разлагается еще легче, чем AuCl и AuBr . Наоборот, водой он разлагается медленнее, чем другие галогениды. Это связано, очевидно, с его незначительной растворимостью. В растворе йодида калия он растворяется (с комплексообразованием) без разложения только в том случае, если раствор содержит свободный йод (или трийодид калия) в количестве, соответствующем давлению йода над соединением. Он разлагается растворителями, которые легко отбирают йод, например, хлороформом и сероуглеродом.

Теплота образования, по данным Бильтца, равна для $\text{AuCl} + 8,4$, для $\text{AuBr} + 3,4$ и для $\text{AuI} - 0,2$ ккал.

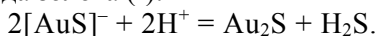
Сульфиды Me (I)

Cu_2S отличаются наибольшей устойчивостью при высокой температуре, в то время как соответствующий сульфид меди (II) термически неустойчив.

Сульфид меди (I) — это черное кристаллическое вещество, образующееся при нагревании меди и серы в отсутствие воздуха.

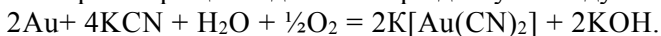
Au_2S . Если в кипящий раствор хлорида золота (III) пропускать сероводород, то выделится металлическое золото. При работе на холоду выпадает осадок состава AuS , возможно, представляющий собой двойное соединение Au_2S и Au_2S_3 . Сульфид золота (I) Au_2S лучше всего получать насыщением раствора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ сероводородом и добавлением соляной кислоты. Во влажном состоянии он серо-стального цвета, в сухом — коричнево-черный, в воде и в разбавленных кислотах практически не растворим, однако легко образует коллоидные растворы, особенно в присутствии сероводорода. При действии сильных окислителей (хлор, царская водка) он растворяется с

разложением. В водных растворах цианидов щелочных металлов он растворяется с образованием циано-ауратов. Сульфид золота (I) растворяется также в избытке водных растворов сульфидов щелочных металлов. При этом он образует с сульфидами щелочных металлов двойные соли тиауураты (I), причем как монотиауурат $M[AuS]$, так и дитиауурат $M[AuS_2]$. Такие же тиауураты получают при растворении более богатых серой сульфидов золота AuS и Au_2S_3 в бесцветных сульфидах щелочных металлов благодаря тому, что сульфиды золота отдают избытку сульфида щелочного металла серу с образованием полисульфида. Кислотами тиауураты (I) разлагаются с образованием сульфида золота (I):

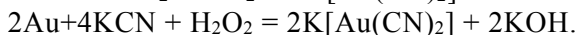
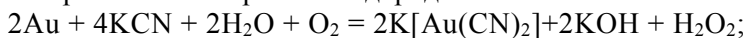


Цианиды, цианоаураты Me (I)

$K[Au(CN)_2]$ (цианоаурат (I) калия) получают растворением золота в растворе цианида калия при доступе воздуха:



Как установил Бодлендер, процесс идет с промежуточным образованием перекиси водорода:

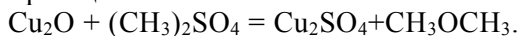


Цианоаурат (I) калия очень легко растворим в воде (примерно $\frac{1}{2}$ моль/л на холоду и около 7 моль/л при температуре кипения). В спирте он малорастворим, в эфире совсем нерастворим. Аналогичными свойствами обладает соль натрия.

Соли Me (I) кислородсодержащих кислот

Сульфаты Me (I)

Cu_2SO_4 . Соли меди (I) оксо-анионов являются комплексными, известно также несколько простых солей, из которых сульфат изучен лучше других. Его получают в виде сероватого твердого вещества, устойчивого в отсутствие влаги, при $t = 160^\circ C$ по реакции:



Комплексные соединения Me (I)

Комплексы Cu (I). Известны комплексы меди (I) как с лигандами, не образующими п-связей, так и с лигандами рп- и dn-типа, например с олефинами и ацетиленами.

Комплексы меди (I) с аммиаком, ионами галогенов и монодентатными лигандами обладают наибольшей устойчивостью при координационном числе 2 (например, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$). Но в соответствующих условиях могут также существовать комплексы с координационным числом от 1 до 4. Все комплексы с $n = 2$, по-видимому, имеют линейное строение, например $[\text{Cl}-\text{CuCl}]^-$; они встречаются довольно часто. Комплексы с $n = 4$ всегда построены в форме тетраэдров, но иногда такие тетраэдры искажены [1].

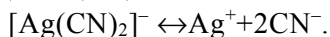
Ацетиленовые комплексы одновалентной меди образуются довольно легко. Так, хлорид меди (I) в концентрированной соляной кислоте поглощает ацетилен, образуя бесцветные соединения состава $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ и $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2]^-$. В нейтральном растворе хлорида калия можно получить хорошо растворимое соединение $\text{K}_2[\text{Cu}_2\text{C}_2(\text{CuCl})_8]$. Такие растворы обладают способностью катализировать превращение ацетилена в винилацетилен (в концентрированном растворе хлорида щелочных металлов) или в винилхлорид (в концентрированной HCl), а также реакцию ацетилена с цианистым водородом, в результате которой образуется акрилонитрил.

Аммины меди (I) или хлорокупраты (I) поглощают окись углерода с образованием бесцветных растворов, из которых можно получить кристаллический димер $[\text{CuCOCl}_2]_2$, содержащий в качестве мостиковых групп атомы хлора. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ количественно поглощает CO, которую можно регенерировать подкислением раствора.

Ag (I)

Подобно меди, серебро обладает склонностью к образованию комплексных соединений. Многие не растворимые в воде соединения серебра, например оксид серебра (I) и хлорид серебра, легко растворяются в водном растворе аммиака. Причина растворения заключается в образовании комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Комплексные цианистые соединения серебра применяются для гальванического серебрения, так как при электролизе растворов этих солей на поверхности изделий осаждается плотный слой мелкокристаллического серебра. При пропускании тока через раствор $K[Ag(CN)_2]$ серебро выделяется на катоде за счет незначительного количества ионов серебра, которое получается вследствие диссоциации комплексного аниона:



Соединения металлов (II)

Соединения меди (II)

Двухзарядный положительный ион меди является ее наиболее распространенным состоянием. Большинство соединений одновалентной меди очень легко окисляется в соединения двухвалентной меди, но дальнейшее окисление до Cu^{III} затруднено. Химия водных растворов иона Cu^{2+} весьма обширна, так как наряду с большой группой комплексов меди известно множество растворимых в воде солей с разными анионами.

Соединения серебра (II)

Известно немного соединений двухвалентного серебра. Для них характерна низкая устойчивость и способность разлагаться водой с выделением кислорода.

Оксиды Me (II)

CuO

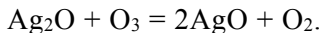
Получение: при нагревании нитрата меди (II) или других оксо-солей образуется черная кристаллическая окись CuO .

Выше $800\text{ }^{\circ}C$ она неустойчива: разлагается на окись меди (I) и кислород и легко восстанавливается до металла водородом или окисью углерода при температуре около $250\text{ }^{\circ}C$.

AgO

Получение:

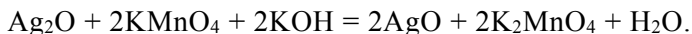
1. Действие озона на металлическое серебро или на Ag_2O , $AgNO_2$, Ag_2SO_4 :



2. Обработка раствора AgNO_3 раствором $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



3. Обработка щелочной суспензии Ag_2O перманганатом калия, анодным окислением металлического серебра с использованием в качестве электролита разбавленного раствора H_2SO_4 или NaOH :



Обработка $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ соединений серебра в слабо кислой среде и в присутствии пиридина (Py) приводит к образованию оранжевого кристаллического осадка $[\text{AgPy}_4]\text{S}_2\text{O}_8$.

Свойства

AgO – диамагнитный серовато-черный кристаллический порошок с плотностью $7,48 \text{ г/см}^3$; она растворима в H_2SO_4 , HClO_4 и концентрированной HNO_3 , устойчива при обычной температуре, разлагается на элементы при нагревании до 100°C , является энергичным окислителем по отношению к SO_2 , NH_3 , MeNO_3 , обладает свойствами полупроводника.

Гидроксиды Me (II)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$

Получение: в виде голубого объемистого осадка при добавлении гидроокисей щелочных металлов к растворам солей меди (II); ее можно получить также в виде кристаллов.

При нагревании в водном растворе гидроокись дегидратируется до окиси.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ – амфотерный гидроксид.

Растворяется в кислотах средней силы.

В концентрированных гидроокисях щелочных металлов реагирует с образованием анионов темно-голубого цвета. Считают, что они отвечают формуле $[\text{Cu}_n (\text{OH})_{2n-2}]^{2+}$. В аммиачном растворе образуется темно-голубой тетраминный комплекс.

Соли Me (II) бескислородных кислот

Галогениды Me (II)

Галогениды меди и галогенидные комплексы

CuF₂ – бесцветен, имеет искаженную решетку рутила.

CuCl₂ (желтый хлорид), **CuBr₂** (черного цвета) образуют слоистые решетки, построенные из цепей с атомами галогенов в качестве мостиков, причем медь оказывается в квадратной координации. В отличие от некоторых других полимерных галогенидов, например PdCl₂, упаковка цепей хлорида и бромид меди такова, что два атома галогена из одной цепи попадают в «дальние» по отношению к атомам меди октаэдрические пустоты других цепей. Хлорид и бромид легко растворяются в воде (из водных растворов их можно выделить в виде кристаллогидратов), а также в органических растворителях донорного характера, например в ацетоне, спирте или пиридине.

Соли Me (II) кислородсодержащих кислот

Вероятно, самой распространенной солью двухвалентной меди является гидратированный сульфат CuSO₄ · 5H₂O. В ней ион Cu^{II} имеет обычную координацию – четыре атома кислорода в одной плоскости и атомы кислорода сульфогрупп, расположенные на оси. Дополнительная молекула воды присоединяется водородной связью между вторым атомом кислорода сульфогруппы и молекулой воды в плоскости. Гидратированный нитрат также является распространенной солью, но значительно больший интерес представляет необычный безводный нитрат.

Комплексы Me (II)

Cu (II)

Химия водных растворов. Большинство солей меди (II) легко растворяются в воде с образованием гексаquo-иона, формулу которого можно записать в виде [Cu (H₂O)₆]²⁺, имея в виду что две молекулы воды находятся на большем расстоянии от атома металла, чем остальные четыре. При добавлении лиган-

дов к водным растворам молекулы воды могут последовательно замещаться другими молекулами. Так, с NH_3 легко образуются соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, ..., $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, но введение пятой и шестой молекулы аммиака затруднено. В водном растворе вообще не образуется заметного количества комплекса с шестью молекулами NH_3 ; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ можно получить только в жидком аммиаке. Причина такого необычного поведения связана с эффектом Яна – Теллера. В результате этого эффекта ион меди (II) слабо связан с пятым и шестым лигандом, даже если это молекула H_2O . Если еще учесть уменьшение ступенчатых констант образования то, естественно, константы K_5 и K_6 окажутся довольно малыми. Аналогичным образом в случае комплексов с этилендиамином было установлено, что $[\text{Cu}(\text{en}(\text{H}_2\text{O})_4)]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ образуются легко, а $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ – только при очень высоких концентрациях этилендиамина. Известно много других комплексов Cu^{2+} с аминами, которые имеют значительно более интенсивную голубую окраску, чем гексакво-ион. Это объясняется тем, что амины создают более сильное поле лигандов, которое вызывает смещение полосы поглощения из далекой красной в среднюю красную область спектра. Так, у гексакво-иона максимум поглощения наблюдается при ~ 800 нм, а у $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ он лежит в области ~ 600 нм. Следует также отметить, что введение пятой молекулы аммиака вызывает смещение максимума поглощения в противоположную сторону, что еще раз указывает на более слабую связь пятой молекулы с атомом металла.

Галогенидные комплексы также образуются при добавлении HCl , HBr , LiCl или LiBr к водным растворам Cu^{2+} . Окраска этих комплексов изменяется от зеленой до коричневой, а при добавлении катионов с большим радиусом, например Cs^+ или $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, можно выделить желтые или коричневые кристаллические соли $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CuBr}_4]^{2-}$. Эти соли, как отмечалось выше, имеют структуру сплюснутых тетраэдров.

Добавляя к водным растворам Cu^{2+} различные лиганды, можно получить много других комплексов. Если лиганды образуют нейтральные, нерастворимые в воде комплексы, то комплексы выпадают в осадок и их можно очистить перекристал-

лизацией из органических растворителей. Еще один пример соединений указанного типа – это комплекс бис(ацетилацетонато)меди (II).

Большую группу комплексов, часто довольно сложных, образуют лиганды, которые координируются через атом кислорода. Например, природа хорошо известного голубого раствора, образующегося при добавлении тартрата к раствору Cu^{2+} (Фелингова жидкость), до сих пор не установлена, но, по-видимому, не вызывает сомнения то, что в растворе образуются многоядерные комплексы. Оксалат-ион, глицерин и разные тио-соединения также образуют комплексные соединения с двухвалентной медью. Так, при добавлении оксалата калия к раствору сульфата меди получается кристаллическое соединение $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с халатными атомами кислорода из оксалатных групп, лежащими в одной плоскости, и двумя атомами кислорода из молекул воды на оси, перпендикулярной к этой плоскости.

В заключение следует отметить, что комплексный ион меди (II) имеет очень большое значение в качестве катализатора многих окислительных и других процессов, уступая по важности, вероятно, только железу; пара $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$ участвует во многих окислительно-восстановительных циклах. Медь входит в состав нескольких ферментов, например фенолазы, а в виде Cu^+ – в состав гемоцианина. Оба эти белка, содержащие металл, переносят кислород подобно гемоглобину, причем, вероятно, в этом процессе принимают участие соединения типа CuO_2^+ или $\text{CuO}_2\text{Cu}^{2+}$. Сравнительно простая система, состоящая из смеси Cu^{2+} –амин– H_2O_2 , обладает свойствами фермента фенолазы, т. е. катализирует гидроксилирование фенолов в орто-положение.

Соединения металлов (III)

Соединения меди (III)

Считается доказанным, что Cu^{3+} может существовать в кристаллических соединениях и в комплексах. Следует отметить, что Cu^{3+} с конфигурацией d^8 изоэлектронна Ni^{2+} .

При действии на гидроокись меди (II) гипохлорита щелочного металла $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется, а из образующегося раствора при подкислении выделяется кислород. Купраты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов можно получить, например, нагреванием смеси окислов в атмосфере кислорода.

KCuO_2 – это диамагнитное соединение голубовато-стального цвета; можно предположить, что оно построено в виде плоского квадрата.

Оксид золота (III) и гидроксид золота (III) (золотая кислота). Если к раствору хлорида золота (III) добавить гидроокись щелочного или щелочноземельного металла или кипятить его после добавления щелочного карбоната, то выделится осадок желто-коричневого цвета, который, по существу, состоит из гидроокиси золота (III), обычно сильно загрязненной примесью осадителя. При подходящих условиях загрязнение удастся устранить путем экстрагирования кислотами.

В результате высушивания над пятиокисью фосфора получается желто-красный или желто-коричневый порошок состава $\text{AuO}(\text{OH})$. Он растворяется в соляной кислоте и в других кислотах, если они достаточно концентрированные, а также в горячем растворе едкого кали, откуда следует, что он амфотерен. Так как кислотный характер преобладает, то гидроокись золота (III) называют обычно *золотой кислотой*. Соли этой кислоты называют *ауратами* (точнее, ауратами (III)), например $\text{K}[\text{AuO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – аурат калия.

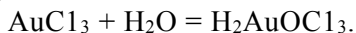
Осторожным нагреванием (до 140–150 °C) гидроокись золота (золотую кислоту) удастся обезвожить. Однако окись Au_2O_3 начинает заметно терять кислород уже при немного более высокой температуре (примерно начиная со 160 °C).

Соли Me (III) бескислородных кислот

Галогениды Me(III)

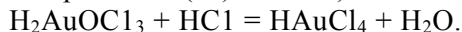
Хлорид золота (III) и золотохлористоводородная кислота (хлорозолотая кислота). Хлорид золота (III), трихлорид золота AuCl_3 , в безводном состоянии лучше всего получать

действием хлора на золотую фольгу или на сухой порошок золота, полученный восстановлением сульфатом железа (III) при температуре немного выше 200 °С. AuCl_3 возгоняется при этой температуре в токе хлора и осаждается в форме красных игл. В воде он растворяется, давая коричнево-красную окраску, с образованием комплексной кислоты H_2AuOCl_3 (оксотрихлорозолото (III) кислота):



Эта кислота образует труднорастворимую желтую серебряную соль $\text{Ag}_2[\text{AuOCl}_3]$ (оксотрихлороаурат серебра).

Если смешать коричнево-красный раствор хлорида золота (III) с соляной кислотой, то он становится лимонно-желтым, что объясняется образованием золото-хлористоводородной кислоты (тетрахлорозолото (III) кислота) HAuCl_4 :



В продаже под хлоридом золота, как правило, подразумевают золото-хлористоводородную кислоту. В старой научной литературе также под хлоридом золота понимали золото-хлористоводородную кислоту. Золото-хлористоводородная кислота кристаллизуется в виде длинных светло-желтых расплывающихся на влажном воздухе игл состава $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В сухом воздухе отщепляется одна молекула H_2O . Кроме воды, эта кислота также растворима в спирте и эфире. Из спиртового раствора она кристаллизуется в безводном состоянии.

Цианиды, цианоаураты, роданоаураты Me (III)

Цианид золота (III) и цианоаураты (III). Если раствор хлорида золота (III) смешать с цианидом калия, то никакого осадка не выпадет. При упаривании раствора кристаллизуется легко растворимый в воде тетрацианоаурат (III) калия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных табличек. Нагреванием до 200 °С соединение удается обезводить. При более сильном нагревании отщепляется циан с образованием дицианоаурата (I) калия $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

Помимо соли калия, имеются также еще и другие цианоаураты (III), например легко растворимая в спирте (в противоположность первому) соль аммония $[\text{NH}_4][\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Однако соответствующая цианоауратам (III) свободная кислота не получена. При добавлении сильных кислот выделяется цианистый водород, а из раствора при упаривании над серной кислотой кристаллизуется тригидрат цианида золота (III) $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в виде больших бесцветных листков.

Если на дицианоаурат (I) подействовать свободным галогеном, то образуется дигалогенодицианоаурат (III) $\text{M}^{\text{I}}[\text{AuX}_2(\text{CN})_2]$, где X = Cl, Br или I. Известны многочисленные представители этого типа солей.

Соли кислородсодержащих кислот Me (III)

Соли, содержащие в кислотном остатке кислоты рассматриваемый Me (III)

Соли золота (III) и кислородных кислот, например сульфат золота (III), нитрат золота (III), устойчивы только в концентрированных растворах соответствующих кислот. При разбавлении водой тотчас происходит гидролитическое расщепление с выделением гидроокиси золота (III) (золотой кислоты).

Вероятно, названные соединения существуют в растворах не как простые соли, а в форме комплексных соединений. Упариванием над едким натром раствора гидроокиси золота (III) в сильно концентрированной азотной кислоте можно выделить комплексную кислоту $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (тетранитратозолото (III) кислота), представляющую собой октаэдрические кристаллы с удельным весом 2,84 и температурой плавления 72–73 °С. Известны различные соли этой кислоты, например тетранитратаурат калия $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ – золотисто-желтые блестящие ромбоэдрические кристаллы. Если кристаллизацию вести в присутствии большего количества нитрата щелочного металла, то выделяется кислая соль гексанитратозолото (III) кислоты, например кислый гексанитратаурат калия $\text{K}_2\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_6]$ – кристаллы в форме табличек.

Тетранитратоауратам (III) аналогичны ацетатоаураты (III) $M^I[Au(C_2H_3O_2)_4]$, которые получают из растворов соответствующих ауратов (III) $M^I[AuO_2]$ в ледяной уксусной кислоте. К тому же типу относятся сульфатоаураты (III), например дисульфатоаурат (III) калия $K[Au(SO_4)_2]$ – светло-желтый кристаллический порошок, получаемый растворением гидроокиси золота (III) в концентрированной серной кислоте, добавлением к раствору гидросульфата калия с упариванием при 200 °С.

Упариванием раствора золота в селеновой кислоте получают селенат золота (III) $Au_2(SeO_4)_3$ в виде мелких желтых кристаллов.

11. Общая характеристика металлов второй группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

Zn, Cd, Hg – электронные аналоги – d-элементы. Электронная конфигурация завершенная d^{10} (заканчивается три ряда переходных d-элементов).

Таблица 11.1

Свойства элементов

| Общие характеристики | $_{30}\text{Zn}$ | $_{48}\text{Cd}$ | $_{80}\text{Hg}$ |
|--|------------------|------------------|------------------|
| Атомная масса | 65,37 | 112,40 | 200,59 |
| Валентные электроны | $3d^{10}4s^2$ | $4d^{10}5s^2$ | $5d^{10}6s^2$ |
| Металлический радиус атома, нм | 0,139 | 0,156 | 0,160 |
| Радиус иона Э^{2+} , нм | 0,083 | 0,099 | 0,112 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | |
| $M^0 \rightarrow M^+ + e$ | 9,36 | 8,99 | 10,44 |
| $M^+ \rightarrow M^{2+} + e$ | 17,96 | 16,90 | 18,8 |
| $M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$ | 39,7 | 37,5 | 32,4 |
| Относительная электроотрицательность, эВ | 1,5 | 1,7 | 1,8 |

У элементов данной подгруппы наблюдается проникновение внешних ns^2 -электронов под экран $(n-1)$ d-электронов, поэтому значения двух первых энергий ионизаций выше (устойчивая электронная конфигурация $(n-1) d^{10}$), чем у остальных элементов. При переходе от Zn к Cd энергия ионизации уменьшается, к Hg – увеличивается (отличие от ряда кадмия), что связано с проникновением $6s^2$ -электронов под экран $5d^{10}$ и $4f^{14}$ -электронов (совместное действие d- и f-контракции). Значение третьей энергии ионизации свидетельствует об устойчивости электронной конфигурации $3d^{10}$. В соответствии с этим характерна степень окисления +2.

Кадмий – серебристо-белого цвета с синеватым отливом, он мягче цинка (имеет твёрдость 2 по шкале Мооса), но тверже олова, режется ножом, хорошо кусается, протягивается в проволоку и прокатывается в листы. Чистый кадмий, аналогично олову, при изгибании издает характерный треск (так называемый «крик олова»), утрачиваемый при наличии примесей.

В производных Hg_2^{2+} степень окисления Hg равна +1.

Характер химической связей в соединениях

Элементы подгруппы цинка образуют в соединениях ковалентные связи.

Спецификой цинка является образование ковалентных (по типу химической связи) и молекулярных (по типу структуры) металлоорганических соединений.

Комплексообразование

В ряду $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ с увеличением размеров $(n-1)$ d-орбиталей электронно-донорная способность ионов Э^{2+} возрастает. Эти ионы способны образовывать комплексные соединения.

Комплексообразовательная способность данных элементов – промежуточная между способностью металлов подгруппы меди и галлия (элементы ПВ-группы – связующее звено между элементами подгруппы меди и элементами подгруппы галлия).

Ионы Э^{2+} проявляют тенденцию к образованию комплексных соединений с координационными числами 4 и 6, имеющих тетраэдрическое и октаэдрическое строение.

Сравнительная характеристика 2d-элементов между собой и с другими d-элементами:

1. Значение двух первых энергий ионизаций выше.
2. Соединения Hg мало устойчивы в отличие от соединений Zn и Cd.
3. Для ртути в отличие от Zn и Cd характерны производные радикала Hg_2^{2+} , где атомы связаны между собой ковалентной связью $-\text{Hg}-\text{Hg}-$.

4. Zn образует металлоорганические соединения.

Элементы ПВ-группы по свойствам сходны с металлами подгруппы меди.

Нахождение в природе

Zn

В природе цинк находится только в виде соединений различных минералов и не встречается в свободном состоянии. В земной коре содержатся 0,02 вес. % цинка. К наиболее важным минералам цинка относятся следующие.

Цинковая обманка (сфалерит) – вид кубических желтых, коричневых или черных кристаллов; плотность 3,9–4,2 г/см³, твердость 3–4 по шкале Мооса. В качестве примесей кристаллы содержат Cd, In, Ga, Mn, Hg, Ge, Fe, Cu, Sn, Pb. Из цинковой обманки одновременно с цинком добывают кадмий, индий, галлий, германий.

Вюртцит (ZnS) – коричнево-черные гексагональные кристаллы с плотностью 3,98 г/см³ и твердостью 3,5–4 по шкале Мооса; обычно содержит цинка больше, чем цинковая обманка. В решетке вюртцита, которая относится к гексагональной системе, каждый атом цинка тетраэдрический, окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы – четырьмя атомами цинка. Характер расположения слоев атомов в вюртците отличается от расположения в цинковой обманке.

Природные соединения цинка входят в состав полиметаллических руд, которые содержат соединения других элементов.

Cd

Кадмий – редкий и весьма рассеянный элемент. Его содержание в земной коре составляет $1,5 \cdot 10^{-5}\%$. Из-за сильного рассеяния он не образует самостоятельных рудных скоплений промышленного значения, а встречается в рудах тяжелых цветных металлов в качестве примеси и извлекается из них как побочный продукт.

Основные минералы кадмия:

- *гренокит* (CdS);
- *отавит* (CdCO₃) находятся в рассеянном состоянии, самостоятельных месторождений промышленного значения не образуют;

– *оксид кадмия* (CdO) встречается в виде тонкого налета на гальмее и самостоятельных руд промышленного значения также не образует.

Самородный кадмий в природе не встречается.

Наиболее богаты кадмием цинковые руды: в них содержится от нескольких сотых до десятых долей процента кадмия. В свинцовых и медных рудах концентрация кадмия не превышает сотых долей процента.

Hg

В природе ртуть редко встречается в самородном виде, но гораздо чаще в виде соединений (сульфида, селенида, теллурида, окиси, хлорида и оксихлорида) в различных минералах. Содержание ртути в земной коре равно $5 \cdot 10^{-6}$ вес. %, в атмосфере $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, в морской воде 0,03 мг/м³.

В свободном состоянии ртуть встречается в верхних слоях залежей киновари, иногда сопутствует золоту, серебру и палладию в виде амальгам; образуется при восстановлении природных соединений ртути под действием восстановительных газов или битуминозных пород.

К наиболее важным минералам ртути относятся следующие.

Киноварь (HgS) встречается в виде хрупких блестящих красных тригональных кристаллов с плотностью 8,09–8,20 г/см³ и твердостью 2–2,5 по шкале Мооса. Киновари часто сопутствуют сульфиды железа, мышьяка, сурьмы, свинца или цинка, селенид и теллурид ртути, сульфат кальция или бария, кремнезем и известняк. Залежи киновари встречаются на глубине не более 300–400 м.

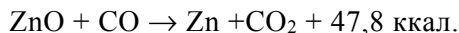
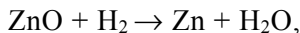
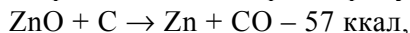
Киноварь – основной источник получения ртути. Метакиноварь, HgS, как правило, сопутствует киновари в природе и представляет собой черные кубические кристаллы, которые, в отличие от кристаллов киновари, хорошо проводят электрический ток. К другим минералам ртути относятся тиманнит (HgSe), колорадоит (HgTe), ливингстонит (HgSb₄S₇), каломель (Hg₂Cl₂), монтроидит (HgO), эглестонит (Hg₄OCl₂), терлингуаит (Hg₂OCl).

Предельно допустимая концентрация в промышленных помещениях: 0,01 мг/м³.

Получение

Цинк добывают из концентратов цинковой обманки, смитсонита и каламина.

Термическое восстановление ZnO углеродом, окисью углерода, водородом, метаном, карбидом кальция, а также сильным нагреванием ZnS с железом или углеродом в присутствии CaO в качестве флюса и с карбидом кальция; получают металлический цинк и электролизом водного раствора сульфата цинка:



Электролизом 1M раствора ZnSO₄ · 7H₂O при 35 °C получают чистый цинк, при этом используют катоды из чистого алюминия, а аноды – из свинца. Электролиз осуществляют в деревянных или цементных ваннах.

Для электролиза применяют чистый раствор сульфата цинка. Сульфат цинка получают растворением окиси цинка в разбавленной серной кислоте и затем подвергают очистке. При добавлении порошкообразного цинка к загрязненному раствору сульфата цинка осаждаются металлы меньшей, чем у цинка, химической активности. Для отделения цинка от других металлов чаще всего используются ионообменные смолы.

Очистка сырого цинка

Рафинирование сырого цинка осуществляют:

- 1) переплавкой в пламенной печи;
- 2) фракционной перегонкой в вакууме или в атмосфере азота;
- 3) электролитическим путем.

Металлический цинк отливают в форме брусков, прутков, пластинок, листов, проволоки; получают его в виде порошка или в коллоидном состоянии.

Cd

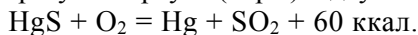
В процессе пирометаллургической переработки цинковых руд кадмий концентрируется в пылях, улавливаемых из газов спекательных машин (до 5 %), и в первых порциях пуссьеры дистилляционных печей (до 10 %). Кроме того, при рафинировании цинка в ректификационных колоннах получают пуссьеру, содержащую около 40 % кадмия.

На гидрометаллургических цинковых и литопонных заводах получают медно-кадмиевые кеки, содержащие от 3 до 12 % кадмия. При шахтной свинцовой плавке кадмий возгоняется и переходит в выносимую с газами из печи пыль, содержащую десятые доли процента кадмия. Аналогично ведет себя кадмий и при плавке медных руд и концентратов.

Hg

Ртуть извлекают из минералов или из концентратов минералов (киноварь или ливингстонит). Для обогащения руды киновари применяют ручную сортировку или селективную флотацию.

При прокаливании (600–700 °C) концентратов киновари в струе воздуха образуются ртуть (пары) и двуокись серы:



Пары ртути конденсируются в трубках из нержавеющей стали или монель-металла, и жидкая ртуть стекает в коллекторы. Прокаливание концентратов ртути осуществляют в шахтных, цилиндрических вертикальных или наклонных вращающихся печах.

Между печами для прокаливания и конденсационными трубками помещают пылеуловительные камеры, температура которых должна быть выше температуры конденсации ртути.

Осуществляют восстановление диртутных или ртутных соединений хлоридом олова (II) в солянокислой среде, сульфатом железа (II), двуокисью серы, цинком, алюминием, магнием и другими металлами, химически более активными, чем ртуть (в лаборатории).

Очистка

Сырая ртуть содержит в качестве примесей Pd, Zn, Cd, Sn, Bi, Cu, Ag, Au, Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn и Tl.

Очистку осуществляют физическими (фильтрование, перегонка), химическим и электрохимическим способами.

Перегонка при пониженном давлении с введением небольшого количества воздуха через капилляр в сырую ртуть позволяет получить чистую ртуть, поскольку при этом эффект окисления воздухом сочетается с эффектом перегонки, что обеспечивает максимальное удаление примесей. Для перегонки ртути при пониженном давлении в автоматических аппаратах используют ртуть, предварительно очищенную фильтрованием или химическим путем.

Физические свойства

Таблица 11.2

Некоторые физические константы и характеристики

| Характеристика | Zn | Cd | Hg |
|------------------------------|-------|-------|----------|
| Температура кипения, °С | 906,4 | 766,7 | 356,8 |
| Температура плавления, °С | 419,7 | 321,3 | 356,8 |
| Плотность, г/см ³ | 7,14 | 8,65 | 13,55(ж) |

Цинк – блестящий серебристо-белый металл с плотностью 7,13 г/см³ при 20 °С (тяжелый металл), температура плавления 419,44 °С, температура кипения 906 °С, твердость 2,5–2,9 по шкале Мооса. Имеет плотную гексагональную структуру кристаллов. Цинк становится пластичным (ковким, тягучим, вязким) при 100–150 °С и хрупким – выше 200 °С (при этой температуре он может быть превращен в порошок); он диамагнитен и имеет пять природных изотопов. Загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости. При хранении в сухом воздухе цинк длительное время остается блестящим, однако во влажном воздухе поверхность цинка покрывается тонкой защитной пленкой оксида, в результате этого металл теряет блеск.

Кадмий – металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом, он мягче цинка (имеет твёрдость 2 по шкале Мооса), но тверже олова, режется ножом, хорошо кусается, протягивается в проволоку и прокатывается в листы. Чистый кадмий, аналогично олову, при изгибании издает характерный треск (так называемый «крик олова»), утрачиваемый при наличии примесей.

Температура плавления кадмия, по данным разных исследователей, колеблется от 320,7 до 321,01 °С, в современной справочной литературе при нормальном давлении она принимается равной 320,9 °С. Точка кипения кадмия принимается равной 765 °С. Пары кадмия темно-желтого цвета, ядовиты и обладают большей плотностью, чем пары цинка. Теплоемкость жидкого кадмия $C_p = 7,13$ (5 %, 594–973 К). Электрохимический эквивалент его равен 0,5824 мг/кулон. За 1а-ч на электроде выделяется 2,0980 г металла.

Ртуть – блестящий серебристо-белый металл с ромбоэдрической решеткой; плотность ее 13,595 г/см³ (тяжелый металл), температура затвердевания – 38,87 °С (ртуть – единственный жидкий металл при обычной температуре), $t_{\text{кип}} = 356,95$ °С, твердость 1,5 по шкале Мооса (в твердом состоянии). Электропроводность ртути достаточно мала. В качестве единицы электросопротивления (1 Ом) было принято сопротивление ртутного столба длиной 1,063 м с сечением 1 мм² при 0 °С.

Существуют методики приготовления коллоидных растворов ртути в жирах, дисперсной ртути (с диаметром частиц 80–300 нм) и порошка металлической ртути.

Под действием электрических разрядов пары ртути начинают светиться, причем в излучении значительная доля ультрафиолетовых лучей. Благодаря этому свойству кварцевые лампы, заполненные парами ртути, служат источником ультрафиолетового излучения.

Химические свойства

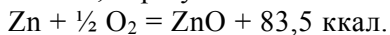
Таблица 11.3

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Zn | Cd | Hg |
|--|--------|--------|--------|
| $E^0 (\mathcal{E}^{2p-p/\mathcal{E}}), \text{В}$ | -0,763 | -0,403 | +0,854 |

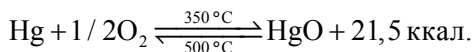
В подгруппе сверху вниз уменьшается химическая активность элементов, Hg – благородный металл, наименее активный металл из подгруппы цинка.

С химической точки зрения цинк менее активен, чем щелочные и щелочноземельные металлы, и более активен, чем олово, свинец, медь, ртуть, серебро и золото. При сильном нагревании на воздухе цинк воспламеняется и горит ярким сине-зеленым пламенем, образуя



Цинк окисляется кислородом воздуха при нагревании выше 225 °С, а в токе сухого кислорода – выше 150 °С.

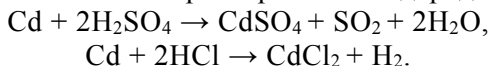
При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть, но в присутствии следов воды поверхность ртути становится матовой и покрывается серым слоем окиси. При нагревании ртути на воздухе до 350 °С образуется красная окись HgO, которая при 500 °С термически разлагается на элементы:



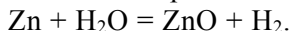
Озон легко окисляет ртуть до Hg₂O (соединение черного цвета).

При растворении кадмия в разбавленной азотной кислоте образуется NH₃ в количествах, зависящих от концентрации кислоты; максимальное выделение аммиака наблюдается при действии на кадмий 27,5 %-ной азотной кислоты.

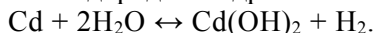
Значительно хуже растворяется он в серной и соляной кислотах из-за высокого перенапряжения водорода:



Металлический цинк не разлагает воду при комнатной температуре или кипячении, поскольку в присутствии воды поверхность цинка покрывается Zn(OH)_2 , которая препятствует дальнейшему разрушению металла. Цинк, нагретый почти до температуры плавления, энергично разлагает пары воды с образованием ZnO и выделением водорода:



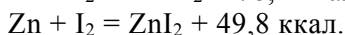
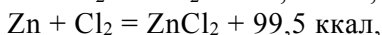
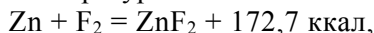
Воду кадмий при обычной температуре не разлагает. При перемешивании порошкообразного кадмия в воде в присутствии воздуха образуется водород и некоторое количество перекиси водорода. Парообразный кадмий реагирует с парами воды с образованием водорода и гидроокиси:



Цинк непосредственно не вступает в реакцию с водородом.

Водород в кадмии не растворяется, но его гидрид получен косвенным путём.

При комнатной температуре во влажном воздухе галогены образуют с цинком соответствующие галогениды. В сухом состоянии галогениды взаимодействуют с металлическим цинком при высокой температуре:



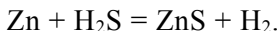
Хлор в сухом виде при обычной температуре не действует на кадмий, а также не даёт побежалости при нагревании. Расплавленный кадмий с хлором реагирует с образованием хлоридов. Точно также ведёт себя кадмий по отношению к парам брома и йода. При нагревании кадмия в смеси с селеном или серой в виде порошка образуется селенид или сульфид кадмия.

Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами при обычной температуре, образуя сначала галогениды Hg_2X_2 , а затем галогениды HgX_2 .

Нагревание порошкообразного металлического цинка с порошком серы приводит к образованию сульфида. Реакция экзотермична:



Под действием сероводорода поверхность металлического цинка покрывается плотной защитной пленкой ZnS:



При растирании ртути с порошкообразной серой, селеном или теллуром в фарфоровом тигле образуются соединения HgS, HgSe, HgTe черного цвета. Ртуть взаимодействует с серой при высокой температуре, образуя красный сульфид ртути HgS.

Цинк непосредственно не вступает в реакции с азотом.

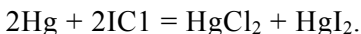
Нагревание металлического цинка в атмосфере газообразного аммиака дает нитрид Zn_3N_2 .

Азот в кадмии также не растворяется, однако образует с ним химическое соединение Cd_3N_2 , представляющее собой порошок чёрного цвета плотностью $6,85 \text{ г/см}^3$. Предполагается существование весьма непрочного соединения CdN_2 .

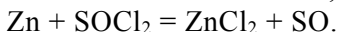
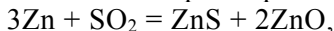
Азот непосредственно не взаимодействуют со ртутью.

Хлористый водород в присутствии влаги медленно реагирует со ртутью при обычной температуре, образуя Hg_2Cl_2 .

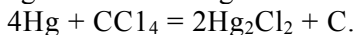
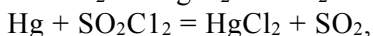
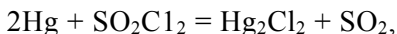
При обычной температуре ртуть вступает в реакцию с газообразными HBr или HI, а ртуть при нагревании – с хлористым йодом:



Двуокись серы во влажной атмосфере и хлористый тионил взаимодействуют с цинком при нагревании по уравнениям:



Ртуть при нагревании взаимодействует с хлористым сульфуром, хлористым тионилем и четыреххлористым углеродом:

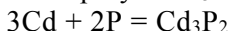


Цинк непосредственно не вступает в реакцию с углеродом.

С углеродом кадмий прямо не взаимодействует.

Обработка парами фосфора нагретого до 440–780 °С металлического цинка в атмосфере азота или водорода приводит к образованию Zn_3P_2 и ZnP_2 .

С фосфором кадмий образует Cd_3P_2 :

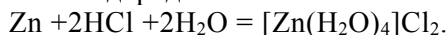


и, вероятно, малопрочный фосфид CdP_2 .

Ртуть с фосфором, углеродом, кремнием и бором непосредственно не взаимодействует.

С мышьяком и сурьмой кадмий образует соединения Cd_3As_2 и $CdSb_2$.

Электродный потенциал цинка равен $-0,761$ В, в электрохимическом ряду напряжений он расположен до водорода. Цинк – химически активный металл, легко растворяется в кислотах и щелочах (при нагревании). При растворении цинка в разбавленных кислотах образуются соответствующие соли цинка и выделяется водород:



По отношению к концентрированным кислотам H_2SO_4 или HNO_3 цинк является восстановителем:

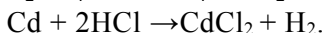


По химическим свойствам кадмий близок к цинку. Он хорошо растворяется в азотной кислоте с выделением оксидов азота:

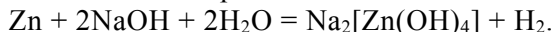


При растворении кадмия в разбавленной азотной кислоте образуется NH_3 в количествах, зависящих от концентрации кислоты; максимальное выделение аммиака наблюдается при действии на кадмий 27,5 %-ной азотной кислоты.

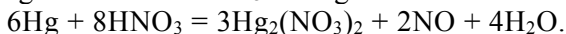
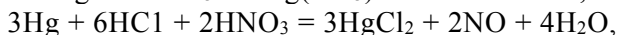
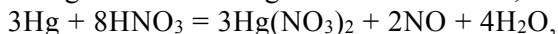
Значительно хуже растворяется он в серной и соляной кислотах из-за высокого перенапряжения водорода:



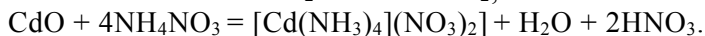
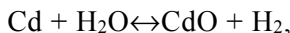
При действии щелочей на металлический цинк образуются гидроксоцинкаты и водород:



Ртуть растворяется в концентрированной H_2SO_4 , в разбавленной или концентрированной HNO_3 и в царской водке при нагревании:

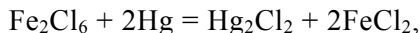


Кадмий растворяется в водном растворе нитрата аммония с образованием метаммина:



Металлический цинк вытесняет менее активные металлы из растворов их солей и восстанавливает хромовую, молибденовую кислоты, соли железа (III) и олова (IV). С помощью цинка можно осуществить цинкотермическое разложение многих оксидов, например CdO , PbO , CuO , NiO .

Ртуть легко восстанавливает хлорид и перхлорат железа (III) в растворах:



Цинк легко образует сплавы с различными металлами.

Сплавы кадмия – серебристо-белые, пластичные, хорошо поддаются механической обработке. Некоторые типографские сплавы содержат до 20 % кадмия. Сплавы кадмия с небольшими добавками Ni , Cu и Ag используют для изготовления подшипников мощных двигателей. Кадмий – необходимый компонент многих легкоплавких сплавов.

Много хлопот доставлял работникам городского транспорта быстрый износ трамвайных и троллейбусных медных проводов под действием токоснимающих устройств. Чтобы увеличить их прочность и стойкость к истиранию, в медь добавляют 1 % кадмия. При этом электропроводимость меди уменьшается всего на 12 %, зато прочность увеличивается в 1,5 раза, а стойкость к истиранию – в 3 раза. Медно-кадмиевый

сплав с добавкой циркония обладает ещё большей прочностью и используется при изготовлении проводов для линий высоковольтных передач.

Кадмий также применяется и в ювелирном деле, так как, меняя его содержание в сплавах с золотом, можно получить золото различных оттенков.

Ртуть образует сплавы со многими металлами; сплавы ртути получили название амальгам. К металлам, образующим амальгамы, относятся Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu. В зависимости от содержания ртути амальгамы бывают жидкие, твердые и пастообразные. Амальгамы получают простым введением металла (кусочков или порошка) в ртуть или растиранием металла со ртутью в фарфоровой ступке. Амальгамы являются сплавами типа твердых растворов или интерметаллических соединений.

Известны следующие интерметаллические соединения ртути с натрием: NaHg_4 , NaHg_2 , Na_7Hg_8 , NaHg , Na_3Hg_2 , Na_3Hg . При электролизе водных растворов солей аммония с ртутным катодом или при перемешивании амальгамы натрия с раствором соли аммония образуется малоустойчивая амальгама аммония.

Применение

Широкое применение ртути в самых различных областях основано на таких свойствах ртути, как малая упругость пара при обычной температуре и большая упругость пара при высокой температуре, большой удельный вес, малая удельная теплоемкость, низкая тепло- и электропроводность.

Атомная энергетика

Cd

Свойство кадмия поглощать нейтроны обусловило применение его в такой области, как атомная энергетика.

Подобно тому, как автомобиль не обходится без тормозов, реактор не может работать без регулирующих стержней, увеличивающих или уменьшающих поток нейтронов.

В каждом реакторе предусмотрен также массивный аварийный стержень, который приступает к делу в том случае, ес-

ли регулирующие стержни по какой-либо причине не справляются с возложенными на них обязанностями.

Главное требование, предъявляемое к материалу регулирующих и аварийных стержней, – способность поглощать нейтроны, а кадмий – один из «крупнейших специалистов» в этой области, с одной только оговоркой: если речь идет о тепловых нейтронах, энергия которых очень мала (она измеряется сотыми долями электрон-вольта).

Hg

В плутониевых реакторах жидкая ртуть используется в качестве хладагента.

Электротехника

Zn

Применяется для изготовления гальванических элементов.

Sr

Используется в качестве газонаполнителя в вакуумной технике, в частности при изготовлении диэлектриков и сегнетоэлектриков.

Hg

Ртуть применяют во многих физических и физико-химических приборах, например, в термометрах, барометрах, манометрах, денситометрах, ареометрах, капиллярных электрометрах, гироскопах для авиации, в элементах Вестона и др. Ртуть используется также в установках для собирания газов, в полярографических установках и для изготовления специальных ламп. В электрических устройствах и приборах применяются ртутные переключатели, прерыватели, предохранители и выпрямители электрического тока.

В многочисленных типах ячеек для электролиза (например, ячейки для получения гидроокисей щелочных металлов) ртуть служит катодом.

Производство веществ

Zn

Для извлечения серебра из серебросодержащего свинца по процессу Паркеса, для получения водорода в результате разложения HCl, для вытеснения металлов (с более низкой химической активностью) из растворов их солей, в качестве восста-

новителя во многих химических реакциях, для получения многочисленных сплавов с медью (латуни), алюминием, магнием, свинцом, оловом и другими металлами.

Hg

Ртуть используют в металлургии для извлечения золота и серебра из руд методом амальгамирования. Ртуть применяют также для получения амальгам натрия, цинка, висмута, алюминия, свинца, олова, кадмия и других металлов, имеющих разнообразное промышленное применение.

Защита веществ от коррозии, улучшение свойств материалов

Zn

Применяют для покрытия железных листов и проволоки с целью предохранения их от коррозии.

Cd

Большая часть производимого в мире кадмия расходуется на электропокрытия и для приготовления сплавов, лучших масляных красок. Кадмий в качестве защитного покрытия обладает существенными преимуществами перед цинком и никелем, так как он более коррозионностоек в тонком слое; кадмий плотно связан с поверхностью металлического изделия и не отстает от неё при её повреждении.

Hg

Способность ртути испаряться при сравнительно низкой температуре была использована для нанесения золотых покрытий на благородные металлы. Именно таким способом позолочен купол Исаакиевского собора в Санкт-Петербурге. Сейчас этот способ вышел из употребления из-за ядовитости ртутных паров. Электрохимические способы золочения более совершенны и безопасны.

Ртутью легируют другие металлы. Небольшие добавки элемента № 80 увеличивают твердость сплава свинца со щелочноземельными металлами. Например, припой из 93 % свинца, 3 % олова и 4 % ртути – лучший материал для пайки оцинкованных труб.

Криминалистика

Cd

С помощью тончайшего слоя этого металла, напыленного на обследуемую поверхность, удастся быстро выявить чёткие отпечатки пальцев.

Военная промышленность

Hg

Современная боевая техника тоже использует замечательные свойства жидкого металла.

К примеру, одна из главных деталей взрывателя для зенитного снаряда – это пористое кольцо из железа или никеля. Поры заполнены ртутью. Выстрел – снаряд двинулся, он приобретает все большую скорость, все быстрее вращается вокруг своей оси, и тяжелая ртуть выступает из пор. Она замыкает электрическую цепь – взрыв.

Жидкий металл необходим для производства «гремучей ртути» $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ – первого известного технике инициирующего взрывчатого вещества (ВВ). Хотя сейчас на вооружении имеются и другие подобные ВВ (азид свинца, например), «гремучая ртуть» продолжает оставаться одним из важнейших материалов для заполнения капсюлей-детонаторов.

Нефтяная промышленность

Hg

В 1936 г. одна из зарубежных нефтяных фирм приобрела ртутный рудник. Ртуть нужна была этой фирме для организации парортутной установки, предназначенной для очистки нефти. В наше время ртутные пары все шире используются в нефтеперерабатывающей промышленности: они помогают очень точно регулировать температуру процессов, что крайне важно для нефтепереработки.

Медицина

Препараты ртути находят применение в медицинской практике, главным образом благодаря их антисептическим и мочегонным свойствам. Как мочегонные применяют меркузал, промеран и др. В качестве антисептиков используют сулему (дезинфекция кожи, одежды, предметов ухода за больными и т. п.), диоцид (стерилизация хирургических инструментов и

т. п.), цианид и оксидицианид ртути (для промываний и спринцеваний при некоторых воспалительных процессах), амидохлорид ртути (в виде мази при заболеваниях кожи), окись ртути жёлтую (в виде мази при заболеваниях глаз и кожи). Применявшиеся ранее для лечения сифилиса препараты ртути в современной практике не используются.

Биологическая роль

Zn

Цинк относится к числу микроэлементов. В организме человека массой 70 кг содержится около 3 г цинка. Недостаток цинка в организме обнаружен у пациентов, страдающих атеросклерозом, артритом, ревматизмом, циррозом печени, трофическими язвами, алкоголизмом, раковыми и сердечными заболеваниями.

Цинк необходим для формирования костных тканей, особенно в ранний период развития человека. С недостатком цинка у детей связывают плохой аппетит, замедленный рост, увеличение пористости костей, желание лизать и глотать металлические предметы, слабый рост волос. Считают также, что недостаток цинка может быть причиной возникновения эпилепсии. Витамин А эффективен только в присутствии цинка.

В организме людей, подвергавшихся стрессам, цинка в 3–5 раз меньше нормы. Этим часто объясняют возникновение язвы желудочно-кишечного тракта на фоне невротического расстройства. Избыток цинка в пище тоже вреден – вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов (антагонизм цинка и железа). Цинк концентрируется в организме главным образом в мышцах, печени, поджелудочной железе, тестикулах. Роль цинка в жизнедеятельности организма обусловлена вхождением его в состав более 40 важных металлоферментов, катализирующих гидролиз пептидов, белков, некоторых эфиров и альдегидов.

Цинкосодержащий гормон инсулин регулирует углеводный обмен, влияет на содержание сахара в крови и является препаратом для лечения диабета. Дефицит цинка может быть

вызван нарушением деятельности щитовидной железы, болезнями печени, недостаток цинка в воде, пище, а также слишком большим количеством фитина в продуктах питания.

Цинк нетоксичен и не накапливается в тканях. Цинк необходим организму, однако лекарствами восполнить недостаток цинка трудно, его лучше получать из продуктов питания, только тогда он усваивается организмом.

Cd

Существует прямая связь между смертностью от сердечно-сосудистых заболеваний и содержанием кадмия в атмосфере. Этот вывод был сделан после тщательного обследования жителей 28 американских городов. В четырех из них – Чикаго, Нью-Йорке, Филадельфии и Индианополисе – содержание кадмия в воздухе оказалось значительно выше, чем в остальных городах; более высокой была здесь и доля смертных случаев в результате болезней сердца.

Попадая в организм извне, кадмий оказывает ингибирующее действие на ряд ферментов, вызывая торможение некоторых процессов.

Металлический кадмий очень токсичен и вызывает смерть при накоплении его организмом в количестве 50–60 мг (вообще ПДК Cd составляет 0,001 мг/дм³). Токсичны также оксид кадмия и его растворимые соли. Из-за близости ионных радиусов кадмий может замещать кальций. Ионы кадмия могут также взаимодействовать с сульфгидридными группами белков, ферментов и некоторых аминокислот. При этом образуются, как правило, нерастворимые соединения, что приводит к подавлению активности ферментов и свёртыванию белков. Ионы кадмия блокируют одновременно две SH-группы. Атомы серы в этих реакциях выступают в качестве доноров электронов, а ионы кадмия – акцепторов. Наиболее токсичны растворимые соединения кадмия, которые растворяются в липидах и легко проникают через клеточные мембраны.

Отравление кадмием обычно происходит, когда в пищу употребляют зерновые и овощи, выращенные на землях, расположенных вблизи нефтеперегонных заводов и металлургических предприятий. Симптомы: невыносимая боль в мышцах,

непроизвольные переломы костей, деформация скелета, нарушения функций лёгких, почек и других органов.

Канцерогенное действие никотина, находящегося в табачном дыме, как правило, связано с присутствием кадмия.

Превышение нормального содержания кадмия может нарушить солевой обмен Fe, Ca, Zn, Mg и Cu. Между кадмием и железом существует антагонизм, вследствие чего, например, в проржавевших трубах вместо железа находят кадмий, который является опасным врагом нашего организма.

Hg

С физиологической точки зрения ртуть и ее растворимые соединения токсичны. Помня о большой токсичности паров ртути, образующихся даже при комнатной температуре, необходимо соблюдать все меры предосторожности при работе с этим металлом.

Содержание ртути в организмах составляет около 6–10 %. В среднем в организм человека с пищей ежедневно поступает 0,02–0,05 мг этого элемента. Концентрация ртути в крови человека составляет в среднем 0,023 мкг/мл, в моче – 0,1–0,2 мкг/мл. В связи с загрязнением воды промышленными отходами в теле многих ракообразных и рыб концентрация ртути (главным образом в виде её органических соединений) может значительно превышать допустимый санитарно-гигиенический уровень. Ионы ртути и её соединения, связываясь с сульфгидрильными группами ферментов, могут инактивировать их. Попадая в организм, она влияет на поглощение и обмен микроэлементов – Cu, Zn, Cd, Se. В целом биологическая роль ртути в организме изучена недостаточно.

Отравления ртутью и её соединениями возможны на ртутных рудниках и заводах, при производстве некоторых измерительных приборов, ламп, фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов и др.

Основную опасность представляют пары металлической ртути, выделение которых с открытых поверхностей возрастает при повышении температуры воздуха. При вдыхании ртуть попадает в кровь. В организме она циркулирует в крови, соединя-

ясь с белками; частично откладывается в печени, в почках, селезёнке, ткани мозга и др.

Токсическое действие связано с блокированием сульфгидрильных групп тканевых белков, нарушением деятельности головного мозга (в первую очередь гипоталамуса). Из организма ртуть выводится через почки, кишечник, потовые железы и др.

Острые отравления ртутью и её парами встречаются редко. При хронических отравлениях наблюдаются эмоциональная неустойчивость, раздражительность, снижение работоспособности, нарушение сна, дрожание пальцев рук, снижение обоняния, головные боли. Характерный признак отравления – появление по краю дёсен каймы сине-чёрного цвета; поражение дёсен (разрыхлённость, кровоточивость) может привести к гингивиту и стоматиту. При отравлениях органическими соединениями ртути (диэтилмеркурфосфатом, диэтил-ртутью, этилмеркурхлоридом) преобладают признаки одновременного поражения центральной нервной (энцефало-полиневрит) и сердечно-сосудистой систем, желудка, печени, почек.

Лечение: внутривенное введение 20 %-ного раствора гипосульфита (12–15 вливаний на курс), унитиол, фармакологические и физиотерапевтические средства, нормализующие высшую нервную деятельность, курортолечение (Пятигорск, Мацеста и т. п.) и др.

Профилактика: замена ртути менее вредными веществами, правильные способы хранения, соблюдение мер безопасности при использовании (герметичность оборудования, рациональная отделка помещений, рабочих поверхностей, эффективная вентиляция), индивидуальная защита; предварительные и периодические медицинские осмотры.

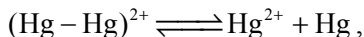
Важнейшие соединения

Соединения металлов (I)

Hg

Известно большое число соединений, в которых ртуть может быть в виде катиона ($\text{Hg} - \text{Hg}^{2+}$) или Hg^{2+} .

Соединения, содержащие катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$, называют диртутными, а содержащие катион Hg^{2+} – ртутными. Между обоими катионами и металлической ртутью существует равновесие:



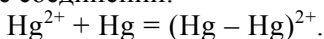
которое при обычной температуре и в водных растворах смещено влево, а при нагревании или под действием света и химических реактивов, образующих с катионом Hg^{2+} трудно растворимые и слабо диссоциированные соединения, смещено вправо.

Помимо диртутных и ртутных известно несколько металлоорганических соединений ртути.

Диртутные соединения содержат катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ или Hg^{2+} , в которых атомы ртути соединены между собой ковалентными связями.

Наличие катиона $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ было доказано различными физико-химическими методами во многих диртутных соединениях в твердом, газообразном и растворенном (в воде) состояниях.

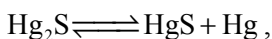
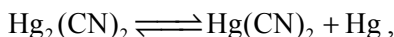
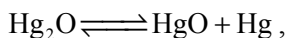
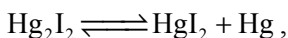
Диртутные соединения могут быть получены из металлической ртути или ее соединений:



В водном растворе катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ устойчив при $\text{pH} < 2,5$ и в присутствии металлической ртути.

Диртутные соединения имеют склонность к полимеризации и комплексообразованию, а также к образованию соединений, плохо растворимых в воде, и окрашенных соединений.

Примеры реакций, в которых диртутные соединения разлагаются под действием тепла, света или химических реактивов:



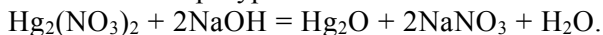
Оксиды Me (I)

Hg₂O (окись диртути)

Получение

Образуется (в загрязненном состоянии) при действии щелочей на диртутные соли.

Действие сухим воздухом (кислорода) на амальгаму калия при обычной температуре:



Hg₂O – представляет собой оливково-зеленый порошок с плотностью 9,8 г/см³. Соединение неустойчиво и легко разлагается под действием света или тепла на HgO и металлическую ртуть.

Соли Me (I) бескислородных кислот

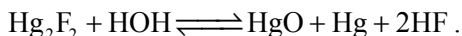
Галогениды Me(I)

(Hg₂F₂)_n (фторид диртути)

Получение:

1. Обработка ртуты фтором на холоду.
2. Действие 40 %-ного раствора HF на Hg₂CO₃.
3. Обработка Hg₂Cl₂ фторидом серебра.

Полимер фторида диртути представляет собой желтые тетрагональные мелкие кристаллы с плотностью 9,93 г/см³; они сублимируются при 383 °С и нормальном давлении, плавятся при 570 °С, растворяются в воде. Растворение фторида диртути в воде сопровождается гидролитическим разложением, которое ускоряется на свету:



Газообразный аммиак или аммиак в водном растворе взаимодействует с (Hg₂F₂)_n по уравнению:



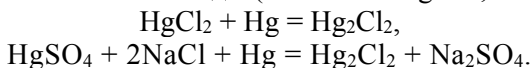
(Hg₂Cl₂)_n (хлорид диртути) встречается в природе в виде минерала каломели.

Получение:

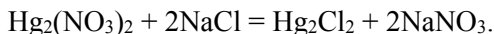
1. Действие хлора на избыток ртути:



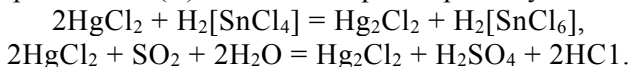
2. Растирание смеси из 3 частей ртути и 4 частей HgCl_2 с небольшим количеством воды (или смеси HgSO_4 , NaCl , Hg):



3. Обработка раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ разбавленной HCl или хлоридом щелочного металла:



4. Восстановление хлорида ртути солянокислым раствором хлорида олова (II) или водным раствором двуокиси серы:



Из растертой смеси $\text{HgSO}_4 + \text{Hg} + 2\text{NaCl}$ (или $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$) каломель $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ выделяют сублимацией при 500°C . Полимер хлорида диртути, полученный в растворе, промывают дистиллированной водой, фильтруют с помощью водоструйного насоса и сушат при 105°C в темноте.

Соединение $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ – белые игольчатые микрокристаллы, которые быстро желтеют при нагревании или становятся серыми, разлагаясь на Hg и HgCl_2 . Плотность кристаллов $7,15 \text{ г/см}^3$, твердость 1–2 по шкале Мооса, они сублимируются при 383°C и 760 мм рт. ст., плавятся при 543°C (температура определена экстраполированием), плохо растворяются в воде.

Определением молекулярного веса методами радиокристаллографии, магнетохимии и криоскопии было доказано, что формула каломели соответствует Hg_2Cl_2 . По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что тетрагональная решетка каломели состоит из рядов линейных молекул $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$.

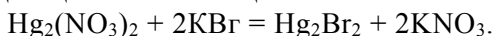
Применение.

Каломель Hg_2Cl_2 , в молекуле которой, по сравнению с молекулой сулемы, есть один «лишний» атом ртути, – общеизвестное слабительное средство.

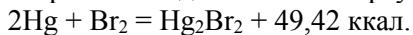
Hg_2Br_2 (бромид диртути)

Получение:

1. Обработка разбавленных растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ растворами бромидов щелочных или щелочноземельных металлов:



2. Действие бромной воды на избыток ртути (на холоду).



3. Действие брома на слабоазотнокислый раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

4. Нагревание HgBr_2 со стехиометрически необходимым количеством ртути.

Hg_2Br_2 – бесцветные тетрагональные кристаллы (плотность $7,71 \text{ г/см}^3$), которые желтеют при нагревании. Бромид диртути плохо растворим в воде, спирте, эфире, ацетоне, метил- и этилацетате; растворяется при нагревании в концентрированных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием солей ртути.

Реакция между аммиаком и Hg_2Br_2 идет по уравнению:

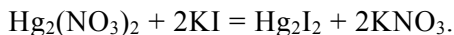


Известен двойной бромид $\text{Hg}_2\text{Br}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$.

Hg_2I_2 (йодид диртути)

Получение:

1. Взаимодействие растворов йодида щелочного металла и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



2. Действие ртутью на HgI_2 или йодид, смоченный спиртом.

3. Смешивание $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ с йодом в присутствии небольшого количества воды.

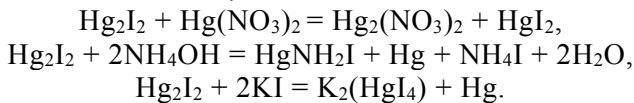
4. Действие амальгамы свинца на йод, растворенный в органическом растворителе.

5. Обработка металлической ртути метилиодидом или этилиодидом.

Йодид диртути выделяется в виде диамагнитных сильно двупреломляющих тетрагональных кристаллов, окрашенных в цвет от желтого до зеленого; плотность их $7,75 \text{ г/см}^3$. Под действием ультрафиолетовых лучей кристаллы флуоресцируют оранжевым цветом, они плохо растворимы в воде, спирте, эфире, хлороформе и сероуглероде, растворяются при нагревании в концентрированных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием солей ртути, разлагаются при нагревании или под действием света по уравнению:



Соединение Hg_2I_2 взаимодействует с нитратом ртути, аммиаком и йодидом калия, взятыми в избытке:



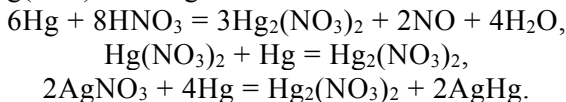
Сульфиды Me(I)

Нитраты Me(I)

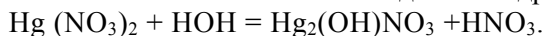
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (нитрат диртути)

Получение:

1. Действие HNO_3 (плотность 1,39) на избыток ртути при комнатной температуре или действием металлической ртути на раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 :

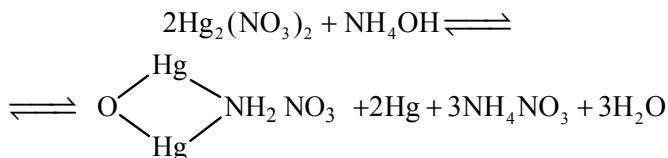


$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует диамагнитные бесцветные орторомбические кристаллы с плотностью 4,785 г/см³, которые плавятся при 70 °С с разложением, растворимы в холодной воде, жидком NH_3 и сероуглероде. Нитрат диртути растворяется в воде с образованием основных солей вследствие гидролиза:



Чтобы избежать образования основных солей, нитрат диртути растворяют в воде, подкисленной HNO_3 .

При действии аммиака на нитрат диртути получается нитрат окиси амидодиртути $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{NO}_3$:



Нитрит натрия взаимодействует с нитратом диртути:



Известны двойные нитраты $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) и основные соли $3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$ или $3\text{H}_2\text{O}, \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Основные нитраты ртути применяются для приготовления косметических препаратов.

Важнейшие соединения металлов (II)

Zn

Известно много устойчивых соединений электроположительного двухвалентного цинка. Наряду с простыми соединениями цинка (II) выделены многочисленные координационные соединения, в которых цинк входит в состав катиона или аниона.

В соединениях цинк может присутствовать в виде катионов Zn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и в виде анионов $[\text{ZnF}_3]^-$, $[\text{ZnF}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnBr}_3]^-$, $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$, $[\text{ZnI}_3]^-$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Из простых соединений цинка легко растворяются в воде хлорид, бромид, йодид, сульфат, нитрат и ацетат; плохо растворяются фторид, сульфид, карбонат, ортофосфат и основные соли. Большинство соединений цинка бесцветно.

Водные растворы растворимых солей цинка имеют кислую реакцию. Наряду с неорганическими известны хелатные и металлоорганические соединения цинка.

Hg (II)

Известно большое число соединений двухвалентной ртути Hg^{2+} , называемых ртутными соединениями, в отличие от соединений одновалентной ртути – диртутных. Ртутные соединения получают окислением ртути, разложением соединений диртути или обработкой галогенами диртутных соединений.

У ртутных соединений ярко выражена способность к комплексообразованию и гидролизу. Хлорид и цианид ртути из-за склонности к образованию аутокомплексов очень слабо ионизированы в воде, хотя и растворяются в ней. Легкость гидролиза обуславливает большое число основных соединений ртути; они плохо растворимы в воде, окрашены в различные цвета – от желтого до коричневого.

Известны координационные соединения ртути, относящиеся к классам ацидосолей, амминов и хелатных соединений. Координационное число ртути может быть равно 2, 3, 4 и 6.

При действии восстановителей на соединения ртути образуются соединения диртути, а затем элементарная ртуть.

Оксиды Me (II)

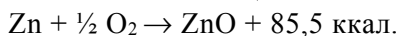
ZnO в природе встречается в виде минерала цинкита.

HgO (окись ртути) встречается в природе в виде довольно-редкого минерала монтроидита.

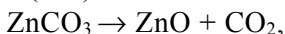
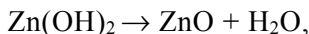
Получение.

ZnO

1. Сжигание металлического цинка на воздухе:



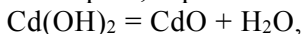
2. Прокаливание гидроксида, карбоната, нитрата или оксалата цинка:



CdO

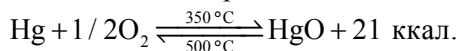
1. При нагревании на воздухе кадмий загорается, образуя оксид кадмия CdO.

2. Прокаливание нитрата, карбоната и гидроксида кадмия:



HgO

1. Окисление ртути при 350 °С на воздухе (или в кислороде) в присутствии катализаторов – платины или окиси NiO:



2. Термическое разложение Hg(NO₃)₂:

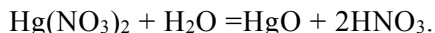


3. Электролиз 6 %-ного раствора NaOH (с ртутным анодом и железным катодом).

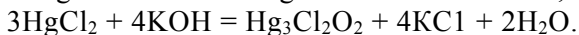
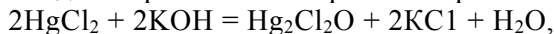
4. Обработка щелочами растворов солей ртути:



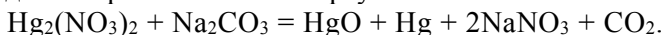
5. Гидролиз нитрата ртути большим избытком горячей воды:



При обработке растворов солей ртути небольшими количествами щелочей образуются основные соли ртути, малорастворимые в воде и окрашенные в коричнево-красный цвет:



Кипячение растворов солей дигртути с карбонатом натрия приводит к образованию окиси ртути:



Физические свойства.

ZnO – кристаллы со структурой типа вюртцита белого цвета на холоду или при обычной температуре и желтые при 250 °С, их плотность равна 5,7 г/см³, твердость 4–5 по шкале Мооса, плавятся при 2000 °С, диамагнитны. ZnO плохо растворим в воде.

CdO, в отличие от ZnO, чаще всего окрашен в коричневый цвет. Окраска изменяется от жёлтой до почти чёрной в зависимости от дефектности кристалла, определяющейся условиями термической обработки.

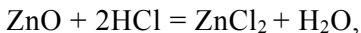
При переходе от Zn к Cd ионный характер связи Э-О усиливается. Оксид кадмия очень летуч и его аэрозоль очень токсичен. Он тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 1426$ °С), плохо растворим в воде.

HgO – диамагнитные желтые (при диаметре частиц 2 мк) или красные (при диаметре частиц 10–20 мк) орторомбические кристаллы с плотностью 11,08 г/см³, плохо растворимые в воде.

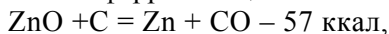
Химические свойства.

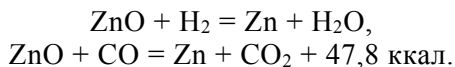
ZnO

Растворяется в кислотах и щелочах, следовательно, проявляет амфотерные свойства (реакции идут с образованием солей). Оксид цинка обладает полупроводниковыми, люминесцентными и фотохимическими свойствами.

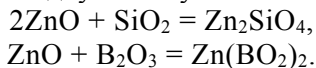


При нагревании ZnO восстанавливается до металлического цинка углеродом, оксидом углерода (II), водородом, карбидом кальция, метаном и ферросилицием:



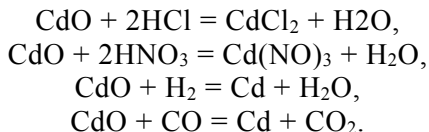


Оксид цинка растворяется при нагревании в SiO_2 или B_2O_3 , образуя стекловидную массу:



Нагревание ZnO с некоторыми оксидами металлов приводит к образованию различных цинкатов, например, зелени Ринманна CoZnO_2 .

CdO имеет основной характер, превращается в CdCl_2 под действием хлора при сильном нагревании, образует CdS при нагревании с серой до 300°C , восстанавливается до металлического кадмия углеродом, магнием, водородом и окисью углерода при нагревании:



При нагревании оксид CdO взаимодействует с оксидами ЩЭ и ЩЗЭ с образованием кадматов (например, K_2CdO_2 , BaCdO_2), представляющих собой смешанные оксиды.

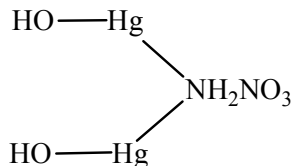
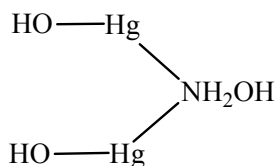
HgO имеет основной характер (растворяется в галогеноводородах и в азотной кислоте и образует основные соли со многими солями ртути), обладает окислительными свойствами, разлагается на элементы при нагревании до 500°C .

Водород восстанавливает желтую окись ртути при $50\text{--}127^\circ\text{C}$ и красную окись ртути при $90\text{--}220^\circ\text{C}$:

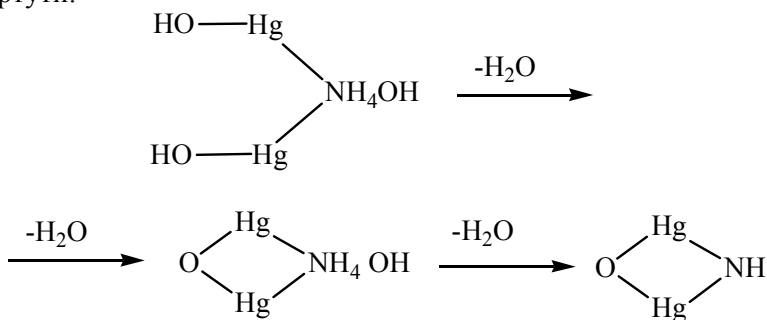


Восстановление HgO водородом катализируется CuO или Al_2O_3 .

При перемешивании HgO с NH_4OH образуется желтый мелкокристаллический порошок, называемый основанием Миллона. Соединение плохо растворимо в воде. Нейтрализуя это основание с помощью HI или HNO_3 , получают следующие соли:



Если основание Миллона дегидратируют в атмосфере аммиака твердым KOH или нагревают до 125 °С, образуются гидроокись оксиамидортути (ангидрооснование) и имид оксидртути:



Применение.

ZnO (цинковые белила) служит для приготовления масляных красок, для получения некоторых препаратов, используемых в медицине и косметике, в резиновой и керамической промышленности, а также в качестве катализатора при синтезе метанола.

CdO

Применяют для нанесения покрытий кадмия на сталь, а также в качестве катализатора.

HgO

Используется в медицине, в сельском хозяйстве в качестве фунгицида, как катализатор.

Гидроксиды Me (II)

Получение.

Zn(OH)₂ образуется в виде белого объемистого осадка, если растворы солей цинка обработать щелочами.

Cd(OH)₂

1. Обработка растворов солей кадмия избытком щёлочи (NaOH или KOH) при pH > 7,8.

2. Электролиз раствора хлорида кадмия (анод кадмиевый, катод платиновый). Образуется в виде студнеобразного белого осадка.

Hg(OH)₂

Осаждается при обработке растворов солей ртути щелочами (pH = 5).

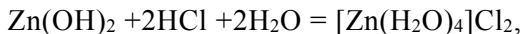
Физические свойства.

Zn(OH)₂

В кристаллическом состоянии существует в виде пяти модификаций, из которых при комнатной температуре только пятая устойчива в воде. Первая модификация имеет гексагональную структуру, вторая – ромбоэдрическую или гексагональную, третья – призматическую, четвертая – ромбоэдрическую, пятая – бипирамидальную структуру. Zn(OH)₂ малорастворим в воде (рПР-11).

Химические свойства.

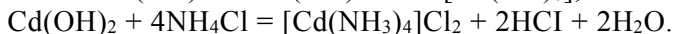
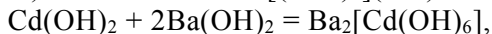
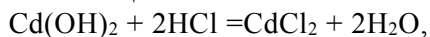
Zn(OH)₂ – амфотерный, растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей:



При взаимодействии с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы, а при взаимодействии со щелочами – гидроксоцинкаты. Растворение Zn(OH)₂ в избытке аммиака дает гидроксид гексамминцинка [Zn(NH₃)₆](OH)₂.

Cd(OH)₂ – амфотерное вещество; кислотные свойства у неё выражены значительно слабее, чем у Zn(OH)₂; Cd(OH)₂ плохо растворима в воде по сравнению с Zn(OH)₂ (из-за роста радиуса иона +2, а следовательно, меньшего поляризующего действия катиона на гидратирующую его воду); при обычной

температуре растворяется в кислотах, аммиаке и солях аммония, а при нагревании – в концентрированных растворах гидроксидов щелочных или щёлочноземельных металлов:



Hg(OH)₂

Соединение обладает амфотерным характером, неустойчиво и легко превращается в HgO.

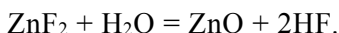
Соли Me (II) бескислородных кислот

Галогениды Me(II)

ZnF₂

Получение: нагреванием $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 700–800 °С в токе фтористого водорода или действием газообразного фтора на металлический цинк.

Ковалентное соединение ZnF_2 имеет вид бесцветных кристаллов с решеткой типа рутила, фторид цинка плохо растворим в воде и спирте:

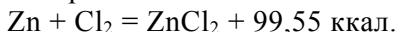


При действии плавиковой кислоты на оксид и гидроксид цинка в присутствии воды или при обработке растворов солей цинка концентрированным раствором KF в платиновой посуде получают бесцветные кристаллы $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; соединение плохо растворимо в воде.

ZnCl₂

Получение:

1. Нагревание гранулированного металлического цинка при 420 °С в токе хлора:



2. Действие газообразного хлора на нагретые ZnO и ZnS.

3. Нагревание ZnO со смесью Cl_2 и S_2Cl_2 .

4. Нагревание кристаллогидратов в токе газообразного HCl.

Хлорид цинка очищают сублимацией в токе хлора.

Ковалентное соединение ZnCl_2 представляет собой расплавляющиеся на воздухе белые кристаллы. Хлорид цинка легко растворяется в воде, эфире и спирте; благодаря гидролизу его водный раствор имеет кислую реакцию. Кристаллогидраты хлорида цинка осаждают концентрированием растворов металлического цинка, окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разбавленной соляной кислоте.

Применение

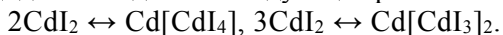
Используют в медицине, им пропитывают древесину для предотвращения гниения, применяют для очистки металлов перед пайкой.

ZnBr_2 , ZnI_2 получают непосредственным взаимодействием простых веществ при нагревании. Они легко растворяются в воде, спирте и эфире.

Галогениды кадмия

Кадмий образует со всеми галогенами бинарные соединения, представляющие собой кристаллические вещества. В отличие от соседей по группе (Zn и Hg), температура плавления максимальна у производных кадмия, что говорит о наиболее ионном характере связи Cd-X. Объясняется это меньшим поляризующим действием Cd^{2+} по сравнению с Zn^{2+} и Hg^{2+} . Все галогениды кадмия бесцветны. Хлорид кадмия обладает слоистой ионной структурой, фторид – кубической, а йодид и бромид – пластинчатой.

Для галогенидов кадмия характерно автокомплексобразование – перераспределение центральных ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения, в результате чего эти ионы выполняют катионную и анионную функции, например, для йодида наблюдаются следующие равновесия:

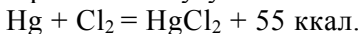


Автокомплексобразование частично происходит даже в очень разбавленных растворах, что приводит к понижению концентрации свободных ионов кадмия ($2+$) и йода ($1-$), образующихся в результате диссоциации йодида.

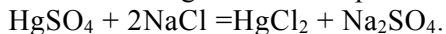
HgCl₂ (хлорид ртути, сулема)

Получение:

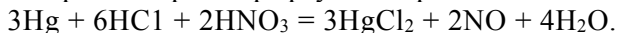
1. Прямое взаимодействие элементов при нагревании в цилиндрах из эмалированного чугуна:



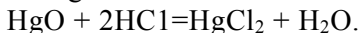
2. Нагревание смеси HgSO₄ с NaCl при 300 °C:



3. Упаривание раствора ртути в царской водке:

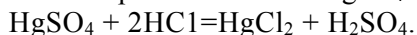


4. Растворение HgO в эквивалентном количестве HCl:

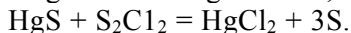
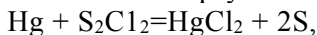


5. Обработка HgO хлором при нагревании.

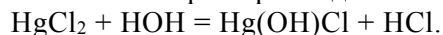
6. Действие газообразного HCl на HgSO₄ при 120 °C:



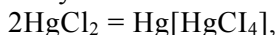
7. Обработка металлической ртути или HgS:



Сулема образует бесцветные мелкие кристаллы, соединение является диэлектриком, легко очищается сублимацией, очень устойчиво на воздухе, токсично, растворяется в воде, спиртах, эфире, ацетоне, бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе, пиридине и сероуглероде. Водные растворы хлорида ртути имеют слабокислый характер вследствие гидролиза:

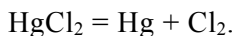


Для объяснения некоторых аномальных свойств растворов хлорида ртути (например, понижение точки замерзания и др.) было высказано предположение, что в растворах молекулы хлорида ртути ассоциированы (HgCl₂)_n и, следовательно, склонны к образованию аутокомплексов:



Хлорид ртути в воде находится в очень слабо ионизированном состоянии.

При сильном нагревании хлорид ртути разлагается на элементы:



Обработка водных растворов хлорида ртути Hg_2Cl_2 , Hg_2Se или PH_3 вызывает осаждение ряда соединений: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (белое), HgS (черное), $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgSe}$ (белое), HgSe (черное), $\text{P}_2(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_3$ (желтое)

Щелочи взаимодействуют с хлоридом ртути:

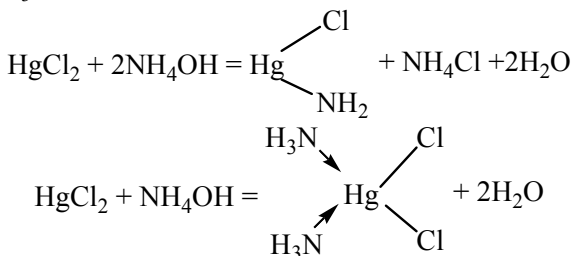


На холоду реакция хлорида ртути с NaHSO_3 идет по уравнению:

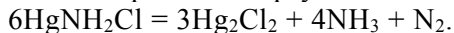


При действии хлоридов щелочных металлов на HgCl_2 образуются хлоромеркураты типов $\text{Me}(\text{HgCl}_3)$ и $\text{Me}_2[\text{HgCl}_4]$, например, $\text{K}[\text{HgCl}_3]$, $\text{K}[\text{HgCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{HgCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{HgCl}_3]$, NH_4HgCl_3 .

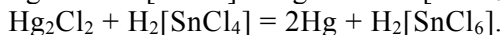
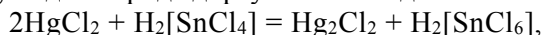
При действии аммиака на HgCl_2 можно получить либо неплавкий белый осадок HgNH_2Cl , либо плавкий белый осадок $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$:



Соединение $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ получают в избытке NH_4Cl . Сильное нагревание хлорида амидортути вызывает разложение:



Солянокислый раствор дихлорида олова восстанавливает хлорид ртути до хлорида диртути и затем до элементарной ртути:



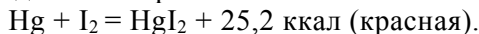
Металлы, более активные, чем ртуть, восстанавливают хлорид ртути до хлорида диртути и затем до металлической ртути.

Применение: сильный яд, но она крайне необходима в гальванопластике, в производстве оловянных и цинковых сплавов тонкой структуры, в процессах гравирования и литографии, даже в фотографии.

HgI₂ (йодид ртути)

Получение:

1. Растирание ртути с йодом в присутствии небольшого количества воды или спирта:



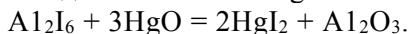
2. Действие йода на HgO или Hg(NO₃)₂ в воде.

3. Взаимодействие KI и HgCl₂, взятых в эквивалентных количествах в виде 0,02 М растворов:

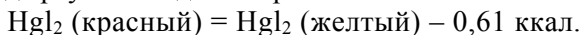


4. Действие CH₃I или C₂H₅I на соли ртути.

5. Нагревание до 230 °С смеси HgO и Al₂I₆:



Ковалентное соединение HgI₂ – блестящие красные кристаллы с тетрагональной решеткой и плотностью 6,276 г/см³, устойчивые при температурах ниже 127 °С, или желтые орторомбические кристаллы с плотностью 6,225 г/см³, устойчивые в интервале от 127 °С до температуры плавления. Обе модификации йодида ртути находятся в равновесии:



Йодид ртути диамагнитен, $t_{\text{пл}} = 259$ °С, $t_{\text{кип}} = 354$ °С, разлагается при высокой температуре на элементы, плохо растворим в воде, растворяется в растворах йодидов щелочных металлов, спирте, эфире, ацетоне, бензоле, диоксане, пиридине, хлороформе, бромформе, четыреххлористом углероде и этилендиамина. Если HgI₂ растворяют в избытке KI, то получают почти бесцветный раствор, из которого при хранении в эксикаторе над концентрированной H₂SO₄ выпадают светло-желтые кристаллы K₂[HgI₄].

Щелочной раствор соединения K₂[HgI₄] называется реактивом Несслера; он служит для качественного определения аммиака или солей аммония. Йодид оксиамидодиртути, Hg₂ONH₂I, образуется в виде коричневого осадка.

Известно большое число йодомеркуратов, соответствующих следующим формулам: Me^I[HgI₃] (где Me^I = K⁺, C₆H₅NH⁺), Me^I[HgI₃H₂O] (где Me^I = K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺), Me^I[HgI₂·nH₂O] (где Me²⁺ = Mg²⁺ или [Ni(NH₃)₆]²⁺), Me³[HgI₃]₃·nH₂O (Me^{III}=Al³).

Соединение $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ плохо растворимо в воде и существует в виде двух модификаций: $\alpha\text{-Ag}_2[\text{HgI}_4]$ (золотисто-желтые тетрагональные кристаллы с плотностью $6,02 \text{ г/см}^3$, устойчивые ниже $50,7^\circ\text{C}$) и $\beta\text{-Ag}_2[\text{HgI}_4]$ (красные кубические кристаллы, устойчивые в интервале от $50,7^\circ\text{C}$ до температуры разложения 158°C).

Соединения с другими неметаллами

Сульфиды, селениды Me(II)

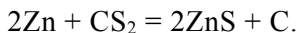
ZnS (вюртцит)

Получение (в лаборатории):

1. Нагревание смеси порошкообразного цинка, ZnO или ZnCO_3 с серой:

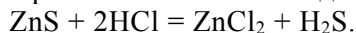


2. Пропускание смеси азота с CS_2 над нагретым докрасна цинком:



3. Действие H_2S на пары хлорида цинка.

ZnS – белое аморфное вещество, которое при 120°C в токе сероводорода превращается в вюртцит, прокаливанием при $430\text{--}550^\circ\text{C}$ на воздухе превращается в ZnO и ZnSO_4 , при 600°C сульфид с сульфатом цинка дают ZnO и SO_2 . Сульфид цинка плохо растворим в воде, щелочах, уксусной кислоте и хорошо растворяется в минеральных кислотах с выделением H_2S :



Под давлением 150 атм и при температуре 1850°C вюртцит плавится, а при атмосферном давлении и температуре 1180°C он сублимируется. Известен оксисульфид $\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$.

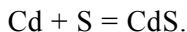
Применение: используется при изготовлении экранов, чувствительных к действию рентгеновских лучей и радиоактивного излучения.

CdS является одним из важнейших соединений кадмия.

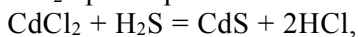
Встречается в природе в виде редкого минерала гринорита.

Получение:

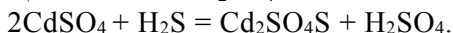
1. В виде жёлтых кристаллов нагреванием металлического кадмия с порошком серы:



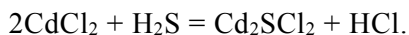
2. Пропускание сероводорода над металлическим кадмием или над CdO , CdCl_2 при нагревании:



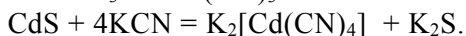
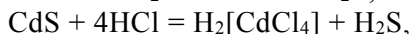
Обработка сероводородом растворов солей кадмия при $\text{pH} \sim 0,4$ вызывает осаждение аморфного сульфида кадмия интенсивно-жёлтого цвета. Если через 0,6 н. раствора сульфата кадмия пропускать сероводород, образуется оранжево-жёлтый осадок, состоящий из CdS и $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$:



Если сероводород пропускают через 0,6 н. раствор хлорида кадмия, образуется оранжево-жёлтый осадок CdS и Cd_2SCL_2 :



CdS плавится при 1750°C в атмосфере водорода, превращается в сульфат кадмия под действием влажного воздуха или света и в CdO при прокаливании на воздухе; восстанавливается до металлического кадмия парами воды при высокой температуре, плохо растворим в аммиаке и в растворах солей аммония, растворяется при нагревании в концентрированной HCl и в разбавленных HNO_3 и H_2SO_4 , а также в растворах цианидов щелочных металлов:



Применение.

CdS – важный минеральный краситель. Раньше его называли кадмиевой желтью.

Весьма важным представляется потенциальное использование CdS как фотопроводника, в фотолизе воды.

HgS (сульфид ртути) встречается в природе в виде минерала киновари (красные тригональные кристаллы) или метакиновари (чёрные кубические кристаллы).

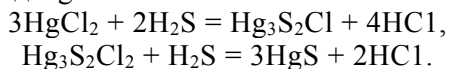
Получение (красного сульфида ртути):

1. Сублимация смеси ртути с серой при 600 °С в токе азота.
2. Обработка ртути водными растворами сульфидов или полисульфидов щелочных металлов при 50–60 °С.
3. Выделяется при хранении черного сульфида ртути HgS в теплых концентрированных растворах полисульфидов щелочных металлов.

4. Действие раствора тиосульфата натрия на хлорид ртути.

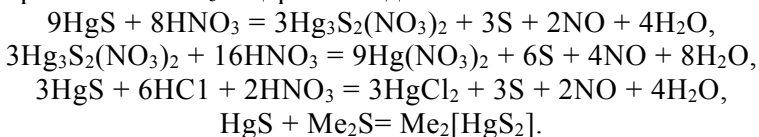
Черный аморфный сульфид ртути HgS выпадает в осадок при барботировании сероводорода через водные растворы солей ртути, в результате действия раствора сульфида щелочного металла на соль ртути, при взаимодействии разбавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором $\text{HgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ при растирании смеси ртути с серным цветом.

Под действием H_2S из раствора HgCl_2 выделяется белый осадок хлоросоли ртути $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ или $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, который затем становится желтым, коричневым и, наконец, превращается в черный сульфид HgS:

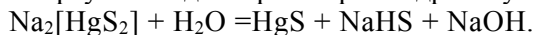


Красная модификация HgS – тригональные кристаллы с плотностью 8,1 г/см³ и твердостью 2–2,5 по шкале Мооса; эта модификация очень устойчива.

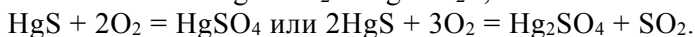
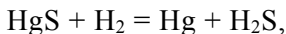
Черная модификация HgS обладает кристаллической структурой, аналогичной цинковой обманке. При нагревании до 344 °С черная модификация превращается в красную, она плохо растворяется в воде, разбавленных кислотах, сульфиде аммония и щелочах при обычной температуре, лучше – в сульфидах щелочных металлов, при нагревании же растворяется в концентрированной HNO_3 и царской водке:



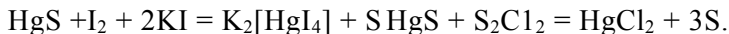
Тиосоли ртути в водных растворах гидролизуются:



При нагревании сульфид ртути вступает в реакции с водородом и кислородом:



Он также взаимодействует с водным раствором йода в KI и с S_2Cl_2 :

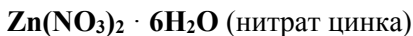


В присутствии воды некоторые металлы, например Zn, Cu при обычной температуре или Sn, Pb, Ag, Bi, Fe при нагревании, вытесняют ртуть из сульфида ртути и соединяются с серой.

Известны многочисленные двойные сульфиды, например $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{HgS} \cdot (5 \text{ или } 7) \text{H}_2\text{O}$ – серебристые иглы, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{HgS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – золотисто-желтые пластинки, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{HgS} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – черные или красные кристаллы, $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{HgS}$ – зеленые пластинки, а также $\text{HgS} \cdot \text{MoS}_2$, $\text{HgS} \cdot \text{WS}_2$, $\text{HgS} \cdot \text{MoS}_3$, $\text{HgS} \cdot \text{WS}_3$, $3\text{HgS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_5$ и др.

Соли Me (II) кислородсодержащих кислот

Нитраты Me(II)



Получение

В виде бесцветных кристаллов выделяется упариванием при обычной температуре раствора окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разбавленной HNO_3 . Они полностью дегидратируются, легко растворяются в воде и спирте. Безводный нитрат цинка получают действием жидкой тетраокиси азота N_2O_4 на металлический цинк.



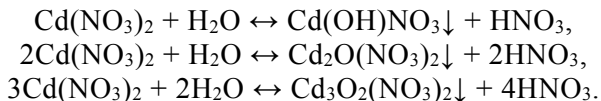
Получение

Выпадает при концентрировании раствора металлического кадмия, окиси, гидроокиси или карбоната в разбавленной HNO_3 в виде гидрата $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 59,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 132^\circ\text{C}$). Синтез безводного нитрата проводят взаимодействием кадмия с жидким оксидом азота (IV):



$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – бесцветное хорошо растворимое в воде, спирте и жидком аммиаке соединение ($t_{\text{пл}} = 353^\circ\text{C}$).

Нитрат кадмия очень сильно гидролизуется: при внесении твёрдого $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воду мгновенно изменяется цвет индикатора (кислая среда) и появляется осадок основных и оксосолей:



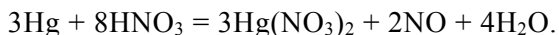
При нагревании $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ступенчато теряет воду и превращается в безводную соль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, которая разлагается при высокой температуре:



$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (нитрат ртути)

Получение

Образуется при растворении ртути или HgO в 26 %-ной HNO_3 при 30°C :



Из водного раствора нитрата ртути при различных температурах и в присутствии определенных дегидратантов можно выделить кристаллогидраты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1/2, 1, 2$ и 8).

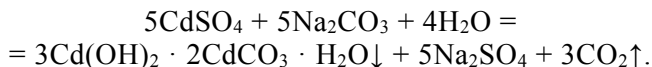
Соединение $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ – прозрачные бесцветные кристаллы с плотностью $4,3 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 145°C .

Соединение $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – диамагнитные бесцветные ромбические кристаллы с температурой плавления 16°C .

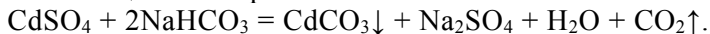
Применение: из нитрата ртути получают большинство соединений ртути.

Карбонаты Me(II)

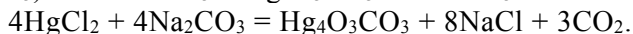
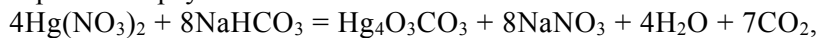
CdCO_3 – бесцветен, плохо растворим в воде, отщепляет углекислый газ при нагревании до 300°C . При действии на растворы солей кадмия карбонатов ЩЭ вследствие гидролиза вместо средних солей осаждаются основные карбонаты:



Для получения среднего карбоната необходимо использовать менее щелочной реагент:



Основные карбонаты ртути. При обработке раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ кислыми карбонатами щелочных металлов или раствором хлорида ртути с большим избытком карбоната щелочного металла образуется коричнево-красный осадок основных карбонатов ртути:



Известен также основной карбонат $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ или $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CO}_3$.

Сульфаты Me(II)

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сульфат цинка)

Получение: путем концентрирования (при 38,12 °С) растворов металлического цинка, окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разбавленной H_2SO_4 .

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – бесцветные кристаллы. Сульфат цинка легко растворяется в воде, плохо растворим в спирте, полностью дегидратируется при 280 °С. Известны также кристаллогидраты $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$), безводная соль ZnSO_4 и двойные сульфаты типа $\text{MeSO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). Безводная соль может быть получена сульфатирующим прокаливанием цинковой обманки.

Применение: служит для получения большинства соединений цинка, из него готовят электролиты для цинкования; используется для пропитки древесины, предотвращающей гниение, для приготовления фармацевтических препаратов.

Комплексные соединения

Zn

В результате хорошего поляризующего эффекта цинк – прекрасный комплексообразователь. В комплексных соедине-

ниях проявляет координационные числа 4 и 6. Он образует устойчивые катионные аква-, аминок комплексы. Но наиболее прочны комплексы с акцепторными лигандами CN^- . Вследствие усиления способности к р-дативному взаимодействию увеличивается устойчивость комплексов с лигандами, способными быть акцепторами электронных пар.

Хелатные соединения

Дитизонат цинка пурпурно-красного цвета образуется при действии раствора дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе на соединения цинка в нейтральной или слабокислой среде.

При действии рубеоноводородной кислоты на растворы солей цинка, забуферованные ацетатом натрия, образуется желтовато-белый осадок рубеоаната цинка.

При обработке растворов солей цинка антраниловой кислотой образуется белый осадок антранилата цинка.

Ацетилацетонатцинк, $[Zn(C_5O_2H_7)_2]$, представляет собой бесцветное вещество с температурой плавления $138^\circ C$; оно легко растворяется в воде и в бензоле.

Cd

Ион кадмия ($2+$) проявляет ярко выраженную тенденцию к образованию комплексных соединений с преимущественно ковалентными связями, поэтому его координационные соединения устойчивы.

Ион кадмия ($2+$) имеет заполненную электронную d-оболочку, поэтому у образуемых металлом комплексов отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем. Для кадмия наиболее характерны координационные числа 6, 4.

Анионные комплексы

Большая часть комплексов кадмия относится к числу анионных. Это, например, галогенидные комплексы состава $(ЩЭ)[CdX_3]$ и $(ЩЭ)_2[CdX_4]$ для всех галогенидов, $(ЩЭ)_4[CdX_6]$, где $X = Cl - I$, $ЩЭ$ – щелочные металлы.

Анионы $[CdCl_4]^{2+}$ в твёрдых соединениях $(ЩЭ)_2[CdCl_4]$ представляют собой слои октаэдров с общими вершинами, $[CdCl_3]^+$ в $Na[CdCl_3]$ – колонки октаэдров с общими гранями, $[CdI_3]^-$ в $Rb[CdI_3]$ – цепи тетраэдров. Таким образом, при одина-

ковом стехиометрическом составе комплексов их кристаллическая структура может быть различна, и, наоборот, при разной стехиометрии комплексов их структурные фрагменты могут быть одинаковыми. Заметную роль здесь играют размеры внешнесферного катиона.

Катионные комплексы

Кадмий образует катионные комплексы с аммиаком различного состава. Это $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и менее устойчивый $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Именно благодаря аммиачным комплексам гидроксиды кадмия растворяются в водном растворе аммиака.

Кадмий, также как Zn и Hg, не образует карбониллов. Видимо, π -акцепторование, вносящее основной вклад в энергию связи металл–оксид углерода (II), при заполненной электронной d^{10} -оболочке невозможно.

Другие соединения

Hg

Амальгамы

Ртуть способна растворять другие металлы, образуя твердые или жидкие растворы – амальгамы. Некоторые из них, например амальгамы серебра и кадмия, химически инертны и тверды при температуре человеческого тела, но легко размягчаются при нагревании. Из них делают зубные пломбы.

Амальгаму таллия, затвердевающую только при $-60\text{ }^\circ\text{C}$, применяют в специальных конструкциях низкотемпературных термометров.

Старинные зеркала были покрыты не тонким слоем серебра, как это делается сейчас, а амальгамой, в состав которой входило 70 % олова и 30 % ртути. В прошлом амальгамация была важнейшим технологическим процессом при извлечении золота из руд. В XX столетии она не выдержала конкуренции и уступила более совершенному процессу – цианированию. Однако старый процесс находит применение и сейчас, главным образом при извлечении золота, тонко вкрапленного в руду.

Некоторые металлы, в частности железо, кобальт, никель, практически не поддаются амальгамации. Это позволяет транс-

портировать жидкий металл в емкостях из простой стали. (Особо чистую ртуть перевозят в таре из стекла, керамики или пластмассы.) Кроме железа и его аналогов, не амальгируются тантал, кремний, рений, вольфрам, ванадий, бериллий, титан, марганец и молибден, т. е. почти все металлы, применяемые для легирования стали. Поэтому на легированную сталь ртуть не влияет.

Натрий, например, амальгируется очень легко. Амальга натрия легко разлагается водой. Эти два обстоятельства сыграли и продолжают играть очень важную роль в хлорной промышленности.

12. Общая характеристика металлов третьей группы побочной подгруппы (d-элементы)

Строение атома

К III группе относятся бор, алюминий, галлий, индий, таллий (главная подгруппа), а также скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды (побочная подгруппа).

На внешнем электронном уровне элементов главной подгруппы имеется по три электрона (s^2p^1). Они легко отдают эти электроны или образуют три неспаренных электрона за счет перехода одного электрона на p-уровень. Для бора и алюминия характерны соединения только со степенью окисления +3.

У элементов подгруппы галлия (галлий, индий, таллий) на внешнем электронном уровне также находится по три электрона, образуя конфигурацию s^2p^1 , но они расположены после 18-электронного слоя. Поэтому в отличие от алюминия галлий обладает явно неметаллическими свойствами. Эти свойства в ряду Ga, In, Tl ослабевают, а металлические свойства усиливаются.

У элементов подгруппы скандия на внешнем электронном уровне также находится по три электрона. Однако эти элементы относятся к переходным d-элементам, электронная конфигурация их валентного слоя $(n-1)d^1ns^2$. Эти электроны все три элемента довольно легко отдают.

Все элементы III группы обладают очень сильным сродством к кислороду и образование их оксидов сопровождается выделением большого количества теплоты.

Получение

Содержание скандия, иттрия и лантана составляет 10^{-4} – 10^{-3} %. Это рассеянные элементы, встречающиеся в виде примесей примерно в 250 минералах. Источник их получения – минерал монацит, который является смесью фосфатов этих элементов.

Содержатся в оксидных минералах. Скандий – рассеянный, но не редкий элемент. Единственный богатый скандием и редкий минерал тортвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Иттрий и лантан всегда сопутствуют лантанидам, причем иттрий ассоциируется с более тяжелыми лантанидами «иттриевой группы», а лантан – с более легкими лантанидами «цериевой группы» в минералах монаците и бастнезите. Такой характер распространения связан с величинами ионных радиусов иттрия и лантана.

Осуществляется электролиз расплавов хлоридов или Са-термия трифторидов.

Особую проблему составляет разделение металлов и лантаноидов, и здесь используют ионообменные методы, которые наряду с селективным комплексообразованием и экстракцией в настоящее время полностью вытеснили более старые методы разделения.

Извлечение скандия, иттрия и лантана из руд проводится по сложной технологии многостадийного обогащения, вскрытия и разделения, конечными продуктами являются оксиды, хлориды или фториды. Получение металлов проводится восстановлением оксидов или фторидов магнием или кальцием.

Большие затраты на получение сдерживают применение скандия, иттрия и лантана, однако существует ряд важных областей применения, где они незаменимы. Скандий применяется в конструкционных сплавах для ракетостроения и авиации, иттрий улучшает эксплуатационные качества сплавов при высоких температурах. Небольшая добавка иттрия (около 0,4 %) к хрому увеличивает срок его службы в 10 раз. Оксиды и другие соединения применяются как катализаторы и промоторы катализаторов, люминофоры, компоненты огнеупорной керамики и магнитных материалов.

Физические свойства

Это серебристо-белые металлы, по химической активности лишь слегка уступающие щелочным и щелочноземельным металлам. Получают их электролизом расплавов хлоридов или металлотермически (Са).

Как и в ряду щелочноземельных металлов, температуры плавления и кипения по подгруппе уменьшаются, величины электродных потенциалов падают. Таким образом, химическая активность по подгруппе растет. Этому способствует и то, что прочность оксидных пленок, покрывающих металлы, уменьшается. Лишь скандий, как и алюминий, покрыт пленкой прочного оксида, а лантан и иттрий, как и щелочные и щелочноземельные металлы, хранят под слоем керосина.

Химические свойства

Скандий и иттрий на воздухе покрываются тонкой пленкой оксидов и сохраняют серебристо-белый цвет, а наиболее активный лантан тускнеет, покрываясь пленкой гидроксида. Лантан пирофорен, т. е. в порошкообразном состоянии в результате трения частиц он самовозгорается на воздухе. Все три металла при обычных условиях активно взаимодействуют с кислотами, а при нагревании – с неметаллами. Во всех соединениях Sc, Y и La находятся в степени окисления +3, что соответствует участию в химических связях одновременно всех трех валентных электронов.

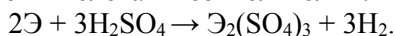
Дают продукты стехиометрического состава: $\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭГ_3 , $\text{Э}_2\text{S}_3$, ЭN . С углеродом образуют соединения ЭС_2 , $\text{Э}_2\text{C}_3$, ЭС , с водородом – MeH_{3-x} , $x = 0 - 1$.

Мелкоизмельченные металлы на воздухе самовоспламеняются.

С водой иттрий и лантан реагирует при обычных условиях, скандий реагирует хуже, так как его гидроксид наименее растворим:

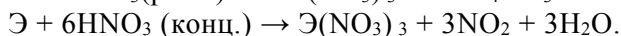


Отношение к кислотам-неокислителям:

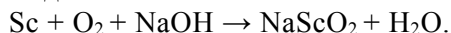


При этом образуются аквакомплексы, в которых катионы проявляют разные координационные числа: $\text{Sc}^{+3} - 6$, $\text{Y}^{+3} - 6-8$, $\text{La}^{+3} - 8-9$.

Отношение к кислотам-окислителям:



С расплавами щелочей в присутствии окислителей реагируют только скандий:

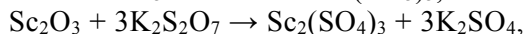
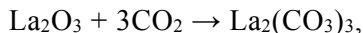
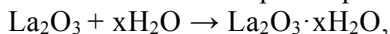


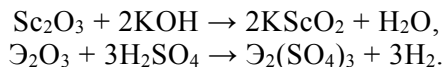
Важнейшие соединения

Тугоплавкие оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ образуются при взаимодействии металлов с кислородом, при разложении гидроксидов и некоторых солей. В ряду Sc_2O_3 – Y_2O_3 – La_2O_3 наблюдается возрастание основных свойств оксидов.

В реакциях сплавления со щелочами проявляются амфотерные свойства оксида скандия: $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaScO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а оксиды иттрия и лантана практически не амфотерны.

Оксиды – тугоплавкие белые кристаллические вещества с высокой температурой плавления, близкой к таковой оксида алюминия. Они имеют собственную структуру, не похожую на структуру корунда, и родственную флюориту. Получить их можно либо прямым путем (хотя, конечно, так их не получают), либо разложением гидроксидов или солей (карбонатов, нитратов). В оксидах ухудшаются объемные отношения, поэтому их растворимость в воде растет и заметно улучшается реакционная способность. Оксид скандия как наименее реакционноспособный из обсуждаемых оксидов наиболее надежно вступает в реакции в расплавах, проявляя при этом основные свойства с признаками амфотерности. Оксиды иттрия и лантана основны и способны проявлять свои свойства в растворах:

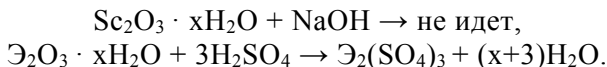




Малорастворимые гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ выпадают в осадок при взаимодействии растворов солей с растворами щелочей и NH_4OH . Гидроксиды $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{La}(\text{OH})_3$ неамфотерны и в избытке щелочи не растворяются, а гидроксид скандия при нагревании взаимодействует с растворами щелочей подобно гидроксиду алюминия:



Гидроксиды – малорастворимые в воде студенистые осадки переменного состава. В ряду оксидов и гидроксидов растворимость в воде, основные свойства усиливаются в связи с уменьшением поляризующего действия. Так, оксид и гидроксид скандия наиболее амфотерны, хотя в растворе кислотных свойств не проявляют, а гидроксид лантана – средней силы основание:



Скандий, иттрий и лантан образуют множество солей – это нитраты, сульфаты, карбонаты, соли галогеноводородных кислот, двойные соли. Известны также комплексные соединения с координационными числами 6 (Sc) и 8 (Y, La).

Галогениды элементов подгруппы также похожи на галогениды алюминия. Так, фториды тугоплавки, негигроскопичны, не растворимы в воде, зато хлориды, бромиды и йодиды гигроскопичны, легко обратимо гидролизуются. В ряду однотипных галогенидов основные свойства усиливаются: например, фторид скандия легко взаимодействует с растворами фторидов щелочных металлов. С фторидами иттрия и тем более лантана подобная реакция возможна лишь в расплавах и только с CsF, RbF.

Подобно алюминию, скандий и его аналоги образуют двойные соли типа квасцов $\text{M}[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, а также $\text{M}^{2+}[\text{Э}^{+3}(\text{NO}_3)_5]$, $\text{M}^{+}[\text{Э}^{+3}(\text{CO}_3)_2]$. Известны сульфаты и нитраты, которые при нагревании разлагаются до оксидов.

Применение

Sc

Скандий используют как компонент легких сплавов, катализатор, материал для изготовления нейтронных фильтров в ядерной технике, а также для улучшения работы катализаторов. Радиоактивный ^{46}Sc используется в нейтронно-активационном анализе и в медицине.

Оксид скандия Sc_2O_3 применяется в эмиттерах (на основе $3\text{BaO} \cdot 2\text{Sc}_2\text{O}_3$) для электровакуумных приборов, для получения искусственных гранатов.

Амфотерный гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ применяется для получения других соединений скандия.

Комплексные соединения состава $\text{MSc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_3\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где М – щелочной металл, используются для получения мелкодисперсного оксида Sc_2O_3 .

Галогениды скандия, такие как ScF_3 и ScCl_3 , – промежуточные продукты при получении Sc и его соединений.

Диборид скандия ScB_2 – компонент жаропрочных сплавов.

Нитрид скандия ScN применяется в качестве материала для термоэлектронных преобразователей.

Карбид скандия ScC – компонент керметов (композиционных материалов, получаемых спеканием металлических и керамических порошков) и других высокотвердых металлокерамических сплавов.

Органические соединения скандия практического значения не имеют.

Y

Иттрий используется в качестве легирующих и модификационных добавок к чугунам, сталям, сплавам. Получают высокопрочный чугун, нержавеющие и жаростойкие хромистые стали. Нержавеющая сталь, содержащая 25 % хрома, устойчива против окисления при температурах до 1093 °С. Добавка 1 % иттрия повышает этот предел до 1371 °С.

Небольшие добавки иттрия улучшают многие свойства многих легирующих элементов. Всего 0,1–0,2 % элемента № 39,

добавленные в хром, цирконий, титан, молибден, делают структуру этих металлов более мелкозернистой. Облагороженный иттрием ванадий становится и более пластичным – иттрий действует как раскислитель, связывает кислород и азот, в результате чего промышленный ванадий утрачивает присущую ему хрупкость. Иттрий повышает прочность и пластичность тугоплавких металлов и сплавов на основе вольфрама, гафния, циркония, молибдена, тантала.

Из иттрия делают трубопроводы, по которым транспортируют жидкое ядерное горючее – расплавленный уран или плутоний. Иттрий высокой чистоты легко вытягивается в трубы, хорошо сваривается в атмосфере инертного газа и, что очень важно, отлично шлифуется. С ураном и плутонием он практически не реагирует, что, естественно, делает иттриевые трубы более долговечными. Из сплавов иттрия с бериллием делают отражатели и замедлители нейтронов, работающие в атомных реакторах при температуре более 1100 °С. Также иттрий применяют в авиастроении (иттрийалюминиевые сплавы по прочности почти не уступают стали, добавка элемента № 39 значительно повышает прочность легких авиационных сплавов на основе магния, особенно при повышенных температурах).

Гидрид иттрия применяют в качестве замедлителей и отражателей нейтронов в ядерных реакторах, как добавки при спекании в порошковой металлургии при получении порошкового металлического иттрия.

Японские специалисты используют окись иттрия, активированную европием, в других странах распространен ванадиевокислый иттрий, опять-таки активированный европием для изготовления красных люминофоров. Ниобаты и танталаты ($Y(Nb,Ta)O_4$, $Y_3(Nb,Ta)O_7$, $Y(Nb,Ta)_3O_9$) также используются как матрицы люминофоров и лазерные материалы.

Соединения иттрия (алюминаты) применяют в лазерных материалах. В частности, нецентросимметричные кристаллы неодим – иттрий – алюминиевого бората с $x = 0,04 - 0,08$ являются эффективной активно-нелинейной средой для малогабаритных лазеров с полупроводниковой накачкой. На этих кристаллах можно получать значительные коэффициенты усиления

благодаря низкому концентрационному тушению люминесценции при значительных содержаниях неодима. Кристаллы гадолиний – иттрий – алюминиевого бората с $x = 0,6-0,8$ характеризуются аномально низким поглощением волн в СВЧ-диапазоне.

Биологическая роль и содержание в организме человека

Практически никакой биологической роли скандий не играет, однако существуют данные о проявлении им канцерогенных свойств.

13. Общая характеристика металлов третьей группы побочной подгруппы (f-элементы)

Лантаноиды

Строение атома

Церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nb), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Cd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu) – 4f-элементы – лантаноиды – это 14 элементов, следующих за лантаном, у которых к электронной конфигурации лантана последовательно добавляются 14 4f-электронов.

Таблица 13.1

Основные характеристики 4f-элементов

| Элемент | | Электронная конфигурация | Степень окисле- ния* | Радиус атома, нм | Радиус иона Э^{3+} , нм | Энергия ионизации $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^{3+} + e$, эВ |
|-----------|-----------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|--|---|
| Лантан | <i>Ln</i> | $5d^1 6s^2$ | +3 | 0,187 | 0,117 | 5,58 |
| Церий | <i>Ce</i> | $4f^2 6s^2$ | +3, +4 | 0,183 | 0,115 | 5,5 |
| Празеодим | <i>Pr</i> | $4f^3 6s^2$ | +3, +4 | 0,182 | 0,113 | 5,42 |
| Неодим | <i>Nd</i> | $4f^4 6s^2$ | +3 | 0,182 | 0,111 | 5,49 |
| Прометий | <i>Pm</i> | $4f^5 6s^2$ | +3 | 0,180 | 0,111 | 5,55 |
| Самарий | <i>Sm</i> | $4f^6 6s^2$ | +2, +3 | 0,181 | 0,110 | 5,53 |
| Европий | <i>Eu</i> | $4f^7 6s^2$ | +2, +3 | 0,202 | 0,109 | 5,63 |
| Гадолиний | <i>Gd</i> | $4f^7 5d^1 6s^2$ | +3 | 0,179 | 0,115 | 5,66 |
| Тербий | <i>Tb</i> | $4f^9 6s^2$ | +3, +4 | 0,177 | 0,106 | 6,16 |
| Диспрозий | <i>Dy</i> | $4f^{10} 6s^2$ | +3, +4 | 0,177 | 0,105 | 5,85 |
| Гольмий | <i>Ho</i> | $4f^{11} 6s^2$ | +3 | 0,176 | 0,104 | 5,93 |
| Эрбий | <i>Er</i> | $4f^{12} 6s^2$ | +3 | 0,175 | 0,103 | 6,02 |
| Тулий | <i>Tm</i> | $4f^{13} 6s^2$ | +2, +3 | 0,174 | 0,102 | 6,10 |
| Иттербий | <i>Yb</i> | $4f^{14} 6s^2$ | +2, +3 | 0,193 | 0,101 | 6,18 |
| Лютеций | <i>Lu</i> | $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | +3 | 0,174 | 0,100 | 6,25 |

* В таблице приведены наиболее устойчивые степени окисления элементов.

Общая электронная конфигурация лантаноидов – $4f^{2-14}5d^{0-1}6s^2$.

У всех элементов достраивается третий снаружи слой (4f-подслой) при одинаковом числе электронов наружного ($6s^2$) и у большинства лантаноидов преднаружного ($5s^25p^6$) слоя. Согласно химическим и спектроскопическим данным при большой энергетической близости 4f- и 5d-состояний для лантаноидов 4f-состояние оказывается все же энергетически более выгодным. Поэтому в их атомах (кроме Gd, Lu) 5d-электрон переходит в 4f-состояние.

У церия на 4f-уровне находятся два электрона (один за счет увеличения порядкового номера по сравнению с лантаном на единицу, а другой переходит с 5d-уровня на 4f). До гадолиния происходит последовательное увеличение числа электронов на 4f-уровне, а уровень 5d остается незанятым. У гадолиния дополнительный электрон занимает 5d-уровень, электронная конфигурация $4f^75d^16s^2$, а у следующего за гадолинием тербия происходит, аналогично церию, переход 5d-электрона на 4f-уровень ($4f^96s^2$). Далее до иттербия наблюдается монотонное увеличение числа электронов до $4f^{14}$. У завершающего ряд лютеция вновь появляется 5d-электрон ($4f^{14}5d^16s^2$).

Семейство лантаноидов в зависимости от электронного строения делят на два подсемейства:

1. Подсемейство церия составляют лантан и первые семь элементов (Ce-Gd), у которых в соответствии с правилом Хунда 4f-орбитали заполняются по одному электрону.

2. Подсемейство тербия – семь остальных элементов (Tb – Lu), у которых 4f-орбитали заполняют по два электрона.

С увеличением числа электронных слоев на f-подуровне устойчивость атомов элементов возрастает. Более устойчивыми являются атомы элементов подсемейства тербия.

В возбужденном состоянии один из 4f-электронов (реже два) переходит в 5d-подуровень. Остальные 4f-электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^25p^6$ -электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенного влияния не оказывают. Свойства лантаноидов определяют $5d^16s^2$ -электроны. Поэтому лантаноиды проявляют большое

сходство с d-элементами III группы – скандием и его аналогами. Наибольшее сходство с лантаноидами проявляют иттрий и лантан, атомные и ионные радиусы которых близки к таковым у элементов семейства.

Все лантаноиды очень сходны друг с другом.

Лантаноиды совместно с лантаном, иттрием, скандием образуют *семейство редкоземельных элементов (РЗЭ)*.

Лантаноиды различаются по некоторым свойствам, одни из них изменяются монотонно, другие – периодически. Монотонное изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием – постепенным уменьшением в ряду Ce – Lu атомных и ионных радиусов.

Периодический характер заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а потом по два электрона предопределяет внутреннюю (вторичную) периодичность свойств лантаноидов. Периодически изменяются (уменьшение → увеличение → уменьшение) атомные и ионные (Э^{3+}) радиусы, значения энергий ионизаций, степени окисления, температуры плавления и кипения, величины магнитных моментов, окраска и другие свойства.

Степень окисления рассматриваемых элементов равна +3 (валентные $5d^1 6s^2$ -электроны). Ее устойчивость усиливается с увеличением числа электронных слоев. Элементы, стоящие рядом с лантаном, гадолинием и лютецием, имеют переменные степени окисления:

– подсемейство церия: церий, празеодим +3, +4 (два 4f-электрона перешли на 5d-подуровень, +4 для Pr менее характерна), европий (имеет семь 4f-электронов) +2;

– подсемейство тербия: тербий и диспрозий +4, иттербий и тулий +2.

Такое различие имеет важное технологическое значение, так как оно позволяет отделять схожие элементы-лантаноиды.

Церий, празеодим проявляют валентность 4, помимо обычной для всех лантаноидов валентности 3. В остальном он ближе всего к неодиму.

Характер химических связей в соединениях

В соединениях лантаноидов преобладает ковалентная полярная связь. Относительная электроотрицательность рассматриваемых элементов изменяется в интервале от 1,11 до 1,20 эВ.

Комплексообразование

Все лантаноиды имеют свободный d-подуровень, поэтому они являются хорошими комплексообразователями (π -дативное взаимодействие с лигандами), хорошо образуют комплексные соединения с органическими лигандами.

Сравнительная характеристика 4f-элементов с элементами 3A- (3p-элементы) и 3B- (3d-элементы) групп

Сходство:

1. Как у элементов 3A-группы, устойчивой степенью окисления является +3 (валентные $5d^1 6s^2$ -электроны).

2. Сходны по химическим свойствам с 3B-элементами, так как проявляют степень окисления +3. Наиболее сходны с лантаном и иттрием (близкие значения атомных и ионных радиусов).

Отличие от элементов 3A-группы:

1. Для 4f-элементов характерна большая склонность к комплексообразованию (свободный d-подуровень).

2. Образуют нерастворимые соединения, которые можно перевести в раствор с помощью комплексообразования.

Нахождение в природе

В природе лантаноиды очень рассеяны и встречаются всегда смешанными друг с другом, лантаном и иттрием. Их относительное содержание в земной коре крайне мало (самый распространенный – Ce (0,0005 %)). Лантаноиды с нечетными зарядами ядер менее распространены, чем соседние с четными зарядами. Их относят к рассеянным элементам.

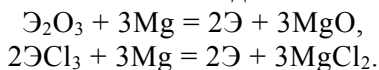
Моцанит – тяжелый блестящий минерал, обычно желто-бурый, но иногда и других цветов, поскольку постоянством состава он не отличается. Состав описывает формула: $(PЗЭ)PO_4$. Монацит – фосфат редкоземельных элементов (PЗЭ). Обычно в монаците 50–68 % окислов PЗЭ и 22–31,5 % P_2O_5 . А еще в нем до 7 % двуокиси циркония, 10 % (в среднем) двуокиси тория и 0,1–0,3 % урана. Эти цифры со всей очевидностью показывают, почему в наше время тесно переплелись пути редкоземельной и атомной промышленности. Монацитовые россыпи распростра-

нены по берегам рек, озер и морей на всех континентах. В начале века (данные за 1909 г.) 92 % мировой добычи редкоземельного сырья и прежде всего монацита приходилось на долю Бразилии.

Получение

1. Металлотермическое восстановление оксидов или галогенидов: магний(кальций)термическое восстановление оксидов или хлоридов лантаноидов.

Берется 10 %-ный избыток магния по сравнению со стехиометрически необходимым для восстановления количеством, получают сплав магний – лантаноид:



Восстановление осуществляется в графитовом тигле, футерованном молибденом, в электрической печи.

Из магнийлантаноидного сплава магний удаляют перегонкой в глубоком вакууме при $t > 1300^\circ\text{C}$.

2. Термическая диссоциация йодидов ЭI₃ (способ Боера и Фаста).

Термическая диссоциация осуществляется в вакуумном стеклянном сосуде при соприкосновении паров ЭI₃ с вольфрамовой нитью, нагретой до 1300°C . Таким способом получают чистые лантаноиды.

3. Электролиз расплавленных хлоридов.

Электролиз расплавленных хлоридов при $t > 900^\circ\text{C}$ проводят в графитовом тигле, являющемся анодом; катодом служит молибденовый или вольфрамовый стержень, покрытый флюоритом для защиты от хлора. На катоде выделяется металлический лантаноид 99,6–99,8 %-ной чистоты, который собирают в флюоритовый тигель, помещенный внутри графитового тигля. Тигель обогревается снаружи, его температуру измеряют с помощью термопары. В качестве электролита можно использовать смесь ЭCl₃ – NaCl (или KCl) – CaF₂.

В наше время в промышленных масштабах получают лантан, церий и все остальные элементы цериевой подгруппы чистотой более 99 % преимущественно из монацита и бастнезита.

Чтобы получить монацитовый концентрат чистотой 92–96 %, применяют комплекс гравитационных, магнитных и электростатических методов обогащения. В результате попутно получают ильменитовый, рутиловый, цирконовый и другие ценные концентраты.

Монацит нужно «вскрыть».

Стадии:

1. Обработка монацитового концентрата.
2. Выщелачивание холодной водой образующихся сульфатов редкоземельных элементов и тория. После того как они перейдут в раствор, в осадке остаются кремнезем и не отделившаяся на предыдущих стадиях часть циркона.
3. Отделение короткоживущего мезотория (радий – 228).
4. Отделение тория вместе с церием (иногда по отдельности).

После того как выделен церий, в растворе остается больше всего лантана, который получают обычно в виде хлорида LaCl_3 . Электролиз расплавленного хлорида дает лантан чистотой до 99,5 %. Еще более чистый лантан – 99,79 % и выше – получают кальциетермическим способом. Такова классическая, традиционная технология.

Разделение лантаноидов – от празеодима до лютеция – требует еще больших затрат сил, средств и времени, разумеется. Поэтому в последнее десятилетие химики и технологи многих стран мира стремились создать новые, более совершенные методы разделения этих элементов. Такие методы – экстракционные и ионообменные – были созданы и внедрены в промышленность. Уже в начале 60-х гг. XX в. на установках, работающих по принципу ионного обмена, достигли 95 %-ного выхода редкоземельных продуктов чистотой до 99,9 %.

Физические свойства

Таблица 13.2

Некоторые физические константы и характеристики

| Элемент | Температура кипения, °С | Температура плавления, °С | Плотность, г/см ³ |
|-----------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>La</i> | 3447 | 920 | 6,16 |
| <i>Ce</i> | 3450 | 804 | 6,77 |
| <i>Pr</i> | 3512 | 932 | 6,77 |
| <i>Nd</i> | 3027 | 1016 | 6,91 |
| <i>Pm</i> | 3000 | 1170 | 7,26 |
| <i>Sm</i> | 1788 | 1072 | 7,54 |
| <i>Eu</i> | 1559 | 825 | 5,24 |
| <i>Gd</i> | 3280 | 1312 | 7,89 |
| <i>Tb</i> | 3227 | 1357 | 8,27 |
| <i>Dy</i> | 2587 | 1409 | 8,56 |
| <i>Ho</i> | 2707 | 1470 | 8,8 |
| <i>Er</i> | 2880 | 1520 | 9,07 |
| <i>Tm</i> | 1947 | 1545 | 9,32 |
| <i>Yb</i> | 1211 | 824 | 7,02 |
| <i>Lu</i> | 3410 | 1660 | 9,85 |

Значения температур кипения, плавления и плотности изменяются согласно внутренней периодичности. Лантаноиды – металлы серебристо-белого цвета. На воздухе покрыты пленкой оксидов.

Если подвергнуть **церий** действию высокого давления – около 7000 атм., – его объем уменьшится намного заметнее, чем объем лантана или неодима, – примерно на четверть. Тип кристаллической решетки при этом не изменится, но некоторые физические свойства изменятся очень сильно. В частности, электрическое сопротивление церия упадет почти вдвое. Полагают, что причина таких изменений – электронные переходы. В каждом атоме один электрон с 4f-подуровня переходит на 5d-подуровень. Если до сжатия металл состоял из ионов Ce^{3+} и электронов, то теперь в электронном облаке находятся четырехвалентные ионы Ce^{4+} .

Европий – последний редкоземельный элемент подгруппы церия. Он самый легкий из лантаноидов, его плотность всего

5,245 г/см³. У европия наибольшие из всех лантаноидов атомный радиус и атомный объем. С этими «аномалиями» свойств элемента некоторые исследователи связывают и тот факт, что из всех редкоземельных элементов европий наименее устойчив к корродирующему действию влажного воздуха и воды.

Тербий – идеальный парамагнетик.

Гадолиний – светлый, незначительно окисляющийся на воздухе металл.

С гадолиния начинается иттриевая подгруппа редкоземельных элементов, а это значит, что на внешних электронных оболочках его атомов должны быть электроны со спинами разной направленности.

Гадолинию свойственно наивысшее среди всех атомов сечение захвата тепловых нейтронов, 46 000 барн – такова эта величина для природной смеси изотопов гадолиния. А у гадолиния – 157 (его доля в природной смеси 15,68 %) сечение захвата превышает 150 000 барн.

Отсюда возможности гадолиния при управлении цепной ядерной реакцией и для защиты от нейтронов. Правда, активно захватывающие нейтроны изотопы гадолиния, ¹⁵⁷Gd и ¹⁵⁵Gd, в реакторах довольно быстро «выгорают» и превращаются в «соседние» ядра, у которых сечение захвата на много порядков меньше. Поэтому в конструкциях регулирующих стержней с гадолинием могут конкурировать другие редкоземельные элементы, прежде всего самарий и европий.

Удельное электрическое сопротивление гадолиния примерно вдвое больше, чем у других лантаноидов. Почти в два раза больше, чем у лантана и церия, и удельная теплоемкость гадолиния. Наконец, магнитные свойства ставят элемент № 64 в один ряд с железом, кобальтом и никелем. В то время как лантан и другие лантаноиды парамагнитны, гадолиний – ферромагнетик, причем даже более сильный, чем никель и кобальт. Но железо и кобальт сохраняют ферромагнитность и при температурах порядка 1000 °С, никель – до 631 °С. Гадолиний же теряет это свойство, будучи нагрет всего до 290 °С.

Диспрозию, как и гадолиний, при низких температурах свойствен ферромагнетизм, более тугоплавок, чем гадолий и самарий.

Гольмий – желтый с различными оттенками, идеальный парамагнетик, но подобные магнитные свойства проявляет большинство редкоземельных элементов.

Эрбий отличается только большей прочностью и твердостью. Вместе с лютецием и тулием эрбий принадлежит к числу самых тяжелых лантаноидов – плотность превышает 9 г/см^3 .

Тулий по тугоплавкости второй среди лантаноидов: температура его плавления $1550\text{--}1600^\circ\text{C}$ (в разных справочниках приводятся разные величины; дело, видимо, в неодинаковой чистоте образцов). По температуре кипения он уступает только лютецию (1947°C и 3395°C соответственно).

Иттербий из всех лантаноидов больше всего похож на европий: малые атомный объем и атомный радиус, пониженные (по сравнению с другими лантаноидами) плотность и температура плавления – все это свойственно европию и иттербию. Электропроводность у иттербия почти втрое больше, чем у других лантаноидов, включая европий.

Лютеций – последний лантаноид, самый тяжелый (плотность $9,849 \text{ г/см}^3$), самый тугоплавкий (температура плавления $1700 \pm 50^\circ\text{C}$), самый, пожалуй, труднодоступный и один из самых дорогих. В полном соответствии с правилом лантаноидного сжатия атом лютеция имеет наименьший среди всех лантаноидов объем, а ион Lu^{3+} – минимальный радиус, всего $0,99 \text{ \AA}$. По остальным же характеристикам и свойствам лютеций мало отличается от других лантаноидов.

Химические свойства

Таблица 13.3

Стандартное значение потенциалов

| Характеристика | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $E_{298}^0, \text{ В}$ | -2,38 | -2,46 | -2,43 | -2,42 | -2,41 | -2,40 | -2,40 |
| | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| $E_{298}^0, \text{ В}$ | -2,39 | -2,35 | -2,32 | -2,30 | -2,38 | -2,27 | -2,25 |

Стандартный электродный потенциал лантаноидов меньше нуля (стоят до водорода). В свободном состоянии лантаноиды – весьма активные металлы (активность выше чем у d-элементов).

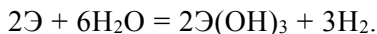
Химическая активность элементов в ряду Ce–Lu несколько уменьшается из-за уменьшения их радиусов.

Лантаноиды очень реакционноспособны и легко взаимодействуют со многими элементами периодической системы: в кислороде сгорают при 200–400 °С с образованием $\text{Э}_2\text{O}_3$, являющимися химически и термически устойчивыми: $\text{Э} + \text{O}_2 = \text{Э}_2\text{O}_3$ (кроме Ce).

Так, La_2O_3 плавится при температуре 2000 °С, а CeO_2 – около 2500 °С. Самарий, европий и иттербий, кроме оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$, образуют также монооксиды EuO , SmO , YbO . Церий легко образует оксид CeO_2 . Получить Ce_2O_3 – окись трехвалентного церия – намного труднее; она получается из CeO_2 лишь при сильном прокаливании в токе водорода.

Церий в порошкообразном состоянии легко воспламеняется на воздухе, поэтому его используют при изготовлении кремней для зажигалок.

Все лантаноиды взаимодействуют с водой с выделением водорода:



В атмосфере азота при 750–1000 °С образуют нитриды.

Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, серой, углеродом, кремнием и фосфором. Все лантаноиды образуют гидриды состава ЭH_2 и, за исключением Eu и Yb, соединения, приближающиеся по составу к ЭH_3 . Особенности образования гидридов европием и иттербием, по-видимому, связаны с устойчивостью $4f^7$ - и $4f^{14}$ - конфигураций.

Применение

Тербий – элемент редкий, дорогой и используемый пока в основном для изучения его свойств.

Гольмий и его соединения используют только в исследовательских целях.

Тулий нашел практическое применение раньше, чем многие более распространенные лантаноиды. Искусственно полученный радиоактивный тулий-170 нашел большее применение, чем стабильный природный тулий (изотоп Tm-169).

Практического значения элемент № 71 пока не имеет. Однако известно, что добавка лютеция положительно влияет на свойства хрома.

Авиастроение, ракетная, ядерная (атомная) техника

Элементы являются добавками к ядерным материалам.

Легированные стали, в состав которых входят лантаноиды, обладают высокой прочностью, жаростойкостью и коррозионной устойчивостью. Такие стали применяют для изготовления деталей сверхзвуковых самолетов и оболочек искусственных спутников Земли.

Атомная техника — одна из немногих областей, где пути церия и других лантаноидов (прежде всего самария, европия и гадолиния) резко расходятся. Если большинство лантаноидов интенсивно захватывают тепловые нейтроны, то церий пригоден в качестве материала активной зоны. Величина сечения захвата тепловых нейтронов атомами церия очень мала — втрое меньше, чем у железа, и в 50 000 раз меньше, чем у гадолиния. В атомной технике применяют и церийсодержащие стекла — они не тускнеют под действием радиации.

Pm

Практически наиболее важен прометий-147 (период полураспада 2,64 года), который используют в миниатюрных атомных батареях, способных давать электроэнергию в течение нескольких лет. Такие батареи можно использовать как источник тока на космических кораблях, управляемых снарядах, радиоустройствах, часах и даже слуховых аппаратах.

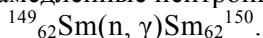
В прометиевой атомной батарее происходит двукратное преобразование энергии. Сначала излучение прометия заставляет светиться специальный люминесцирующий состав, а световая энергия преобразуется в электрическую в кремниевом фотоэлементе. На одну батарейку используется всего 5 мг окиси прометия-147. Особенность прометия-147 в том, что он не испускает гамма-лучей, а дает лишь мягкое бета-излучение, за-

держиваемое даже тонким слоем люминисцента и корпусом батареи.

Sm

Сегодня элемент (и его соединения) довольно важен для атомной энергетики: самарию свойственно большое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов – около 6500 барн. Это больше, чем у бора и кадмия – традиционных материалов регулирующих стержней.

Но не всегда самарий полезен. Физики считают, что из радиоактивных изотопов наибольшую опасность в качестве «реакторного яда» представляет ксенон-135, а из стабильных – изотоп самария с массовым числом 149. Сечение захвата тепловых нейтронов у самария-149 огромно – 66 000 барн. Но в работающем реакторе происходит как бы самоочищение: при поглощении нейтрона самарий-149 превращается в самарий-150, который поглощает замедленные нейтроны намного хуже:



Для реактора на быстрых нейтронах самарий-149 не опасен: быстрые нейтроны его ядрами не захватываются.

Eu

Европий входит в число наиболее сильных поглотителей тепловых нейтронов. Отсюда его возможности в атомной технике и технике защиты от излучений. В качестве материала противонейтронной защиты элемент № 63 интересен тем, что после поглощения нейтронов его природные изотопы ^{151}Eu и ^{153}Eu не теряют способность к дальнейшему поглощению нейтронов.

Dy

Для атомной энергетики диспрозий представляет ограниченный интерес, поскольку сечение захвата тепловых нейтронов у него достаточно велико (больше 1000 барн) по сравнению с бором или кадмием, на много меньше, чем у некоторых других лантаноидов – гадолиния, самария. Но диспрозий более тугоплавок, чем они, и это в какой-то мере уравнивает шансы.

Er

Используют в качестве регулирующих стержней.

Tm

Тулий-170 образуется в атомных реакторах при облучении нейтронами природного тулия. Этот изотоп с периодом полураспада 129 дней излучает сравнительно мягкие гамма-лучи с энергией 84 кэВ. На основе этого изотопа были созданы компактные рентгено-просвечивающие установки, имеющие массу преимуществ перед обычными рентгеновскими аппаратами. В отличие от них тулиевые аппараты не нуждаются в электропитании, они намного компактнее, легче, проще по конструкции. Миниатюрные тулиевые приборы пригодны для рентгенодиагностики в тех тканях и органах, которые трудно, а порой невозможно просвечивать обычными рентгеновскими аппаратами. Гамма-лучи тулия просвечивают не только живые ткани, но и металл. Тулиевые гамма-дефектоскопы очень удобны для просвечивания тонкостенных деталей и сварных швов. Эти дефектоскопы наиболее чувствительны при работе с образцами толщиной не более 6 мм.

Электротехника

Tm

Микропримеси тулия вводят в полупроводниковые материалы (в частности, в арсенид галлия).

Металлургия

Лантаноиды используют как добавки к стали и в сплавах с другими металлами.

Ce

В современной технике широко используют способность церия (как и других лантаноидов) улучшать свойства сплавов на основе железа, магния, алюминия, меди, ниобия, титана. Легирование конструкционных сталей церием значительно повышает их прочность. Действие церия в целом аналогично действию лантана.

Влияние разных доз церия на структуру и свойства литой и кованной стали, прежде всего легированной, выяснено достаточно четко. И для металлургии в этом случае оказалось справедливым старое медицинское правило: малые дозы – лекарство, большие – яд. Малые добавки церия очищают сталь от вредных неметаллических включений, прежде всего серы и га-

зов, большие же – образуют самостоятельные окисные включения, которые полезны далеко не всегда.

Nd

Из всех лантаноидов элемент № 60 лучше всего влияет на свойства магниевых, алюминиевых и титановых сплавов. В России созданы высокопрочные магниевые сплавы, легированные неодимом и цирконием. Предел длительной прочности при повышенных температурах намного больше, чем у магниевых сплавов, легированных другими элементами. Алюминий, легированный неодимом, химически взаимодействует с ним. Образуются соединения состава NdAl_4 и NdAl_2 . В итоге 5 %-ная добавка неодима вдвое увеличивает предел прочности алюминия (с 5 до 10 кг/мм²). Во много раз возрастает твердость сплава. Подобным же образом неодим действует и на свойства титана. 1,2 %-ная добавка неодима увеличивает предел прочности титана с 32 до 48–50 кг/мм².

Пиротехника и военное производство

Церий – главный компонент пирофорного сплава, из которого делают кремни для зажигалок. Кроме церия в его состав входят другие редкоземельные металлы, а также железо. Тот же сплав работает в трассирующих снарядах и пулях. Сделанная из него насадка надета на снаряд снаружи. А роль колесика, высекающего искру, здесь играет воздух.

Стекольная промышленность

Используют лантаноиды в специальной керамике, оптических стеклах (стекла для телевизионных экранов).

Добавление оксида лантана в стекла повышает их показатель преломления (так называемая лантаноидная оптика). Радиационно-оптическую устойчивость стекол повышает CeO_2 .

Nd

Стекла с неодимом используются в оптических квантовых генераторах.

Sm

Самарий вводят в состав стекол, способных люминесцировать и поглощать инфракрасные лучи.

Er

Используется при изготовлении сортового окрашенного стекла (основная область применения). Стекла, в составе которых есть эрбий, отлично поглощают инфракрасные лучи.

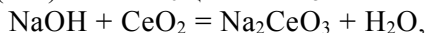
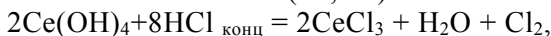
Медицина

Eu

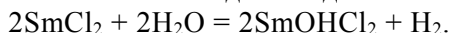
Радиоактивный европий, полученный из атомных реакторов, используется при лечении некоторых форм рака.

Важнейшие соединения

Соединения лантаноидов со степенью окисления IV проявляют окислительные свойства (Ce, Tb):



а соединения со степенью окисления II (Eu, Sm, Yb) – восстановительные, причем окисляются даже водой:



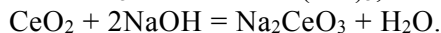
Большинство солей празеодима светло-зеленые.

В отличие от празеодима, соединения неодима окрашены неодинаково. Так, окись неодима Nd_2O_3 – голубого цвета, его нитрат, бромид и йодид – сиреневого. Последний, правда, на свету разлагается и буреет – выделяется элементарный йод. Трифторид неодима NdF_3 окрашен в розовый цвет, сульфид Nd_2S_3 – в зеленый, карбид – в коричнево-золотистый, а гексаборид NdB_6 – в синий.

Оксиды металлов

Получение: взаимодействие металлов с кислородом при нагревании.

Оксиды лантаноидов в воде не растворимы, но энергично ее присоединяют с образованием гидроксидов:



С растворами щелочей оксиды лантаноидов (III) не взаимодействуют, однако получены кристаллические соединения

состава $\text{Li}\text{Э}\text{O}_2$ и $\text{Na}\text{Э}\text{O}_2$, что свидетельствует об амфотерности $\text{Э}_2\text{O}_3$. При прокаливании оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$, подобно Al_2O_3 , теряют химическую активность.

Sm_2O_3 – порошок бледно-кремового цвета.

Er_2O_3 – розового цвета.

Tb_4O_7 или $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TbO}_2$ – темно-коричневый порошок. Это значит, что при окислении часть атомов тербия отдает по три электрона, а другая часть – по четыре.

Pr_6O_{11} (окись празеодима) на окись церия и лантана не похожа ни по внешнему виду, ни по строению. Это вещество темно-серого, почти черного цвета.

Применение

CeO_2 вводят в стекло как осветитель, окисляющий ион Fe^{3+} в Fe^{2+} и иногда – как светло-желтый краситель. То же вещество – основной компонент пилирита, самого эффективного порошка для полировки оптического и зеркального стекла. Пилирит – коричневый порошок, состоящий из окислов редкоземельных элементов. Окиси церия в нем меньше 45 %.

Керамику, в состав которой входит CeO_2 , используют в реакторостроении.

Nd_2O_3 (окись неодима) используют в электрических приборах как диэлектрик, отличающийся малым коэффициентом теплового расширения. Входит она и в рецептуры некоторых стекол.

Оксиды гадолиния, самария и европия входят в состав защитных керамических покрытий от тепловых нейтронов в ядерных реакторах. Соединения лантаноидов используются в качестве катализаторов.

Sm_2O_3 входит в состав керамических материалов, используется в составе защитных материалов в реакторостроении.

Гидроксиды металлов

Гидроксиды лантаноидов по силе уступают лишь гидроксидам щелочноземельных металлов. Лантаноидное сжатие приводит к уменьшению ионности связи $\text{Э}-\text{OH}$ и основности в ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$. В ряду $\text{Ce}(\text{OH})_3 - \text{Lu}(\text{OH})_3$ также уменьшает-

ся термическая устойчивость и растворимость гидроксидов, например, $\text{PP La(OH)}_3 = 1,0 \cdot 10^{-19}$, а $\text{PP Lu(OH)}_3 = 2,5 \cdot 10^{-24}$.

$\text{Eu(OH)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – растворимое соединение желтого цвета, при хранении постепенно белеет (происходит дальнейшее окисление кислородом воздуха до Eu_2O_3).

Получение: взаимодействие европия с водой.

Гидриды металлов

Получение: гидриды лантаноидов образуются при взаимодействии простых веществ при нагревании ($300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$).

Гидриды ЭH_2 построены по типу флюорита и имеют солеобразный характер. В большей мере ЭH_2 напоминают ионные гидриды щелочно-земельных металлов, а с гидридами d-элементов имеют мало общего. Водородные соединения лантаноидов химически весьма активны и энергично взаимодействуют с кислородом, галогенами и другими сильными окислителями. Особенно реакционноспособны соединения типа ЭH_3 .

Соли металлов

Из солей лантаноидов в воде растворимы хлориды, нитраты, сульфаты. Фториды, карбонаты и фосфаты в воде растворяются плохо.

В водном растворе соли подвергаются гидратации и при выкристаллизовывании получают кристаллогидраты с переменным числом молекул воды.

Способность образования различных комплексов (в том числе хелатных комплексов и комплексов с органическими лигандами) играет важную роль в разделении лантаноидов.

Галогениды металлов

Соединения **европия** с хлором и бромом светочувствительны.

TbCl_3 – самое легкоплавкое соединение из всех галогенидов редкоземельных элементов, плавится при температуре меньше $600\text{ }^\circ\text{C}$.

GdCl_3 , размагничиваясь, заметно охлаждается. Это свойство использовали для получения сверхнизких температур.

SmI_2 – сильный восстановитель, растворяющийся в органических растворителях и ведущий себя в условиях органического синтеза как донор электронов, поэтому способный промотировать реакции, протекающие путем переноса электрона.

Использование SmI_2 способствует протеканию многих органических реакций с высокими скоростями и высоким выходом конечного продукта даже при низких температурах (-70 – 20 °C), а также позволяет провести реакции, которые не удавалось провести с помощью других восстановителей (йодметилирование карбонильных соединений, синтез больших лактонных циклов, селективное восстановление альдегидной группы в присутствии кетонной).

Сульфаты металлов

Применение

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ считают перспективным катализатором для сернокислотного производства на стадии окисления сернистого ангидрида в серный.

$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, размагничиваясь, сильно охлаждается. Это свойство использовали для получения сверхнизких температур. Сначала соль состава $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ помещали в магнитное поле и охлаждали до предельно возможной температуры. А затем давали ей размагнититься. При этом запас энергии, которой обладала соль, еще уменьшался, и в конце опыта температура кристаллов отличалась от абсолютного нуля всего на одну тысячную градуса.

Актиноиды

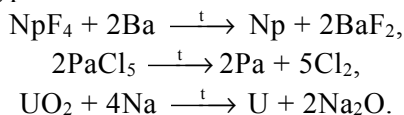
Нахождение в природе

Актиноиды Th, Pa, U встречаются в природе: ThSiO_4 (торит), $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (уранинит), $(\text{Ce}, \text{Th} \dots \text{La})\text{PO}_4$ (монацит), ThO_2 (торианит), Pa сопутствует U в его руде. Более тяжелые актиноиды от Np → получают по реакциям ядерного синтеза.

Только элементы торий, протактиний и уран присутствуют в природных объектах в количествах, позволяющих их извлечение. Более важно, что содержание тория и урана в некоторых минеральных образованиях настолько высоко, что позволяет добывать их путем обычных горных разработок. Наиболее богатые месторождения урана обнаружены в Северном Саскачеване в Канаде. Ведущими производителями урановой руды, для которых имеются статистические данные, являются Канада, Южная Африка, Австралия и Намибия. Выделение тория и урана из этих руд практиковалось за много лет до открытия транс-урановых элементов, и существуют технологии для их выделения из различных руд.

Получение

Концентрат руд переводят в комплексные фториды и другие соединения с последующим электролизом их расплава. Также применяют металлотермию (пары Ba, Ca, Na) соединений актиноидов или терморазложение их галогенидов при высокой температуре:



Биологическая роль

Элементы радиоактивны и поэтому представляют опасность для живых организмов, но также они играют и положительную роль.

Актиноидная концепция

Название актиноиды (от «актиний» и греч. «eidos» – вид) означает «подобные актинию». Это семейство 14 радиоактивных химических элементов с № 90–103, следующих за Ac и относящихся к III группе периодической системы Менделеева. Первые три актиноида – Th, Pa, U – встречаются в природе в заметных

количествах, т. е. они принадлежат к природным радиоактивным рядам. Остальные актиноиды (Np–Lr) синтезированы искусственно в период 1940–1963 гг. Впоследствии Np и Pu были обнаружены в следовых количествах в природе, но они являются элементами вторичного происхождения. Близость химических свойств актиноидов связана с особенностями строения электронных оболочек атомов элементов. Как известно, атом состоит из ядра и электронных оболочек, число которых равно номеру периода элемента в таблице (у актиноидов их 7). Отличие актиноидов от других элементов состоит в том, что при переходе от 1-го элемента ${}_{90}\text{Th}$ ко 2-му Pa и т. д. вплоть до ${}_{103}\text{Lr}$ каждый новый электрон, появляющийся в атоме параллельно с увеличением атомного номера (Z) попадает не на внешние оболочки (6-ю и 7-ю от ядра), а на более близкую к ядру 5-ю оболочку, т. е. при внешнем строении $6d^1 7s^2$ заполнение атома электроном идет на 5f-оболочку. Из-за этого проявляется и схожесть актиноидов с лантаноидами, так как у них идет заполнение 3-й снаружи электронной оболочки, при сходстве строения 2-х наружных. Вследствие постоянства состава 2-х внешних оболочек и с возрастанием Z положительного заряда ядра имеет место актиноидное сжатие, т. е. происходит более сильное притяжение этих электронов, следовательно, радиусы нейтральных атомов и ионов актиноидов с одинаковым зарядом (валентностью) не увеличиваются, а даже несколько уменьшаются, например, $R(\text{U}^{3+}) = 1,03$, $R(\text{Np}^{3+}) = 1,01$ и $R(\text{Pu}^{3+}) = 1,00$ и т. д.

Гипотезу о существовании семейства актиноидов, аналогичных семейству лантаноидов, выдвинул впервые в 1942 г. Г. Сиборг на основе анализа химических свойств элементов с № 95–97 и более тяжелых (под его руководством и при его участии было открыто 9 актиноидов). Необходимость объединения в одно семейство элементов с № 90–103 подтвердилась после изучения химических свойств 104-го элемента Ku (курчатовий): они оказались аналогичными свойствам Hf (гафний), принадлежащего к IV группе периодической системы. Впоследствии гипотеза способствовала успехам открытия Am, Cm и последующих актиноидов, так как из нее следовало, что наиболее характерная валентность этих элементов равна 3, а не 4 и 6, как

предполагалось раньше, значит в трехвалентном состоянии их и нужно было искать.

Химические свойства элемента зависят в основном от числа электронов на наружных слоях и от размера атомных и ионных радиусов, поэтому не удивительно, что, во-первых, свойства актиноидов близки и, во-вторых, химическое поведение актиноидов и лантаноидов обладает большим сходством. Это сходство особенно заметно тогда, когда элементы находятся в одинаковом валентном состоянии. Так, трехвалентные актиноиды образуют те же нерастворимые соединения (гидроокиси, фториды, карбонаты, оксолаты и др.), что и трехвалентные лантаноиды; трифториды, трихлориды и другие аналогичные соединения трехвалентных актиноидов образуют изоструктурные ряды, т. е. соединения, входящие в такие ряды, например, MeCl_3 , где Me – атом актиноида, и обладающие сходными кристаллическими решетками, параметры которых постепенно уменьшаются по мере роста (Z) актиноида. Такие же изоструктурные ряды образуют двуокиси, тетрахлориды, гексафториды актиноидов. По склонности к гидролизу пентахлориды актиноидов очень схожи друг с другом. В растворах шестивалентные актиноиды существуют в виде MeO_2^{2+} ионов.

Между актиноидами и лантаноидами есть и разница – актиноиды образуют соединения в состояниях окисления, более высоких, чем 3^+ , что не характерно для лантаноидов, и они более сильнее склоны к комплексообразованию (координационные числа 6–12). Степень окисления, равная +3, характерна для Am и актиноидов после него. Для актиноидов с Z меньшими, чем у Am, свойственно образование соединений с более высокими степенями окисления, так как у этих элементов энергии электронов 6d близки к энергиям 5f и в образовании химических связей участвуют 7s-, 6d-, 5f-электроны, число которых доходит до 8 (например, Pu). Следовательно у Th, Pa, U, Np степени окисления равны +4, +5, +6, +5 и +4.

Актиниды обладают близкими химическими свойствами, особенно трансурановые, поэтому отделить их друг от друга очень сложно. В связи с этим для очистки и разделения применяют тонкие химические методы: ионообменную хроматографию, экстракцию.

Таблица 13.4

Характеристика актиноидов

| Элемент | Электронное строение [Rn] | Степени окисления | R^0 | Электроотрицательность элемента | $T_{1/2}$ – период полураспада | I_1 – энергия ионизации(1) |
|--------------------------------|---|---|-------|---------------------------------|--|------------------------------|
| ⁹⁰ Th (торий) | 5f ⁰ 6d ² 7s ² | 0;(+3); +4 | 1,79 | 1,11 | ²³² Th = 1,4·10 ¹⁰ лет | 6,1 эВ |
| ⁹¹ Pa (протактиний) | 5f ¹ 6d ² 7s ² или 5f ² 6d ¹ 7s ² | 0;(+3);(+4); +5 | 1,63 | 1,14 | ²³¹ Pa = 3,25·10 ⁴ лет | 5,9 эВ |
| ⁹² U (уран) | 5f ³ 6d ¹ 7s ² или 5f ⁴ 6d ⁰ 7s ² | 0;(+3); +4 ;(+5); +6 | 1,56 | 1,22 | ²³⁸ U = 4,51·10 ⁹ лет | 6,2 эВ |
| ⁹³ Np (нептуний) | 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² или 5f ⁶ 6d ⁰ 7s ² | 0;(+3); +4 ; +5 ; +6 ;+7; | 1,55 | | ²³⁷ Np = 2,14·10 ⁶ лет | 6,2 эВ |
| ⁹⁴ Pu (плутоний) | 5f ⁶ 6d ⁰ 7s ² | 0;(+3); +4 ; +5 ; +6 ;+7; | 1,59 | | ²⁴⁴ Pu = 7,5·10 ⁷ лет | 6,06 эВ |
| ⁹⁵ Am (амерций) | 5f ⁷ 6d ⁰ 7s ² | 0;(+2); +3 ; +4 ; +5 ; +6 ;(+7); | 1,73 | 1,2 | ²⁴³ Am = 7370 лет | 5,99 эВ |
| ⁹⁶ Cm (курий) | 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² | 0;(+2);+ 3 ; +4 ; +5 ;(+6); | 1,74 | | ²⁴⁷ Cm = 1,64·10 ⁷ лет | 6,09 эВ |
| ⁹⁷ Bk (берклий) | 5f ⁸ 6d ¹ 7s ² или 5f ⁹ 6d ⁰ 7s ² | 0;(+2); +3 ; +4 | 1,7 | | ²⁴⁷ Bk = 914 сут. | 6,3 эВ |
| ⁹⁸ Cf (калifornий) | 5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ² или 5f ⁹ 6d ¹ 7s ² | 0;+2; +3 ; +4 | 1,69 | | ²⁵¹ Cf = 900 лет | 6,4 эВ |
| ⁹⁹ Es (эйнштейний) | 5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ² | 0;+2; +3 ;(+4) | – | 1,2 | ²⁵² Es = 276 сут. | 6,5 эВ |
| ¹⁰⁰ Fm (фермий) | 5f ¹² 6d ⁰ 7s ² | 0;+2; +3 | – | | ²⁵⁷ Fm = 94 дня | 6,6 эВ |
| ¹⁰¹ Md (менделевий) | 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ² | 0;+2; +3 | – | | ²⁵⁸ Md = 56 сут. | 6,7 эВ |
| ¹⁰² No (нобелий) | 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² | 0;+2; +3 | 1,1 | | ²⁵⁹ No = 1,5 ч. | 6,8 эВ |
| ¹⁰³ Lr (лоуренсий) | 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² или 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² 7p ¹ | 0; +3 | – | | ²⁶⁰ Lr = 3 мин. | – |

Обзорная характеристика актиноидов

Степень окисления +3 характерна для Am и следующих за ним актиноидов и является для них стабильной. Для Th, Pa, U, Pu, Np эта степень окисления дает сильные восстановительные свойства. У Bk и следующих за ним элементов вплоть до Lr это основное валентное состояние. Th и Pa проявляют ограниченное сходство с остальными актиноидами. U, Pu, Np, Am по химическим свойствам близки и различаются в основном относительной устойчивостью соединений со степенью окисления, изменяющейся от +3 до +6 и +7.

Трехвалентные актиноиды образуют комплексные соединения с координационным числом меньше 12, со сложной несимметричной структурой, переменного состава и строения.

Степень окисления +4 характерна для актиноидов от Th до Cm, причем максимальная стабильность у Th. Высшая степень окисления +6 реализуется в соединениях U, Pu, Np, Am, Cm. Также получены Np^{+7} и Pu^{+7} . Наибольшая устойчивость степени окисления +6 у U, но для ряда Np–Cm она реализуется в щелочных средах в среде окислителей.

Гидролизуемость для ионов актиноидов уменьшается в ряду: $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^{+}$. Устойчивость комплексных соединений растет в ряду: $M^{4+} > MO_2^{2+} = M^{3+} > MO_2^{+}$ для карбонатов, оксалатов, сульфатов, хлоридов, нитратов, фторидов. Устойчивость комплексов в общем случае растет при увеличении отношения эффективного заряда к радиусу.

Me(Э). Th–Lr стоят левее H_2 .

O_2 . Для ряда Bk–Lr. Соединения Th–Cm – сильные восстановители.

O_2 . Соединения Th, U, Np, Pu не проявляют окислительных свойств.

A в ряду Am–Lr идет усиление окислительной активности.

$Э(OH)_3$. Am–Lr проявляют только основные свойства.

$Э(OH)_4$. Th, U–Pu – то же самое.

ЭX_3 . Соли Th, U, Np, Pu – сильные восстановители. Соли Am–Lr стабильны в окислительно-восстановительном отношении, гидролизу не подвергаются.

ЭX_4 , $\text{ЭX}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединения Th, U, Np, Pu – сильные окислители, устойчивы к гидролизу.

$\text{ЭO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2; 2,5; 3$). U, Np, Pu плохо растворимы в воде, и это используют для селективного выделения U, Np, Pu из раствора.

$\text{ЭO}_2\text{X}_2$ (соли). Соли уранила UO_2^{2+} устойчивее остальных в растворе.

Свойства и важнейшие соединения

Торий (Th). Содержание тория в земной коре около 10^{-3} % (масс.) и поэтому он относится к рассеяным металлам.

Известно 13 изотопов с A (атомная масса) = 223 ÷ 235, но природный Th нацело состоит из ^{232}Th . Th – серебристо-белый тугоплавкий пластичный металл ($t_{\text{кип}} = 3390^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 1054^\circ\text{C}$). Он является активным металлом, $E^0(\text{Th}^{4+}/\text{Th}^0) = -1,9$ В. На воздухе и в воде устойчив из-за наличия оксидной пленки ThO_2 . В минеральных кислотах растворяется медленно; в соляной кислоте легко растворяется лишь $\frac{1}{4}$ часть тория, остальная часть остается в виде нерастворимого осадка; концентрированная HCl пассивирует его. При повышенной температуре он реагирует со многими неметаллами: с H_2 ($t > 300^\circ\text{C}$), с N_2 ($t = 650^\circ\text{C}$), с NaI , S (при $t > 450^\circ\text{C}$). Со щелочами он не взаимодействует. Легко образует сплавы с Fe, Co, Ni, Cu, Au, Pb, Al. Он пирофорен. Характерная степень окисления + 4.

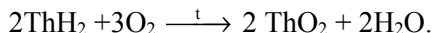
Гидриды

При действии H_2 на металлический Th образуются гидриды переменного состава: ThH_2 и Th_4H_{15} . Торий становится хрупким с черной пористой поверхностью. Гидриды, как и сам торий, пирофорны на воздухе.

Оксиды

ThO_2 – белый тугоплавкий не растворяющийся в воде (и химически с ней не взаимодействует) и разбавленных минеральных кислотах, со щелочами не взаимодействующий.

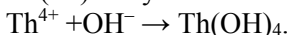
$\text{Th} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{ThO}_2$ – этот оксид после прокаливания становится химически инертным.



Соли, гидроксиды

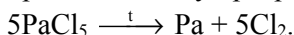
$\text{Th}(\text{OH})_4$ – гидроксид тория (IV) (белый) проявляет слабые основные свойства; его получают по обменным реакциям; хорошо растворимы соли нитраты, умеренно – сульфаты, плохо – фосфаты, карбонаты, йодаты и др. Но их можно растворить за счет комплексообразования (координационные числа 8, 9, 10). Его соли гидролизуются с образованием иона торила ThO_2^{2+} . Их тетрагидрохлориды в воде плохо растворимы и тугоплавки.

Гидроксид тория (IV) получают так:

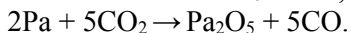
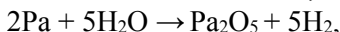
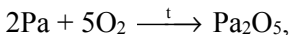


Протактиний (Pa). Известно 14 изотопов протактиния с $A = 224 \div 237$, но Pa относится к редким элементам ($\sim 10^{-10} \%$ масс.). Он сопутствует урану в руде, так как напрямую зависит от него ($3 \cdot 10^{-7}$ частей от руды), ведь он является его «отцом» по радиоактивному ряду.

Его руду спекают с Na_2CO_3 , потом обрабатывают раствором HNO_3 или H_2SO_4 , после этого образующийся осадок спекают со щелочью и дальше растворяют в HCl . Так получают PaCl_5 , который подвергается такому превращению:



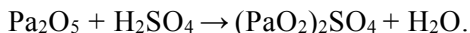
Pa – серебристо-белый металл; $\rho = 15,4 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1575^\circ\text{C}$, тускнеющий на воздухе из-за образования на поверхности оксида:



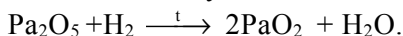
Он обладает диморфизмом: α -Pa и β -Pa. В своих соединениях проявляет степени окисления от +2 до +5. Степень окисления +2 мало характерна и реализуется в основном в субоксиде PaO. Наиболее типичны степени окисления, равные +4 и +5.

Оксиды

Образуемый оксид Pa_2O_5 (белый цвет) устойчив по отношению к воде, имеет основной характер:



Другие оксиды можно получить так:



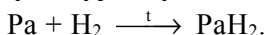
Данный оксид черного цвета, плохо растворим в кислотах, но реагирует с HF за счет комплексобразования, и при этом он обладает основными свойствами.

Гидроксиды

$\text{Pa}(\text{OH})_5$, $\text{PaO}(\text{OH})_3$ – гидроксиды, представляющие собой основания.

Другие соединения

С водородом Pa реагирует при температуре 250–300 °C:



Соединения с галогенами: PaF_4 , PaF_5 , PaCl_4 , PaCl_5 , PaOCl_3 . Все галогениды Pa летучи.

Комплексные соединения у Pa (V) бывают такие: фторидные, аква, сульфатные, цитратные, карбонатные и тартратные.

Уран (U). Его основные минералы: U_3O_8 (настуран, урановая смолка), $x\text{UO}_3 \cdot y\text{UO}_2$ (урановая чернь), $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (карнотит), UO_{2-3} (настуран). Содержание урана в природе (кларк): $3 \cdot 10^{-4} \%$ (масс.). Он представляет собой смесь трех изотопов: ^{238}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет; 99,3 %), ^{235}U ($T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ лет; 0,7 %), ^{234}U ($T_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5$ лет; 0,005 %). В настоящее время известно 11 изотопов с $A = 227 \div 240$, из которых наиболее важен ^{233}U .

U – мягкий металл серо-стального цвета; $\rho = 19,22 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1132 \text{ °C}$. Имеет три полиморфных модификации: α -, β -, γ -формы. Это активный металл ($E^0(\text{U}^{3+}/\text{U}^0) = -1,79 \text{ В}$), реагирующий с большинством элементов Периодической системы. В своих соединениях он проявляет степень окисления от +2 до +6, но устойчивы только +4 и +6.

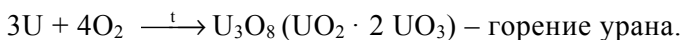
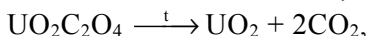
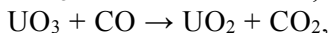
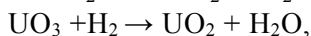
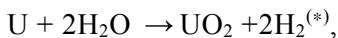
Металлический U реагирует с водой, быстро взаимодействует с растворами HNO_3 , HCl ; медленно – с H_3PO_4 , H_2SO_4 и HF с выделением H_2 (кроме HNO_3), в щелочах он не растворяется. По отношению к неметаллам металлический U очень активен. Так, при хранении на воздухе уран желтеет, а затем чернеет вследствие образования оксидов и гидратов оксидов. С

такими металлами, как Al, Pb, Ni, Te, образует интерметаллиды, с Mo, Nb, Ti, Zr – твердые растворы, а с Li, Na, Ca, Mg, W, Th, Cr не образует вообще твердых растворов и интерметаллидов. Дисперсный U пирофорен, как и его гидрид. В водных растворах степень окисления +6 является наиболее устойчивой, координационное число U (+4;+6) равно 8.

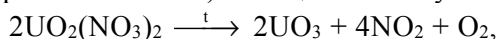
Оксиды

Его оксиды: UO, UO₂, U₄O₉, U₃O₈ (UO₂ · 2UO₃).

UO₂ – основной оксид коричневого цвета можно получить так:



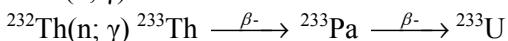
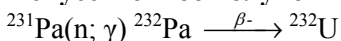
UO₃ – амфотерный оксид желто-оранжевого цвета, который с водой дает ряд гидратов: H₂UO₄ (урановая кислота) и H₂U₂O₇ (диурановая кислота). Реакции его получения:



или



Искусственное получение изотопов урана



Принципы получения и очистки U:

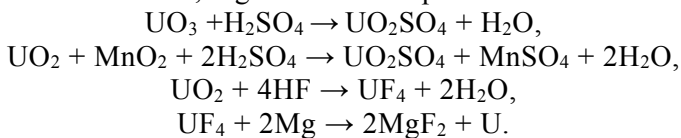
- 1) концентрирование руды;
- 2) перевод – выщелачивание в водную фазу (обжиг или кальцинирование перед этим);
- 3) извлечение U ионообменными смолами, экстракция растворителями с осаждением урана.

Все методы концентрации имеют небольшую спецификацию, т. е. небольшой круг применения, следовательно, они малоприбыльны и бесполезны (содержание U в руде около

* Идет попутная реакция за счет выделяющегося водорода: $U + H_2 \rightarrow UH_3$.

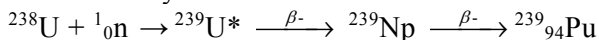
0,5 %). Поэтому применяется полуручной метод сортировки по определению радиации.

Подробный план по извлечению урана представлен так: в основном в урановой руде присутствует урановая смолка, её обрабатывают минеральными кислотами (H_2SO_4 и др.) вместе с окислителями. Таким образом, весь уран находится в растворе в виде сульфатных комплексов с координационными числами 2; 3. Далее этот раствор урана концентрируют. Теперь уранилы переводят в оксиды, которые затем фторируют с последующим восстановлением Ca, Mg по металлотермии:

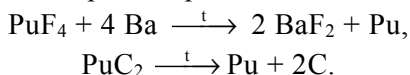


Плутоний (Pu) – самый важный и наиболее изученный за-урановый элемент. Известно 18 изотопов с $A = 232\div 246$. Важный из них Pu^{239} ($T_{1/2} = 2,44 \cdot 10^4$ лет), который, как U 235-й и 233-й, способен к цепной реакции деления, при этом плутоний делится лучше. Плутоний обычно содержится в урановых рудах в качестве естественной примеси к урану как продукт радиоактивного превращения урана. Считают, что плутоний образуется в урановых рудах в результате захвата нейтронов ядрами урана. В СССР первые опыты по получению ^{239}Pu были начаты в 1943–1944 гг. под руководством академиков И.В. Курчатова и В.Г. Хлопина. Впервые плутоний в СССР был выделен из облученного нейтронами урана в 1945 г. В предельно сжатые сроки были выполнены обширные исследования свойств плутония, и в 1949 г. в СССР начал работать первый завод по радиохимическому выделению плутония.

Сейчас его получают так:



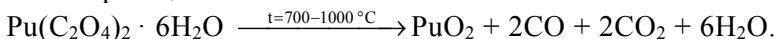
Металлический Pu обычно получают восстановлением PuF_3 , PuF_4 или PuO_2 парами бария, кальция или лития:



Pu – серебристо-белый металл, $\rho = 19,82 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 639 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3352 \text{ }^\circ\text{C}$. Имеет 6 полиморфных модификаций, степень окисления от 2 до 8, наиболее характерная +4. Он является активным металлом ($E^0(\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^0) = -2,03 \text{ В}$).

Оксиды и гидроксиды

$\text{Pu} + \text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{PuO}_2$ (коричневый). Его можно получить и по такой реакции:



Известны также и PuO , Pu_2O_3 и фаза переменного состава $\text{Pu}_2\text{O}_3 - \text{Pu}_4\text{O}_7$.

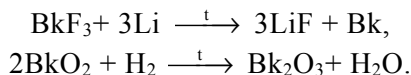
Pu^{3+} и Pu^{4+} соответствуют гидроксиды $\text{Pu}(\text{OH})_3$ и $\text{Pu}(\text{OH})_4$, первый из которых самопроизвольно окисляется O_2 воздуха, при этом переходя во второй.

Кюрий (Cm) – известны изотопы с $A = 238 \div 250$. Его получают металлотермическим восстановлением CmF_3 . Cm – серебристый металл, кристаллизующийся в двух формах. У него $t_{\text{пл}} = 1374 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 13,5 \text{ г/см}^3$. Является активным металлом ($E^0(\text{Cm}^{3+}/\text{Cm}^0) = -2,31 \text{ В}$). В разбавленных кислотах он легко растворяется с образованием Cm^{3+} .

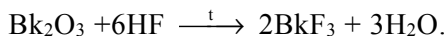
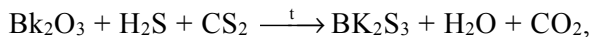
С кислородом образует два оксида: Cm_2O_3 и CmO_2 . Его производное Cm^{4+} – сильный окислитель. Галогениды Cm известны для всех элементов, они образуют комплексные соединения с галогенидами щелочными металлов. Также у Cm есть комплексные соединения с такими лигандами: NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CNS^- . $\text{Cm}(\text{OH})_3$ проявляет основные свойства.

Берклий (Bk) – первый представитель второй семерки актиноидов. Известно 7 изотопов с $A = 243 \div 251$.

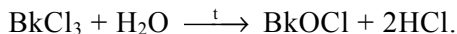
Bk – активный металл ($E^0(\text{Bk}^{3+}/\text{Bk}^0) = -2,4 \text{ В}$), $t_{\text{пл}} = 980 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1850 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 14,8 \text{ г/см}^3$, есть две модификации: УГП, ГК. Проявляет степени окисления +3, +4:



$\text{Bk}(\text{OH})_3$ – основной гидроксид светло-зеленого цвета, получается при действии NH_3 на соли Bk^{3+} , из его солей растворимы в воде нитраты и галогениды (кроме фторида), труднорастворимы ортофосфаты и фториды. Получен также и $\text{Bk}(\text{OH})_4$.



Аналогичным образом получены хлориды. Известны галогениды состава BkHal_3 , также получен и BkF_4 .



Биологическое действие ионизирующих излучений (б.д.и.и.)

Исследования б.д.и.и. были начаты сразу после открытия рентгеновского излучения (1895) и радиоактивности (1896). В 1896 г. русский физиолог И.Р. Тарханов показал, что рентгеновское излучение, проходя через живые организмы, нарушает их жизнедеятельность. Особенно интенсивно стали развиваться исследования б.д.и.и. с началом применения атомного оружия (1945), а затем и мирного использования атомной энергии. Для нее характерен ряд общих закономерностей:

1. Глубокие нарушения жизнедеятельности вызываются ничтожно малыми количествами поглощаемой энергии. Так, энергия, поглощённая телом млекопитающего животного или человека при облучении смертельной дозой, была бы эквивалентна нагреву тела на $0,001^\circ\text{C}$. Попытки объяснить это «несоответствие» привели к созданию теории мишени, согласно которой лучевое повреждение развивается при попадании энергии в особенно радиочувствительную часть клетки – «мишень».

2. Она не ограничивается подвергнутым облучению организмом, может распространяться и на последующие поколения, что объясняется действием на наследственный аппарат организма. Именно эта особенность очень остро ставит перед человечеством вопросы изучения защиты организма от излучений.

3. Для нее характерен скрытый (латентный) период (т. е. развитие лучевого поражения наблюдается не сразу), который может варьироваться от нескольких минут до десятков лет в зависимости от дозы облучения, радиочувствительности организма. Так, при облучении в очень больших дозах (десятки тысяч рад) можно вызвать «смерть под лучом», длительное же облучение в малых дозах ведёт к изменению состояния нервной и других систем, к возникновению опухолей спустя годы после облучения.

Радиочувствительность разных видов организмов различна. Смерть половины облученных животных (при общем облучении) в течение 30 суток после облучения (летальная доза – ЛД 50/30) вызывается следующими дозами рентгеновского излучения: морские свинки 250 р, собаки 335 р, обезьяны 600 р, мыши 550–650 р, караси (при 18 °С) 1800 р, змеи 8000–20000 р. Более устойчивы одноклеточные организмы.

Большое значение имеют также возраст, физиологическое состояние, интенсивность обменных процессов организма, а также условия облучения. При этом также играют роль: мощность, ритм и характер облучения (однократное, многократное, прерывистое, хроническое, внешнее, общее или частичное, внутреннее), его физические особенности, определяющие глубину проникновения энергии в организм (рентгеновское и гамма-излучение проникает на большую глубину, альфа-частицы – до 40 мкм, бета-частицы – на несколько миллиметров), плотность вызываемой излучением ионизации. Если источником излучения служат попавшие в организм радиоактивные изотопы, то имеет значение их химическая характеристика, определяющая участие изотопа в обмене веществ, концентрацию в том или ином органе, а следовательно, и характер облучения организма.

Первичное действие радиации любого вида на любой биологический объект начинается с поглощения энергии излучения, что сопровождается возбуждением молекул и их ионизацией. При ионизации молекул воды (косвенное действие излучения) в присутствии кислорода возникают активные радикалы (ОН- и др.), гидратированные электроны, а также молекулы перекиси водорода, включающиеся затем в цепь химических реакций в клетке. При ионизации органических молекул (прямое действие излучения) возникают свободные радикалы, которые, включаясь в протекающие в организме химические реакции, нарушают течение обмена веществ и, вызывая появление не свойственных организму соединений, нарушают процессы жизнедеятельности. При облучении в дозе 1000 р (рентген) в клетке средней величины возникает около 1 млн таких радикалов. Большое значение имеет и миграция энергии по молекулам биополимеров, в результате которой поглощение энергии, про-

исшедшее в любом месте макромолекулы, приводит к поражению её активного центра. Физико-химические процессы, лежащие в основе биологического действия (т. е. поглощение энергии и ионизация молекул) занимают доли секунд.

Последующие же процессы лучевого повреждения развиваются медленнее. Образовавшиеся активные радикалы нарушают нормальные ферментативные процессы в клетке, уменьшается количество богатых энергией соединений. Особенно чувствителен к облучению синтез ДНК в интенсивно делящихся клетках. Таким образом, в результате цепных реакций, возникающих при поглощении энергии излучения, изменяются многие компоненты клетки, в том числе макромолекулы (ДНК, ферменты и др.) и сравнительно малые молекулы (АДТФ, коферменты и др.). Это приводит к нарушению ферментативных реакций, физиологических процессов и клеточных структур. Наиболее важно нарушение клеточного деления – митоза. При облучении в сравнительно малых дозах наблюдается временная остановка митоза. Большие дозы могут вызвать полное прекращение деления или гибель клеток. Нарушение нормального хода митоза сопровождается хромосомными перестройками, возникновением мутаций, ведущими к сдвигам в генетическом аппарате клетки, а следовательно, к изменению последующих клеточных поколений (цитогенетический эффект). При облучении половых клеток многоклеточных организмов нарушение генетического аппарата ведёт к изменению наследственных свойств развивающихся из них организмов. Многочисленные данные показывают, что клетки наиболее радиочувствительны в период деления: облучением поражаются прежде всего растущие ткани, поэтому облучение наиболее опасно для детей и беременных женщин. На этом же основана и радиотерапия опухолей – растущая ткань опухоли погибает при облучении в дозах, которые меньше повреждают окружающие нормальные ткани. Возникающие в облучаемых клетках изменения ведут к нарушениям в тканях, органах и жизнедеятельности всего организма, нарушениям обмена веществ и нейроэндокринной системы, а также повреждениям генетического аппарата клеток тела. Растения, по сравнению с животными, более радиоустой-

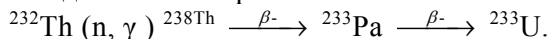
чивы. Облучение в небольших дозах может стимулировать жизнедеятельность растений – прорастание семян, интенсивность роста корешков, накопление зелёной массы и др.

Применение

Th, Pa, U, Pu используют в ядерной энергетике и как ответствующий боезаряд в оружии массового поражения, а также как компонент некоторых сплавов.

Остальные актиноиды используются как стартовый материал для синтеза новых элементов, т. е. представляют пока только научный интерес по границе периодической системы; некоторые актиноиды используют как излучающий материал для различных измерений и как портативный источник энергии на спутниках.

Th в малых количествах применяют в электронике и как катализатор в некоторых процессах, используют также в сплавах с Mg для его упрочнения и повышения химической стойкости, но в основном в ядерной технике для получения ^{233}U , делящегося на медленных нейтронах:



U используют в АЭС как источник энергии, также его применяют в различных индикаторах (α -, β -излучатель), а также для получения ружейного Pu и как начинку атомных бомб, применяют также грязные бомбы с U остатками.

Np используют для получения Pu, а также как источник энергии на космических кораблях, для создания навигационных буёв, в медоборудовании.

^{243}Am применяют в толщинометрах и как источник мягкого монохроматического γ -излучения.

Его используют и в диагностике нарушения щитовидной железы.

^{238}Pu используют как миниатюрный электрогенератор в кардиостимуляторах.

^{252}Cf – терапевтический реагент для лечения рака.

Список рекомендуемой литературы

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия: учебник. 2-е изд., перераб. и доп. М., 2003. 743 с.
2. *Угай Я.А.* Общая и неорганическая химия: учебник. 2-е изд., перераб. и доп. М., 2000. 528 с.
3. *Третьяков Ю.Д.* Неорганическая химия: учебник: в 3 т. М., 2004–2007.
4. *Голованова О.А., Зырянова И.М.* Химическая связь и комплексные соединения. Омск, 2004. 210 с.
5. *Мухин В.А.* Окислительно-восстановительные процессы: учебное пособие. Омск, 2009. 160 с.
6. *Мухин В.А., Зырянова И.М.* Периодический закон и его следствия: учебно-методическое пособие. Омск, 2001. Ч. 1. 99 с.
7. Методические материалы для студентов химического факультета / сост. В.А. Мухин, О.А. Голованова. Омск, 2008. 54 с.
8. Методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов I курса химического факультета ОмГУ (I и II семестр). Омск, 2008. 94 с.
9. URL: www.alhimik.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Введение | 3 |
| 1. Общие свойства металлов | 5 |
| 2. Общая характеристика металлов первой группы главной подгруппы (s-элементы)..... | 9 |
| 3. Общая характеристика металлов второй группы главной подгруппы (s-элементы)..... | 52 |
| 4. Общая характеристика металлов третьей группы главной подгруппы (p-элементы) | 118 |
| 5. Общая характеристика металлов четвертой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 174 |
| 6. Общая характеристика металлов пятой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 207 |
| 7. Общая характеристика металлов шестой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 237 |
| 8. Общая характеристика металлов седьмой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 290 |
| 9. Общая характеристика металлов восьмой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 325 |
| 10. Общая характеристика металлов первой группы побочной подгруппы (d-элементы) | 413 |
| 11. Общая характеристика металлов второй группы побочной подгруппы (d-элементы) | 462 |
| 12. Общая характеристика металлов третьей группы побочной подгруппы (d-элементы) | 508 |
| 13. Общая характеристика металлов третьей группы побочной подгруппы (f-элементы) | 516 |
| Список рекомендуемой литературы..... | 549 |

Учебное издание

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие
(для студентов химического факультета
направлений бакалавров
«Химия» и «Химическая технология»)

Составитель
Голованова Ольга Александровна

Редактор *С.А. Львова*
Технический редактор *Е.В. Лозовая*
Дизайн обложки *З.Н. Образова*

Подписано в печать 15.07.2015. Формат бумаги 60х84 1/16.
Печ. л. 34,5. Усл. печ. л. 32,1. Уч.-изд. л. 30,6. Тираж 100 экз. Заказ 155.

Издательство Омского государственного университета
644077, г. Омск, пр. Мира, 55а
Отпечатано на полиграфической базе ОмГУ
644077, г. Омск, пр. Мира, 55а