

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

И. В. Росин, Л. Д. Томина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 2

Химия *s*-, *d*- и *f*-элементов

УЧЕБНИК



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует
ФИРО рекомендует

ЮРАЙТ
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

И. В. Росин, Л. Д. Томина

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 2 ХИМИЯ S-, D- И F-ЭЛЕМЕНТОВ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным
направлениям и специальностям*

*Рекомендовано Государственным образовательным учреждением высшего
профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева» в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим направлениям подготовки и специальностям*

**Книга доступна на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт. Библиотека»**

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

P75

Авторы:

Росин Игорь Владимирович — кандидат химических наук, профессор, старший научный сотрудник;

Томина Людмила Дмитриевна — кандидат химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

Рецензент:

Соловьев С. Н. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Росин, И. В.

P75

Общая и неорганическая химия. В 3 томах. Том 2. Химия s-, d- и f-элементов : учебник для вузов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 492 с. — (Высшее образование). — Текст непосредственный.

ISBN 978-5-534-02292-6 (т. 2)

ISBN 978-5-534-02293-3

Издание представляет собой комплект из трех томов. Новизна и принципиальное отличие данного учебника в системном и интегральном подходе на основе Периодической системы элементов Д. И. Менделеева не в восьмигрупповом, а в восемнадцатигрупповом варианте, принятом и утвержденном Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC) в 1989 г. Это вариант был предложен изначально Д. И. Менделеевым.

В учебник включены разделы по общей и неорганической химии. В общие разделы введены в соответствии с программой курса углубленные теоретические современные представления о строении вещества, газообразном, жидком и кристаллическом состояниях вещества, диаграммы состояния. Освещены актуальные прикладные направления и разработки, например, в области создания новых источников тока. В каждом разделе приведены примеры, рассказывающие о современном применении химии в промышленности и практической жизни, в том числе об экологических аспектах из реальной жизни.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Росина И. В.:

<https://www.urait.ru/inform>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12; e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-02292-6 (т. 2)

ISBN 978-5-534-02293-3

© Росин И. В., Томина Л. Д., 2016

© ООО «Издательство Юрайт», 2022

Оглавление

Предисловие	4
-------------------	---

Раздел II.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 12. Группа 1.....	13
12.1. Водород. Химия воды	13
12.2. Щелочные металлы	40
Глава 13. Группа 2.....	85
Глава 14. Группа 3.....	127
14.1. Редкоземельные элементы	127
14.2. Актиний и актиниды.....	157
Глава 15. Группа 4.....	182
Глава 16. Группа 5.....	209
Глава 17. Группа 6.....	245
Глава 18. Группа 7.....	291
Глава 19. Группы 8, 9 и 10	334
19.1. Элементы триады железа (Fe, Co, Ni).....	335
19.2. Палладиево-платиновые элементы	373
19.3. Сверхтяжелые элементы групп 8—10	418
Глава 20. Группа 11	422
Глава 21. Группа 12.....	463
Рекомендуемая литература	491

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебник «Общая и неорганическая химия» может быть использован как справочное издание по фундаментальному курсу общей и неорганической химии для будущих бакалавров, дипломированных специалистов и магистров, обучающихся на технологических и химико-технологических факультетах высших учебных заведений. Новизна и принципиальное отличие от издававшихся ранее учебников и учебных пособий состоит в интегральном систематическом подходе к преподаванию этой фундаментальной дисциплины на основе Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (далее — Периодическая система элементов), принятой Международным союзом теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) в 1989 г. (18 групп).

В учебнике не только излагаются основные химические законы, но и приводятся многочисленные примеры роли химии в жизни современного общества. Структура и подбор материала пособия соответствуют его основной идее — связи строения атомов и молекул с реакционной способностью неорганических соединений. Учебник соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту.

Книга написана на основании курса лекций по общей и неорганической химии, читаемого авторами в Московском государственном открытом университете студентам химико-технологических специальностей.

Учебник состоит из двух разделов: «Общая химия» и «Неорганическая химия». Во втором разделе (главы 12–28) изложены способы получения и свойства химических элементов и их соединений в зависимости от строения электронных оболочек атомов (химия *s*-, *d*-, *f*- и *p*-элементов). Последовательность изложения теоретического материала находится в соответствии с 18-групповым вариантом Периодической системы химических элементов. Отдельная глава отведена основам химии органических соединений

(глава 24). Вопросы экологии и физиологического воздействия рассматриваемых химических элементов и веществ обсуждаются по каждой группе.

Физические данные цитируются по следующим источникам: The Chemist's Companion : A Handbook of Practical Data, Techniques and References. Wiley; New York, 1972, а также по русскому переводу: Спутник химика. М. : Мир, 1976; Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах. М. : Че Ро, 2002. Вопросы номенклатуры адаптированы к русским изданиям химической литературы, что разрешено ИЮПАК.

Замечательным отечественным ученым-химикам и педагогам: Н. Д. Зелинскому, А. А. Баландину, В. А. Кистяковскому, И. А. Каблукову, А. Ф. Капустинскому, Н. Л. Глинке, М. Ф. Шостаковскому и многим другим, а также будущим химикам-исследователям посвящаем эту книгу.

Авторы надеются, что студенты химико-технологических специальностей вузов найдут рассмотренный подход к учебному материалу целесообразным. Учебник может быть также полезен для аспирантов, преподавателей и всех, кто работает в области неорганической химии или интересуется ее проблемами.

Просим сообщить свое мнение о книге по адресу: 107996, Москва, ул. П. Корчагина, д. 22, кафедра общей и неорганической химии МГОУ.

Раздел II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Химия элементов рассматривается по группам, всего 18 групп. Группы 1, 2 представляют *s*-элементы, с 3-й по 12-ю группу — *d*-элементы, являющиеся металлами, и с 13-й по 18-ю группу — *p*-элементы. В группу 3 включены 14 элементов — редкоземельных лантанидов и 14 элементов актинидов, обладающих радиоактивностью (*f*-элементы).

Знакомство с материалом позволит студентам:

- **знать**, что *s*-, *p*- и *d*-элементы проявляют общие закономерности в свойствах по группам Периодической таблицы Д. И. Менделеева. Все внешние электроны *s*-элементов являются валентными и принимают участие в образовании химических связей, что соответствует номерам групп 1 и 2, а также разности 18 минус номер группы *p*-элемента. Необходимо знать и записывать электронную формулу элемента, изучить его физические свойства, сродство к электрону, электроотрицательность, относительную электроотрицательность, нахождение в природе, получение чистых элементов, характерные степени окисления с образованием оксидов, гидроксидов основного, кислотного или амфотерного характера, гидридов, важнейших солей, карбониллов, комплексных соединений. Материал изложения систематизирован и начинается с общей характеристики каждой группы, электронного строения и реакционной способности. Знать изменения физических и химических свойств химических элементов по группе (сверху вниз) и по периоду (слева направо), связывая со сродством к электрону, энергией ионизации и относительной электроотрицательностью атомов. Далее следует изложение нахождения в природе каждого химического элемента, некоторые индивидуальные характеристики, химические свойства простых веществ (по степеням окисления), соединения с кислородом, кислородные и безкислородные соединения и их производные, сульфаты, нитраты, сульфиды, нитриды, карбиды, комплексные соединения. Практическое применение освещено отдельным подразделом, так же как физиологическая активность элементов и их соединений;

- **уметь** сравнивать свойства химических элементов по группе и по периоду, применять, где существуют, качественные реакции на элементы (проба Бейльштейна), грамотно составлять уравнения реакций с учетом основных химических законов, рассчитывать окислительно-восстановительные реакции на основе ионно-электронных уравнений. Решать проблемы защиты материалов от коррозии и практического использования. Достаточно серьезно относиться к проблемам техники безопасной работы и экологического воздействия;

- **владеть** в полном объеме химией элементов и их соединений.

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

${}_1\text{H}$												${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_2\text{He}$	
${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$																	$_{10}\text{Ne}$
$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$												$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$
$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$	$_{21}\text{Sc}$	$_{22}\text{Ti}$	$_{23}\text{V}$	$_{24}\text{Cr}$	$_{25}\text{Mn}$	$_{26}\text{Fe}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$	$_{29}\text{Cu}$	$_{30}\text{Zn}$	$_{31}\text{Ga}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{34}\text{Se}$	$_{35}\text{Br}$	$_{36}\text{Kr}$	
$_{37}\text{Rb}$	$_{38}\text{Sr}$	$_{39}\text{Y}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{41}\text{Nb}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{43}\text{Tc}$	$_{44}\text{Ru}$	$_{45}\text{Rh}$	$_{46}\text{Pd}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{49}\text{In}$	$_{50}\text{Sn}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$	$_{54}\text{Xe}$	
$_{55}\text{Cs}$	$_{56}\text{Ba}$	$_{57}\text{La}$	$_{72}\text{Hf}$	$_{73}\text{Ta}$	$_{74}\text{W}$	$_{75}\text{Re}$	$_{76}\text{Os}$	$_{77}\text{Ir}$	$_{78}\text{Pt}$	$_{79}\text{Au}$	$_{80}\text{Hg}$	$_{81}\text{Tl}$	$_{82}\text{Pb}$	$_{83}\text{Bi}$	$_{84}\text{Po}$	$_{85}\text{At}$	$_{85}\text{Rn}$	
$_{87}\text{Fr}$	$_{88}\text{Ra}$	$_{89}\text{Ac}$	$_{104}\text{Rf}$	$_{105}\text{Db}$	$_{106}\text{Sg}$	$_{107}\text{Bh}$	$_{108}\text{Hs}$	$_{109}\text{Mt}$	$_{110}\text{Ds}$	$_{111}\text{Rg}$								

$_{58}\text{Ce}$	$_{59}\text{Pr}$	$_{60}\text{Nd}$	$_{61}\text{Pm}$	$_{62}\text{Sm}$	$_{63}\text{Eu}$	$_{64}\text{Gd}$	$_{65}\text{Tb}$	$_{66}\text{Dy}$	$_{67}\text{Ho}$	$_{68}\text{Er}$	$_{69}\text{Tm}$	$_{70}\text{Yb}$	$_{71}\text{Lu}$
$_{90}\text{Th}$	$_{91}\text{Pa}$	$_{92}\text{U}$	$_{93}\text{Np}$	$_{94}\text{Pu}$	$_{95}\text{Am}$	$_{96}\text{Cm}$	$_{97}\text{Bk}$	$_{98}\text{Cf}$	$_{99}\text{Es}$	$_{100}\text{Fm}$	$_{101}\text{Md}$	$_{102}\text{No}$	$_{103}\text{Lr}$

Глава 12

ГРУППА 1

Состав группы 1: водород и щелочные металлы

В первую группу элементов восемнадцатигруппового варианта Периодической таблицы элементов входят *водород* (H) и щелочные металлы: *литий* (Li), *натрий* (Na), *калий* (K), *рубидий* (Rb), *цезий* (Cs) и *франций* (Fr), имеющие электронную конфигурацию ns^1 . Элемент франций, завершающий группу 1, является радиоактивным с очень малым периодом полураспада $T_{1/2} = 21,8$ мин у самого «долгоживущего» изотопа ^{223}Fr .

12.1. Водород. Химия воды

Водород

Общая характеристика. Физические свойства

Выделение горючего газа при взаимодействии кислот и металлов наблюдали в XVI—XVII вв. в период зарождения химии как науки. Знаменитый английский физик и химик Г. Кавендиш в 1766 г. исследовал этот газ и назвал его «горючим воздухом». При сжигании «горючий воздух» давал воду, но приверженность Кавендиша теории флогистона помешала ему сделать правильные выводы. Французский химик А. Лавуазье совместно с инженером Ж. Менье, используя специальные газометры, в 1783 г. осуществил синтез воды, а затем и ее анализ, разложив водяной пар раскаленным железом. Таким образом, он установил, что «горючий воздух» входит в состав воды и может быть из нее получен. А. Лавуазье дал водороду название *hydrogène* (от лат. *hydro* — вода и греч. *gennaō* — рождаю, т.е. рождающий

воду). Русское наименование «водород» предложил химик М. Ф. Соловьев в 1824 г.

Изолированный атом водорода Н имеет электронную конфигурацию $1s^1$. Высшая степень окисления водорода +1 при удалении электрона (протон); низшая степень окисления –1 (гидрид-анион), в которой он имеет структуру благородного газа гелия и его электронное окружение $1s^2$. В молекулярной форме водород имеет $T_{пл} = -259,2^\circ\text{C}$ и $T_{кип} = -252,8^\circ\text{C}$; атомный радиус $\sim 0,1$ нм, ионный радиус $\text{H}^+ - 0,038$ нм. Высокий поляризующий эффект протона H^+ связан с его очень малыми размерами. Потенциал ионизации водорода $\text{H} - \bar{e} \rightarrow \text{H}^+$ составляет 13,6 эВ. Протон можно обнаружить только в плазме. В состоянии гидрид-аниона $\text{H}^- (1s^2)$ с двумя электронами его радиус становится очень большим (например, 0,208 нм в кристаллах гидрида натрия NaH) и легко деформируемым в зависимости от партнера.

Плотность положительного заряда протона H^+ и его поляризующее действие настолько велики, что с элементами-неметаллами он образует ковалентные связи (вода, галогеноводороды, амины, углеводороды и т.д.). Катион H^+ настолько энергетически реакционноспособен, что в обычных условиях существовать не может. Катионы H^+ мгновенно протонируют молекулы воды с образованием иона оксония или гидроксония H_3O^+ ($\Delta_f H_{298}^0 = -1121,3$ кДж/моль). Структура иона гидроксония — тригональная уплощенная пирамида с углом между связями $\text{O} - \text{H}$ в 115° . В водных растворах ион гидроксония гидратирован и имеет состав $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Стандартные электродные потенциалы H_2 составляют $E_{\text{H}_2/2\text{H}^+}^0 = -0,41$ В при pH 7 и $-0,83$ В при pH 14; $E_{\text{H}_2/2\text{H}^-}^0 = -2,25$ В. Отсюда ясно, что соединения, содержащие гидрид-анион H^- , являются сильными восстановителями.

Изотопный состав. Нахождение в природе

Водород имеет четыре изотопа:

${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{D}$	${}^3_1\text{T}$	${}^4_1\text{H}$
протий	дейтерий	третий	

Обычный («легкий») водород ${}^1_1\text{H}$ называют протием. Он представляет собой протон с одним электроном, находящимся на s-орбитали. Протий — необычный элемент, так как в его ядре нет нейтронов. Содержание протия в природной

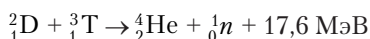
плеяде изотопов водорода составляет 99,8%. Если в ядре появляется нейтрон, то такой водород называется дейтерием ${}^2_1\text{D}$. Природный водород содержит небольшую долю HD и D_2 . Доля дейтерия в природной плеяде изотопов — 0,02%. Благодаря близости свойств протия и дейтерия можно замещать протий на дейтерий. Такие дейтерированные соединения относятся к так называемым меткам. Смешивая соединения дейтерия с обычным водородсодержащим веществом, можно изучать пути, природу и механизм многих реакций. Таким методом пользуются для изучения биологических и биохимических реакций, например процессов пищеварения. Третий нуклид водорода — тритий (${}^3_1\text{T}$) присутствует в природе в следовых количествах ($10^{-7}\%$). В отличие от стабильного дейтерия тритий радиоактивен и имеет период полураспада 12,26 года. Тритий и тритиды металлов используют для получения ядерной энергии. В настоящее время искусственно получен очень неустойчивый нуклид водорода с массой 4. Изотопы водорода отличаются по своим физическим характеристикам. Так, легкий водород (протий) кипит при температуре $-252,6^\circ\text{C}$, а температура кипения его изотопов отличается от этой величины на $3,2^\circ\text{C}$ (дейтерий) и $4,5^\circ\text{C}$ (тритий).

Масса легкого нуклида водорода (протия) определена с высочайшей точностью 1,007276470 а.е.м. Столь точное значение массы имеет большое значение во многих расчетах ядерных реакций. Если известна сумма масс ядер реагирующих веществ и сумма масс всех входящих в ядро элементарных частиц, то можно вычислить *дефект массы* и, пользуясь известной формулой $E = mc^2$, можно рассчитать энергетический эффект. Вычислим массу ядра гелия, в составе которого два нейтрона и два протона:

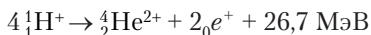
$$2 \cdot 1,00728 + 2 \cdot 1,00867 = 4,03190 \text{ а.е.м.}$$

В действительности масса ядра гелия равна 4,0026 а.е.м., т.е. примерно на 0,03 а.е.м. меньше. Эта масса (дефект массы), превращенная в энергию, согласно уравнению А. Эйнштейна, при образовании 1 моля атомов гелия ($0,03 \text{ г} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$) составляет: $3 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2,7 \cdot 10^9 \text{ кДж/моль}$, что эквивалентно примерно часовой мощности большой электростанции.

Мощнейший источник энергии заключен в реакции



которая протекает при термоядерном взрыве водородной бомбы. Эту энергию можно сравнить с процессами, протекающими на Солнце, которые, в первом приближении, могут быть записаны следующим образом:



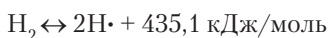
Отсюда, при взаимодействии 1 г протонов выделяется в 20 млн раз больше энергии, чем при сгорании 1 г каменного угля.

Водород широко распространен в природе, его содержание в земной коре (литосфера и гидросфера) составляет по массе 1%, а по числу атомов 16%. Водород входит в состав самого распространенного вещества на Земле — воды (11,19% водорода по массе), в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, глины, а также организмы животных и растений (т.е. в состав белков, нуклеиновых кислот, жиров, углеводов и др.). В свободном состоянии водород встречается крайне редко, в небольших количествах он содержится в вулканических и других природных газах. Ничтожные количества свободного водорода (0,0001% по числу атомов) присутствуют в атмосфере. В околоземном пространстве водород в виде потока протонов образует внутренний («протонный») радиационный пояс Земли. В космосе водород является самым распространенным элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца и большинства звезд, основную часть газов межзвездной среды и газовых туманностей. Водород присутствует в атмосфере ряда планет и в кометах в виде свободного H_2 , метана CH_4 , аммиака NH_3 , воды H_2O , радикалов типа $\text{CH}\cdot$, $\text{NH}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{SiH}\cdot$, $\text{PH}\cdot$ и т.д. В виде потока протонов водород входит в состав корпускулярного излучения Солнца и космических лучей.

Водород в естественных условиях обычно находится в молекулярном состоянии (H_2) с ковалентной связью между атомами ($\text{H} - \text{H}$) с энергией связи 435 кДж/моль. Входящие в молекулу атомы могут различаться спином протона. Такие атомы называются *аллотропными*. Комбинация двух атомов с параллельными спинами протонов приводит к образованию молекулы *ортоводорода*, а с противоположными спинами протонов — к молекуле *параводорода*. Химически обе молекулы идентичны. Ортоводород имеет очень слабый магнитный момент. При комнатной или повышенной температуре оба изомера, ортоводород

и параводород, находятся обычно в равновесии в соотношении 3 : 1. При охлаждении до 20 К (–253°C) содержание параводорода возрастает до 99%. При сжижении методами промышленной очистки ортоформа переходит в параформу с выделением теплоты, что служит причиной потерь водорода от испарения. Скорость конверсии ортоформы в параформу возрастает в присутствии катализатора, например древесного угля, оксида никеля, оксида хрома, нанесенного на глинозем.

При нагревании молекула H_2 обратимо диссоциирует на атомы $H\cdot$:

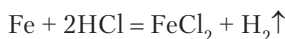
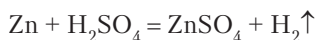


Атомарный водород образуется в момент выделения. Чтобы молекулярный водород вступил в какую-либо реакцию, он должен диссоциировать на атомы, имеющие неспаренные электроны с антипараллельными спинами, на что требуется затрата энергии. Степень диссоциации при 5000°C и при атмосферном давлении составляет 94,7%, что доказано опытами И. Лэнгмюра. Температура горения водорода 4000—4500°C, что используется в водородной горелке, с помощью которой сваривают самые тугоплавкие металлы. Водород мало растворим в воде. В 100 объемах H_2O при нормальных условиях растворятся 2,15 объема H_2 . Чистый водород не имеет ни вкуса, ни запаха, хорошо проводит тепло и электричество.

Получение водорода

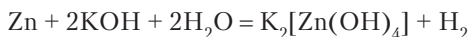
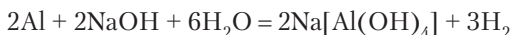
В лабораторных условиях для получения водорода используют следующие методы:

1) взаимодействие металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, с водным раствором серной (H_2SO_4) или хлороводородной (соляной) кислот

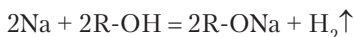
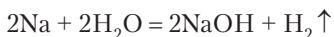


Реакцию проводят в аппаратах П.-Я. Киппа;

2) взаимодействие алюминия (Al) или цинка (Zn) с водными растворами щелочей



3) взаимодействие щелочных и щелочно-земельных металлов с водой и со спиртами



алкоголяты

спиртов

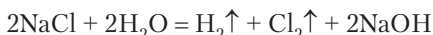
При первой реакции выделяется столько тепла, что образующийся водород загорается. Металлический кальций менее энергично разлагает воду с выделением водорода



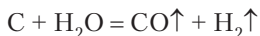
Реакцию щелочных металлов со спиртами (этанолом, пропанолом-1 или пропанолом-2 и др.) используют для «гашения» обрезков щелочных металлов, если это необходимо.

Основными промышленными способами получения водорода являются:

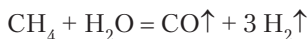
1) электролиз водных растворов щелочей и солей



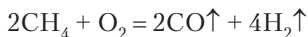
2) пропускание паров воды над раскаленным углем при 1000°C



3) конверсия метана при 900°C



4) водород получают также из природного газа путем каталитического окисления метана кислородом



В последних трех случаях смесь полученных газов («водяной газ» или синтез-газ — $\text{CO} + \text{H}_2$) разделяют охлаждением. При этом оксид углерода(II) легко конденсируется и водород отделяется;

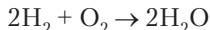
5) водород получают в качестве побочного продукта при переработке нефти в процессах крекинга (350–400°C) и риформинга (500–800°C) углеводородов.

Жидкий водород был получен в 1878 г. Р.-П. Пикте (Швейцария) при глубоком охлаждении газообразного водорода под давлением в 65 кПа. Спустя десять лет Дж. Дьюару удалось впервые получить значительные коли-

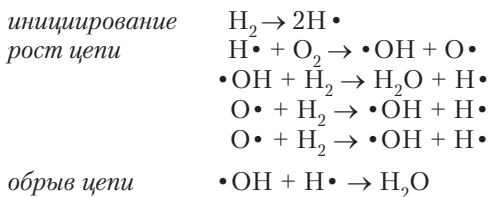
чества жидкого водорода и определить его критическую температуру ($T_{\text{кр. H}_2} = -239,91^\circ\text{C}$), т.е. температуру, выше которой он ни при каком давлении не превращается в жидкое состояние. Им же был получен твердый водород в виде белых кристаллов при быстром испарении жидкого водорода в разряженном пространстве. Установленная в настоящее время $T_{\text{пл}}$ твердого водорода равна $-252,8^\circ\text{C}$.

Химические свойства водорода

Из-за своего электронного строения водород может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. *В реакциях с неметаллами и с кислородсодержащими веществами водород проявляет восстановительные свойства.* Причем атомы водорода намного активнее вступают в химические реакции по сравнению с его молекулами, которые требуют предварительных затрат энергии на разрывание электронов, осуществляющих химическую связь в молекуле. Изолированная смесь газов H_2 и O_2 не реагирует между собой, если оставить ее в темноте, не нагревать и не облучать светом ($h\nu$). Хотя в атмосфере кислорода водород горит:



Та же реакция протекает с сильным взрывом, если массу H_2 и O_2 нагреть до 700°C или поджечь ее. Поэтому такое соотношение реагентов (2 : 1) называют «гремучим газом». Реакция горения водорода в кислороде является цепной (Н. Н. Семенов) и протекает по стадиям по радикально-цепному механизму. Если инициатором являются кванты света или реакция протекает при нагревании, то:

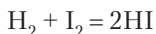
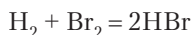
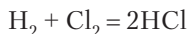


Атомы водорода, имеющие неспаренный электрон, рассматриваются в качестве радикалов (радикалы — частицы, имеющие неспаренный электрон). На стадии роста цепи образуются радикалы водорода, гидроксида $\cdot\text{OH}$ и радикал кислорода $\text{O}\cdot$, т.е. всего три радикала. При образовании всего одного атома $\text{H}\cdot$ на стадии иницирования

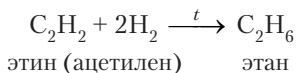
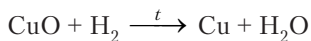
на последней стадии образуются более 200 тыс. молекул воды, в связи с чем процесс назван радикально-цепным по аналогии с цепным распадом урана.

О взрывоопасности смесей водорода с кислородом следует помнить при использовании водорода в качестве восстановителя. Из установки гидрирования веществ сначала эвакуируют атмосферный воздух продувкой инертным газом, например, азотом, затем при 500°C осуществляют процесс восстановления вещества водородом, после чего, отключив нагревание и ток водорода, систему продувают снова инертным газом. Только после охлаждения продуктов реакции завершают вторую продувку азотом, после чего установку разгружают.

Наиболее активно водород взаимодействует с фтором. Эта реакция сопровождается сильным взрывом. Для начала взаимодействия с хлором необходимо освещение реакционной смеси. При нагревании водород обратимо реагирует с бромом, йодом, серой. Для реакции с азотом необходимо наличие катализаторов и повышенное давление. Все описанные реакции можно представить следующими уравнениями:



Наиболее широкое применение водород нашел в качестве восстановителя в реакциях с оксидами металлов и с непредельными углеводородами в присутствии катализатора:



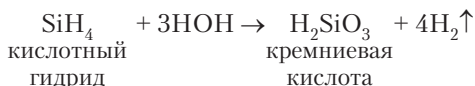
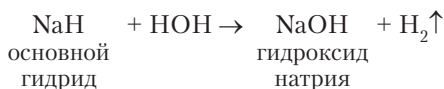
В реакциях с активными металлами водород проявляет *окислительные свойства*, превращаясь в анион H^- , называемый гидрид-ионом, а получающиеся вещества соответственно названы *гидридами*. Например,

3. **Ковалентные гидриды** образуются при взаимодействии водорода и элементов, обладающих высокой электроотрицательностью (элементы 14–17-й групп Периодической

системы элементов). Такие гидриды образуются у всех неметаллов. Химическая связь в данном случае носит ковалентный характер и поэтому соединения элементов названных групп с водородом являются летучими веществами с низкими температурами кипения. Для ковалентных гидридов выполняются следующие закономерности. При движении по периоду Периодической системы элементов из-за роста заряда ядра атомов неметаллов полярность связи Э — Н увеличивается. Потому в ряду $\text{CH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ связи элементов с атомом водорода становятся более полярными и гидриды элементов групп 14—17 в водных растворах будут проявлять *кислотные свойства*.

Кроме названных соединений водорода имеются промежуточные по свойствам вещества между летучими и солеобразными гидридами, к которым относятся соединения бериллия, магния и элементов группы 13. По своей структуре это вещества, состоящие либо из димерных — $(\text{BeH}_2)_2$, $(\text{BH}_3)_2$, $(\text{GaH}_3)_2$, либо из полимерных молекул — $(\text{MgH}_2)_n$, $(\text{AlH}_3)_n$ и т.д., в которых атомы элемента связаны друг с другом через атомы водорода Э — Н — Э. Такая связь называется *трехцентровой*, так как общая пара электронов занимает молекулярную орбиталь, охватывающую три атома: мостиковый атом водорода и два атома элемента. Из-за того, что число общих электронных пар между атомами меньше числа возможных связей между ними, такие вещества относятся к *электронодефицитным соединениям*.

Все гидриды являются высоко реакционноспособными соединениями. Так, реакции гидридов с водой протекают как окислительно-восстановительные: H^- в гидриде реагирует с H^+ в воде с образованием H_2 :

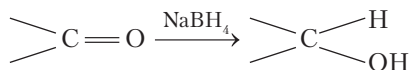
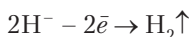


Основные гидриды в результате образуют щелочи или основания, а кислотные — кислоту.

Основные и кислотные гидриды, взаимодействуя между собой в неводных растворах, образуют смешанные гидриды, например:



Эти реакции протекают по донорно-акцепторному механизму, в котором BH_3 и AlH_3 являются акцепторами, а гидрид натрия — донором. Многие гидриды имеют большое практическое применение. Борогидрид натрия NaBH_4 и алюмогидрид натрия NaAlH_4 используются во многих реакциях восстановления по следующей схеме:



Применение водорода

В промышленности водород в больших количествах расходуется для получения аммиака, хлороводородной (соляной) кислоты, метилового спирта (метанола, из H_2 и CO), чистых металлов, в процессах сварки и резки металлов водородно-кислородным пламенем. Многие органические соединения синтезируют с использованием водорода. Преобразование твердых низкокачественных углей, сланцев, тяжелых остатков от переработки нефти и каменноугольной смолы в легкое моторное топливо осуществляется путем их гидрогенизации (присоединения водорода). Гидрогенизацией жидких растительных жиров (хлопкового, льняного, подсолнечного и др.) получают заменители животного масла — твердые жиры, используемые в производстве маргарина, в мыловарении. Водород относят к потенциально возможному, экологически чистому топливу будущего, в том числе в автомобильном транспорте.

В технике широко применяются в каталитическом восстановлении катализаторы — никель М. Ренея (Ni_{Ra}), медь М. Ренея (Cu_{Ra}) и другие «скелетные катализаторы», получаемые действием разбавленных водных растворов гидроксидов щелочных металлов (10—35%-ные растворы

NaOH) на сплавы металлов, например никеля с алюминием по реакции



После растворения алюминия в щелочи в виде комплексной соли, растворимой в воде, остается черного цвета никелевый катализатор, насыщенный, по-видимому, атомарным водородом (до 33 ат.%) и легко воспламеняющийся на воздухе (хранят его под слоем воды). На активных центрах этого катализатора гидрирования протекает процесс диссоциации H_2 в $2\text{H}\cdot$ в атмосфере водорода. Радикалы, как известно, инициируют радикальный тип диссоциации ковалентных связей, что определяет дальнейшее течение процесса гидрирования соединений в атмосфере водорода (обычно под давлением).

Физиологическое воздействие

Биологическое значение водорода определяется тем, что он входит в состав молекул воды и всех важнейших групп природных соединений, в том числе белков, нуклеиновых кислот, липидов, углеводов. Примерно 10% массы живых организмов приходится на водород. Способность водорода образовывать водородную связь играет решающую роль в поддержании пространственной четвертичной структуры белков. Водород (ион H^+) принимает участие в важнейших динамических процессах и реакциях в организме — в биологическом окислении, обеспечивающем живые клетки энергией, в фотосинтезе у растений, в реакциях биосинтеза, в азотфиксации и бактериальном фотосинтезе, в поддержании кислотно-щелочного равновесия и гомеостаза, в процессах мембранного транспорта. Таким образом, наряду с кислородом и углеродом, водород образует структурную и функциональную основы явлений жизни.

Водород физиологически инертен; при высоких концентрациях вызывает удушье. Наркотическое действие проявляется при высоких давлениях.

Химия воды

Вода (H_2O) — самое распространенное водородное соединение на Земле. Ее количество достигает 10^{18} т, она покрывает приблизительно четыре пятых земной поверхности. Роль воды в жизни человека очень велика. Приблизительно две трети веса человеческого тела приходятся на долю воды, многие пищевые продукты состоят преимущественно из воды.

Вода является продуктом соединения двух элементов водорода и кислорода. Три изотопа водорода (^1H , D и T) и три стабильных изотопа кислорода (^{16}O , ^{17}O и ^{18}O) в различных сочетаниях могут образовывать 18 изотопических разновидностей воды с молярными массами от 18 (H_2^{16}O) до 24 а.е.м. (T_2^{18}O). Так как природные воды содержат тритий в следовых количествах, то их изотопный состав характеризуется лишь девятью компонентами, представленными в табл. 12.1, относительное содержание которых близко к содержанию тех или иных элементов в морской воде.

Таблица 12.1

Изотопный состав природной воды

Молекула	Массовая доля, %	Элемент с близким содержанием в морской воде
H_2^{16}O	99,73	—
H_2^{18}O	0,20	Магний
H_2^{17}O	0,04	Кальций
HD^{16}O	0,02	Калий
HD^{18}O	0,00006	Азот
HD^{17}O	0,00001	Алюминий
D_2^{16}O	0,000003	Фосфор
D_2^{18}O	0,000000009	Ртуть
D_2^{17}O	0,00000001	Золото

Вода, отвечающая химическим формулам D_2^{16}O , D_2^{18}O и D_2^{17}O , называется *тяжелой водой*, а вода, в состав которой входит тритий, — *сверхтяжелой водой*. Органолептически тяжелую воду нельзя отличить от обычной воды, но в физических свойствах, представленных в табл. 12.2, имеются некоторые различия.

Таблица 12.2

Физико-химические свойства легкой и тяжелой воды

Свойство	H_2O	D_2O
Максимальная плотность, г/см^3	1,0 (при 4°C)	1,1056 (при $11,2^\circ\text{C}$)
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	3,79
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	101,41

Окончание табл. 12.2

Свойство	H ₂ O	D ₂ O
Скрытая теплота испарения, кДж/г (при 100°C)	2,26	3,34
Динамическая вязкость, Па · с (при 20°C)	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
Растворимость NaCl, г/кг (при 25°C)	359	305
Ионное произведение (при 22°C)	10^{-14}	$1,9 \cdot 10^{-15}$

В тяжелой воде вещества растворяются хуже, а растворы меньше проводят электрический ток. Она гигроскопична (жадно поглощает влагу из воздуха). Помещенные в нее без предварительной подготовки живые существа (рыбы, черви и т.п.) погибают, семена не прорастают, микробы не живут.

Приблизительные физические константы сверхтяжелой воды имеют следующие значения: $T_{\text{пл}} = 9^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 104^\circ\text{C}$, максимальная плотность $1,33 \text{ г/см}^3$.

Из-за sp^3 -гибридизации атомных орбиталей атома кислорода молекула воды имеет угловую конфигурацию, представленную на рис. 12.1, а. При этом валентный угол НОН в молекуле воды близок к тетраэдрическому углу ($109,5^\circ$) и равен $104^\circ 27'$. Небольшое отличие этого угла от $109,5^\circ$ объясняется неравноценностью состояния электронных орбиталей, окружающих атом кислорода в молекуле воды, так как электронные пары связи О – Н занимают меньшее место, чем имеющиеся у атома кислорода неподеленные электронные пары.

Молекулы воды полярны, поскольку электронная плотность ковалентных связей водород – кислород смещена к атомам более электроотрицательного атома кислорода. На атомах молекул воды имеются частичные заряды δ : на Н – δ^+ , на О – δ^- . Полярность молекул воды приводит к их ассоциации в жидком и твердом состояниях за счет образования водородных связей, энергия которых приблизительно равна 21 кДж/моль . За счет двух атомов водорода и двух несвязывающих электронных пар атома кислорода каждая молекула воды способна к образованию четырех

водородных связей ($KЧ = 4$), что приводит к окружению ее соседними молекулами, близкому к тетраэдрическому. Считается, что в твердом состоянии все молекулы воды объединены водородными связями и образуют ажурную кристаллическую структуру с относительно крупными пустотами, представленную на рис. 12.1, б.

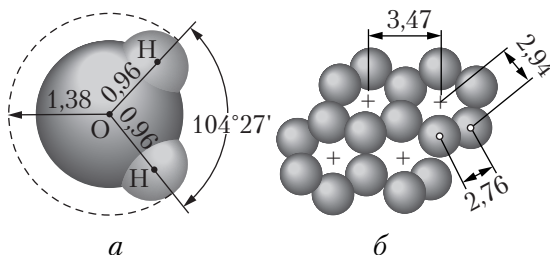


Рис. 12.1. Структура молекулы воды (а) и мономолекулярного слоя льда (б).

Размеры даны в 10^{-1} нм

Элементарная ячейка льда содержит 46 молекул воды, между которыми имеется восемь пустот. Если бы в воде упаковка молекул была компактной, то ее плотность достигла бы $1,84 \text{ г/см}^3$. Среднее расстояние между атомами кислорода соседних молекул во льду составляет 0,276 нм, в жидкой воде при 15°C — 0,290 нм и при 83°C — 0,305 нм. Увеличение расстояния с повышением температуры свидетельствует о нарушении системы связей между молекулами. При таянии льда разрывается около 15% водородных связей. Полный разрыв всех водородных связей наблюдается лишь только при нагревании водяного пара до 600°C .

Вопросы фазовых переходов в системе пар — вода — лед подробно обсуждаются в разделе 7.2 «Фазовые равновесия» настоящего пособия.

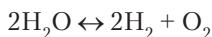
Такое своеобразие в структуре воды проявляется в ее свойствах, которые отличаются рядом аномалий:

- при нагревании от 0 до 4°C объем воды не увеличивается, а уменьшается и максимальная ее плотность достигается не в точке замерзания (0°C), а при $3,98^\circ\text{C}$;
- вода при замерзании расширяется, а не сжимается, как все другие тела, плотность ее уменьшается;
- температура замерзания воды с увеличением давления понижается, а не повышается, как этого следовало бы ожидать;

- удельная теплоемкость воды чрезвычайно велика по сравнению с удельной теплоемкостью других тел;
- вследствие высокой диэлектрической постоянной вода обладает большей растворяющей и диссоциирующей способностью, чем другие жидкости;
- вода обладает самым большим поверхностным натяжением из всех жидкостей, за исключением ртути.

Химические свойства воды

При температуре выше 1000°C водяной пар незначительно разлагается на водород и кислород (термическая диссоциация протекает как эндотермическая реакция).



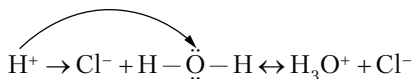
При нагревании до ~4000°C диссоциация воды на простые вещества происходит на 97%. По строению и свойствам воду можно назвать оксидом водорода.

Реакции, в которых участвует вода, многообразны, поскольку она может быть растворителем, исходным веществом или продуктом.

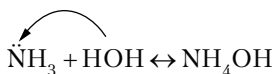
Вода является слабым электролитом ($K_w = 10^{-14}$). В обычных условиях она подвергается, но в малой степени, электролитической диссоциации с генерированием ионов H^+ и OH^- :



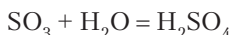
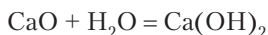
Согласно протонной теории Й. Бренстеда, вода обладает амфотерными свойствами, т.е. может проявлять как кислотные, так и основные свойства. При взаимодействии с кислотой протоны кислоты протонируют молекулы воды и молекулы воды в данном случае играют роль основания:



В реакции воды с аммиаком NH_3 , где у атома азота имеется неподеленная пара электронов, вода играет роль кислоты. Протон, присоединяясь к атому азота, образует за счет донорно-акцепторной связи ион аммония NH_4^+ и в конечном счете — гидроксид аммония NH_4OH :



Амфотерные свойства вода проявляет при взаимодействии с основными и с кислотными оксидами:



Некоторые соли могут необратимо «разваливаться» (гидролизоваться) под действием воды:



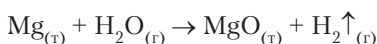
Вода обладает также окислительно-восстановительными свойствами. Она окисляет все металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов (см. гл. 11 настоящего пособия) выше (или до) олова. В реакции со щелочным металлом



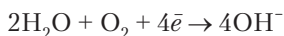
происходит процесс восстановления воды до водорода:



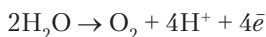
Примером может служить также взаимодействие магния с парами воды:



В процессах коррозии вода действует как окислитель. При ржавлении железа протекает реакция



В биохимических процессах вода является восстановителем (цикл лимонной кислоты) и осуществляет процесс окисления:

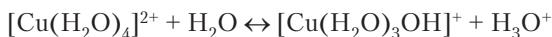


Вода, соединяясь с некоторыми веществами, находящимися в обычных условиях в газообразном состоянии, образует так называемые гидраты газов: $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат метана); $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат этана); $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (гептадекагидрат пропана); $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (гексагидрат ксенона) и др. Гидраты углеводородов в виде кристаллов твердые вещества в температурном интервале $0-24^\circ\text{C}$. Их называют соединениями включения или *клатратами* (лат. clathratus — защита решеткой). В клатратах — неустойчивых соединениях (разлагаются в водных растворах либо при изменении температуры) образуются

слабые межмолекулярные вандерваальсовы связи. В газовых гидратах в полостях кристаллов льда могут находиться H_2S , Cl_2 , Br_2 , благородные газы. В России в районах вечной мерзлоты на значительной глубине в земле найдены месторождения ценного сырья — клатратов метана. В процессах опреснения морской воды используют пропан, образующий твердый клатрат $(\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_n$, который отделяют. После его нагревания получают чистую воду и пропан, возвращаемый в процесс очистки морской воды от солей.

Соли образуют кристаллогидраты, в которых вода не гигроскопическая и удаляется нагреванием из многих кристаллогидратов при температуре значительно выше, чем 105°C . Некоторые кристаллогидраты теряют кристаллизационную воду уже при 20°C . Например, кристаллы декагидрата карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выветриваются, т.е. обезвоживаются, принимая аморфное состояние (легко рассыпаются в порошок, становятся тусклыми). При охлаждении разбавленной серной кислоты выделяются кристаллогидраты: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Вода входит в состав аквакомплексов, содержащих воду как лиганд в структуре, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и др. В структуру многих комплексных ионов входит не только гидроксид-ион (OH^-), но и кристаллизационная вода, например, вместо записи $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следует писать $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и аналогично не $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В структуре этих аквакомплексов в водных растворах содержатся гидратированные катионы Cu^{2+} и Fe^{2+} . Большое количество связанной воды содержат глины общей формулы $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гетерополиоксикислоты (до 30 молекул в формульных структурах): $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — фосфорномолибденовая; $\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — кремнемолибденовая и другие кислоты. Молекулы воды в качестве лигандов способны к отщеплению протонов в водных растворах, т.е. аквакатионы гидролизуются:



с протеканием кислотной диссоциации воды.

Качество воды. Жесткость воды. Загрязнение воды

Воду считают универсальным растворителем, поэтому она редко встречается в абсолютно чистом виде. Вода пре-

красно растворяет ионные соединения и многие соединения, имеющие ковалентные химические связи, что обусловлено полярностью ее молекул и большим дипольным моментом. Когда вода служит растворителем, часть водородных связей между молекулами воды разрушается и протекает диполь-дипольное взаимодействие с ионами растворенного вещества. На примере хлорида калия KCl (рис. 12.2) видно, как молекулы воды образуют гидратную оболочку ($KЧ = 6$):

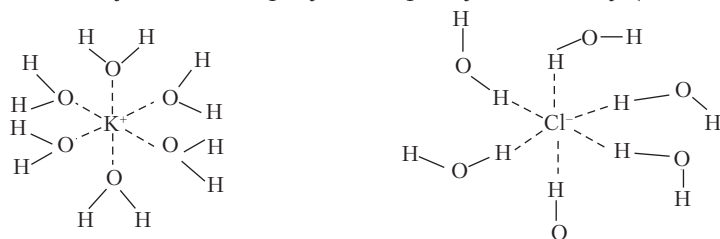


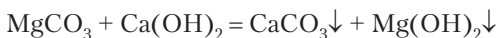
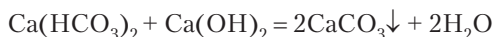
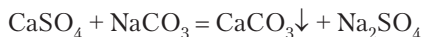
Рис. 12.2. Гидратные оболочки K^+ и Cl^-

Одной из важнейших характеристик качества воды является ее *жесткость*, определяющаяся, в основном, содержанием катионов кальция и магния, а также железа(II) и других металлов, карбонаты которых нерастворимы. Природная вода, имеющая большое количество этих солей, называется *жесткой водой*. Суммарное содержание указанных катионов в воде называют *общей жесткостью*, которую подразделяют на *карбонатную* и *некарбонатную*. Первая связана с присутствием растворимых в воде гидрокарбонатов кальция и магния и считается *временной*, поскольку устраняется при нагревании:



После кипячения в воде остаются соли сильных кислот — сульфатов, хлоридов, нитратов кальция и магния, и их содержание характеризуется как *постоянная жесткость*.

Для устранения или уменьшения жесткости воды применяют специальные методы. Наиболее распространенный — известково-содовый (добавка CaO , $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3), который позволяет устранить карбонатную жесткость воды, и может быть описан в молекулярной форме следующими уравнениями:



Жесткость воды оценивают суммой миллиграмм-эквивалентов ионов кальция и магния; 1 мг-экв. жесткости отвечает содержанию в 1 л воды 20,04 мг/л Ca^{2+} и 12,16 мг/л Mg^{2+} . Жесткость воды колеблется в пределах 0,1–0,3 мг-экв./л в реках и озерах тайги и тундры, до 80–100 мг-экв./л и более в подземных водах, морях и океанах. Морская вода имеет общую жесткость более 65 мг-экв./л, в океанах свыше 130 мг-экв./л. Повышенное содержание в воде магния придает ей горьковатый вкус. Содержание Mg^{2+} не должно превышать 100 мг/л в питьевой воде.

Легко рассчитать жесткость воды (Ж) по массовым концентрациям этих катионов, выраженным в мг-экв/л:

$$\text{Ж} = c_{\text{Ca}^{2+}}/20,04 + c_{\text{Mg}^{2+}}/12,16,$$

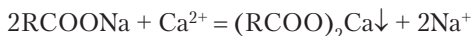
где c – концентрации двухзарядных катионов кальция и магния.

В общем виде жесткость воды рассчитывается по формуле

$$\text{Ж} = m / (M_{\text{Э}} \cdot V) \text{ [ммоль-экв./л]},$$

где V – объем в литрах; m – масса соли или иона, мг; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса миллиграмм-эквивалентов соответствующего иона.

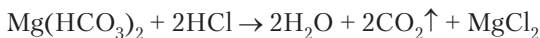
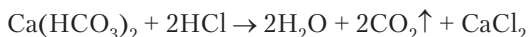
По жесткости воду делят на шесть классов: очень мягкая (жесткость от 0 до 1,5 мг-экв./л), мягкая (жесткость от 1,5 до 3 мг-экв./л), средней жесткости (жесткость от 3 до 4,5 мг-экв./л), довольно жесткая (жесткость от 4,5 до 6 мг-экв./л), жесткая (жесткость от 6 до 10 мг-экв./л) и очень жесткая (жесткость свыше 10 мг-экв./л). Повышенная жесткость способствует образованию накипи в паровых котлах, отопительных приборах и бытовой металлической посуде, что приводит к перерасходу топлива, перегреву металлических поверхностей. Жесткость воды увеличивает расход мыла (RCOONa), поскольку часть его образует с Ca^{2+} нерастворимый осадок:



В жесткой воде плохо развариваются овощи и мясо, так как катионы Ca^{2+} образуют с белками нерастворимые

соединения. Общая жесткость воды, во избежание ухудшения ее органолептических свойств, не должна превышать 7 ммоль-экв./л.

Карбонатную жесткость определяют титрованием хлорводородной (соляной) кислотой:



Общую жесткость воды определяют комплексометрическим методом с помощью титрования раствором трилона-Б — органического комплексона иминодиуксусной кислоты $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, кислотные остатки которой образуют соли с катионами металлов, а имино-группа — NH — связывает ионы металлов по донорно-акцепторному механизму. Такое титрование протекает при определенном значении pH, для чего добавляют буферную смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NaCl}$), что позволяет вести определение в слабощелочной среде.

С помощью ионообменных методов умягчают воду с преобладанием некарбонатной жесткости (путем Na-катионирования) или с преобладанием карбонатной жесткости (путем H-катионирования). Комбинированием этих методов получают глубоко очищенную воду.

Осветление воды проводят добавками коагулянтов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , FeCl_3 и др., введением флокулянтов: водорастворимого полимера полиакриламида, кремниевой кислоты H_2SiO_3 и др. Образовавшуюся при осветлении хлопьевидную массу, состоящую, в основном, из гидроксидов алюминия, железа и других металлов, отделяют в отстойниках или специальных осветлителях (осадок в них поддерживается потоком поступающей снизу воды), затем воду фильтруют, применяя зернистые фильтры, кварцевый песок, керамзит или дробленый антрацит; для удаления планктона (если есть в воде водоросли, то она «зацветет») применяют сетчатые микрофильтры, плоские сетки.

Обезжелезивание воды достигается применением аэрации, при которой тонкодисперсная фаза, в основном $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ выпадает в осадок в виде $\text{FeCO}_3\downarrow$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow$ и удаляется фильтрованием.

Обескремнивание воды также необходимо, так как наличие солей кремниевой кислоты H_2SiO_3 приводит к образованию накипи в котлах (особенно в котлах высокого давления); недопустимо содержания кремния в воде при изготовлении

лекарств и полупроводников; для обескремнивания применяют соли Fe^{3+} , Al^{3+} , например NaAlO_2 и др.

Химические процессы водоподготовки

Выбор методов очистки воды определяется требованиями, предъявляемыми к ее качеству. Ниже перечислены методы, чаще всего применяемые на практике:

- удаление грубодисперсных веществ путем отстаивания, фильтрования, фильтрования с предварительной коагуляцией или сочетания этих методов;
- коагулирование — удаление мелкодисперсной взвеси;
- обеззараживание воды — освобождение ее от находящихся в ней патогенных микроорганизмов. Обеззараживание проводится, как правило, хлором. Иногда хлорирование является последней стадией водоподготовки. В настоящее время для этих целей все чаще начинают применяться озон O_3 . Расчеты показывают, что использование озона экономически более целесообразно и «выгоднее» в 2,5—3 раза;
- стабилизация воды — удаление из воды веществ, вызывающих коррозию металла и бетона. Нарушение стабильности воды может быть вызвано наличием в ней CO_2 , низким значением pH, пересыщенностью $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, повышенной концентрацией сульфатов и хлоридов;
- дегазация воды — удаление растворенных в ней газов;
- устранение привкусов и запахов воды (дезодорация);
- умягчение и обессоливание воды;
- перевод временной жесткости в постоянную (импфирование воды);
- опреснение воды, применяется в тех случаях, когда солевой состав воды сильно повышен;
- корректирование содержания в воде железа, марганца, кремниевой кислоты и фтора;
- очистка воды от радиоактивных веществ.

На предприятиях целесообразно иметь замкнутые по воде циклы. Вода, полученная конденсацией водяного пара, называется дистиллированной. Для полного удаления растворенного в этой воде кислорода дистилляцию повторяют. Воду в качестве охлаждающей жидкости для атомных реакторов готовят, проводя последовательно многоступенчатую дистилляцию (испарение-конденсация паров).

Применение

Для бытовых и технических целей природную воду очищают и применяют как реагент, растворитель, хладагент,

теплоноситель, рабочее тело в паровых машинах, в гидрометаллургии, в производстве продуктов питания, лекарственных препаратов и т.д.

Тяжелая вода, D_2O используется в качестве теплоносителя и замедлителя в ядерных реакторах, как растворитель в ЯМР-спектроскопии, является перспективным компонентом топлива термоядерных реакторов. Она замедляет биологические процессы и действует угнетающе на живые организмы.

Физиологическое воздействие

Промышленные стоки, содержащие неорганические и органические вещества, спускают в реки и моря. Хотя стоки подвергаются предварительной очистке и сливаются с учетом ПДК (предельно допустимых концентраций), при этом не учитывается синергизм или суммарное воздействие веществ. Сточные воды иногда содержат вещества, которые трудно обнаружить, либо их действие на окружающую среду заранее не известно. В стоки попадают синтетические моющие средства (СМС), 200 г которых может сделать безжизненным 1 м^2 почвы. Твердые отходы производств, попадая в воду, делают ее непрозрачной для солнечного света, что препятствует фотосинтезу в водных бассейнах. Твердые отходы оседают на дно и способствуют заиливанию. Водоросли бурно разрастаются, если в стоки попадают минеральные удобрения (нитраты, фосфаты), жертвами чего оказываются рыбы, поскольку в водоемах уменьшается концентрация кислорода в результате разрастания водорослей и микроорганизмов. Классическим примером является озеро Эри в США, в воде которого за 25 лет увеличилось содержание азота на 50% и фосфора на 500%, что произошло из-за попадания СМС, содержащих много фосфатов.

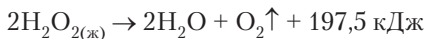
В промышленных сточных водах могут содержаться токсичные ионы тяжелых металлов, а в замкнутых бассейнах их концентрации могут достигать опасно высокого уровня. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), до 80% заболеваний (холера, тиф, малярия, проказа и др.) связаны с антисанитарным состоянием воды. Четвертая часть Средиземного моря считается опасно загрязненной: 85% отходов из 120 прибрежных городов сбрасываются в Средиземное море (от Барселоны до Генуи). В этом регионе распространены тиф, паратиф, дизентерия, полиомиелит, вирусный гепатит, вирусные заболевания.

Нефть и нефтепродукты, при авариях попадающие в речную или морскую воду, оказывают губительное действие на все живые организмы. Например, ароматические углеводороды высокотоксичны даже в концентрации нескольких миллионных долей единицы (ppm).

Дождь считается кислотным, если pH дождевой воды меньше 5,6 (при pH 5,5 гибнут все лягушки). В странах Европы и Северной Америки наблюдались дожди с pH воды до 4,0. В атмосферу выбрасываются предприятиями кислые оксиды серы и азота, которые в присутствии кислорода воздуха и влаги образуют серную и азотную кислоты, которые с дождями выпадают на землю. Оксиды серы и азота могут улавливаться перед сбросом газов водой или подходящим растворителем, а также сильными адсорбентами, например, молекулярными ситами — цеолитами: 1 г цеолита имеет разветвленную внутреннюю поверхность пор до 1500 м² и адсорбционную емкость до 27%. Иной формой загрязнения являются радиоактивные отходы, удаляемые с АЭС. Радиоактивные изотопы кумулируются (накапливаются) в почве, в воде, в растительных и живых организмах, происходят биологические изменения в среде обитания, в том числе в тонко сбалансированных циклах.

Пероксид водорода

Пероксид (перекись) водорода H₂O₂ представляет собой сиропообразную прозрачную голубоватого цвета жидкость с «металлическим» вкусом, неограниченно растворимую в воде, спирте и эфире. Пероксид водорода обладает плотностью 1,45 г/см³, имеет $T_{\text{пл}} = -0,41^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{кип}} = 150,2^{\circ}\text{C}$. Из воды выделяется в виде неустойчивого кристаллогидрата H₂O₂ · 2H₂O. Концентрированные водные растворы способны разлагаться со взрывом:



Строение пероксида водорода представлено на рис. 12.3. Угол связи Н — О — О равен 95°, молекула не плоская. Связи О — Н по отношению друг к другу находятся под углом 120°. Молекулы H₂O₂ полярны ($\mu = 2,13 \text{ Д}$) и имеют угловое строение.

В 33%-ном водном растворе H₂O₂ содержатся стабилизирующие добавки. Обычно указывают объемные единицы H₂O₂. Раствор H₂O₂ в 10 об.% означает, что из 1 см³ этого раствора получают 10 см³ O₂, что соответствует 3%-ной концентрации раствора.

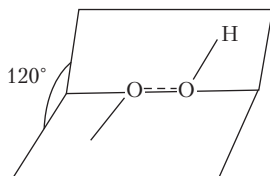


Рис. 12.3. Пространственное строение молекулы H_2O_2

Разложение H_2O_2 ускоряется катализаторами: в гетерогенных процессах диоксидом марганца (пиролюзитом) MnO_2 , в гомогенных — ионами Cr(VI) , ионами или атомами меди, железа.

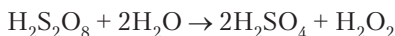
Получение

В промышленности H_2O_2 раньше получали анодным окислением водных растворов серной кислоты с последующим гидролизом промежуточно образующейся надсерной или пероксодвусерной кислоты:

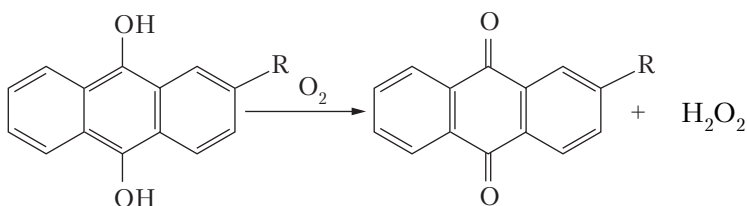


где, как и в перексиде водорода, имеется ковалентная связь $\text{O} - \text{O}$. Далее кислоту гидролизывали:

гидролиз



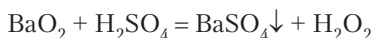
Пероксид водорода отгоняли от серной кислоты перегонкой при пониженном давлении. В настоящее время используют другие методы, например, основной (свыше 80% мирового производства) промышленный способ получения H_2O_2 — автоокисление алкилантрагидрохинонов, в первую очередь 2-этил-, 2-трет-бутил- и 2-пентилантрагидрохинонов:



Процесс проводят в смеси бензола C_6H_6 со вторичными спиртами. В дальнейшем пероксид водорода экстрагируют водой. Растворы H_2O_2 концентрируют перегонкой и ректи-

фикацией. Образующиеся алкилантрахиноны восстанавливают водородом в присутствии Ni_{Ra} (никель Рэнея) или Pt; катализаторы многократно вновь используют для получения H_2O_2 .

В лабораторных условиях H_2O_2 получают, действуя при 0°C на пероксид бария BaO_2 20%-ной серной кислотой:



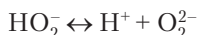
Химические свойства

С пероксида водорода начинается гомологический ряд полиоксидов водорода: H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 и т.д., молекулы которых содержат зигзагообразные цепи атомов кислорода, соединенных одинарными связями длиной около 0,15 нм. Гомологи пероксида водорода очень неустойчивы и при комнатной температуре разлагаются в течение нескольких секунд.

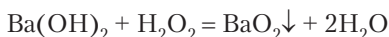
Пероксид водорода является слабой двухосновной кислотой:



Вторая ступень диссоциации практически не протекает и подавляется присутствием воды и ее ионов H^+ . При введении щелочи в раствор H_2O_2 диссоциация протекает и по второй ступени:



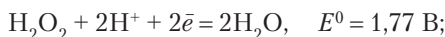
о чем свидетельствует реакция гидроксида бария (сильной щелочи) с пероксидом водорода:



Степень окисления атома кислорода в H_2O_2 промежуточная и равна -1 . Следовательно, H_2O_2 может проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя. Эти процессы характеризуются следующими значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

а) как *окислитель*:

- в кислой среде

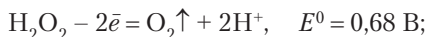


- в щелочной среде

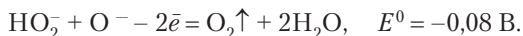


б) как *восстановитель*:

- в кислой среде



- в щелочной среде



Из приведенных значений редокс-потенциалов видно, что окислительные свойства у пероксида водорода выражены сильнее, чем восстановительные.

Применение

Пероксид водорода применяется для обработки и травления поверхностей металлов, производства неорганических и органических пероксидов, получения глицерина из акролеина, обеззараживания сточных вод, в медицине и косметике (в виде 3%-ного раствора), в ракетном топливе как окислитель. Но основная масса пероксида водорода (в европейских странах до 90%) расходуется в процессах отбеливания естественных и искусственных волокон, ваты, меха, бумажной массы, для осветления мыла, синтеза веществ, входящих в состав стиральных порошков и синтетических моющих средств. В сельском хозяйстве H_2O_2 используют для протравливания семян; в пищевой промышленности — для удаления из некоторых продуктов солей сернистой кислоты (десульфитация) путем окисления сульфит-ионов в сульфат-ионы с последующим связыванием последних в малорастворимый CaSO_4 . Реставраторы картин, почерневших от времени (свинцовые белила перешли в черного цвета сульфид свинца PbS), применяют растворы H_2O_2 , переводя S^{-2} в S^{+6} с получением PbSO_4 белого цвета, тем самым возвращая картинам утраченный цвет.

Физиологическое воздействие

Несмотря на то что пероксид водорода не токсичен, его концентрированные растворы при попадании на кожу, слизистые оболочки и в дыхательные пути вызывают ожоги.

Перекись водорода относится к реактивным формам кислорода и при повышенном образовании в клетке вызывает оксидативный стресс. Некоторые ферменты, например глюкозооксидаза, образуют в ходе окислительно-восстановительной реакции пероксид водорода, который может играть защитную роль в качестве бактерицидного агента. В клетках млекопитающих нет ферментов, которые восстанавливали бы кислород до перекиси водорода.

Однако несколько ферментных систем (ксантинооксидаза, НАД(Ф)Н-оксидаза, циклоксигеназа и др.) продуцируют супероксид, который спонтанно или под действием супероксиддисмутазы превращается в перекись водорода.

В медицине растворы пероксида водорода применяются как антисептическое средство. При контакте с поврежденной кожей и слизистыми оболочками пероксид водорода под влиянием фермента каталазы распадается с выделением кислорода, что способствует свертываемости крови и создает неблагоприятные условия для развития микроорганизмов. Однако такое действие непродолжительно и обладает слабым эффектом. Тем не менее пероксид водорода применяется при первичной обработке ран. Перекись водорода очень эффективна для лечения небольших царапин, особенно у детей — она не имеет запаха, бесцветна, не «щиплет», однако может вызывать небольшое жжение в районе открытой раны.

12.2. Щелочные металлы

К щелочным металлам относятся: *литий* ${}^3\text{Li}$, *натрий* ${}^{11}\text{Na}$, *калий* ${}^{19}\text{K}$, *рубидий* ${}^{37}\text{Rb}$, *цезий* ${}^{55}\text{Cs}$ и *франций* ${}^{87}\text{Fr}$. Из-за своего электронного строения (ns^1) щелочные металлы входят в первую группу Периодической таблицы элементов. Общее название этой группы элементов связано с тем, что при взаимодействии щелочных металлов с водой образуется едкая щелочь. Характерной особенностью строения атомов щелочных металлов является наличие одного электрона на внешнем электронном подуровне. Благодаря этому все они с легкостью отдают электрон, переходя к законченной электронной оболочке атома предыдущего уровня, являясь *очень сильными восстановителями*. Степень окисления щелочных металлов в соединениях равна +1. Хотя щелочные металлы чрезвычайно распространены на Земле, в природе они существуют исключительно в виде соединений из-за высокой восстановительной активности.

Литий получил название от греч. литос (камень). Он открыт шведским химиком А. Арфведсоном в 1817 г. в минерале петалите (алюмосиликат лития). Металлический литий впервые выделен английским ученым Х. Дэви в 1818 г. электролизом оксида лития. В значительных количествах металлический литий был получен только в 1885 г. Р. В. Бунзеном (Германия) также путем электролиза (электролитом служил хлорид лития).

Натрий (а точнее, его соединения) использовался с давних времен. Например, природную соду (натрон), встречающуюся в водах натронных озер в Египте, древние египтяне использовали для бальзамирования, отбеливания холста, при варке пищи, изготовлении красок и глазурей. Она поступала в продажу в виде крупных кусков, из-за примесей угля, окрашенных в серый или даже черный цвет.

Натрий впервые был получен английским химиком Х. Дэви в 1807 г. электролизом твердого NaOH. Название «натрий» (*natrium*) происходит от араб. *натрун* (по греч. — нитрон), первоначально оно относилось к природной соде. Сам элемент ранее именовался содием (лат. *sodium*).

Калий (точнее, его соединения) использовался с давних времен. Так, производство поташа (который применялся как моющее средство) существовало уже в XI в. Золу, образующуюся при сжигании соломы или древесины, обрабатывали водой, а полученный раствор (щелок) после фильтрования выпаривали. Сухой остаток, помимо карбоната калия, содержал сульфат калия K_2SO_4 , соду и хлорид калия KCl.

В 1807 г. английский химик Х. Дэви электролизом твердого едкого кали (KOH) выделил калий и назвал его «потассий» (лат. *potassium*; это название до сих пор употребляется в английском, французском, испанском, португальском языках). В 1809 г. Л. В. Гильберт предложил название «калий» (лат. *kalium*, от араб. аль-кали — поташ). Это название вошло в немецкий язык, из него — в большинство языков Северной и Восточной Европы (в том числе русский) и было выбрано в качестве символа для этого элемента — K.

Рубидий был открыт в 1861 г. немецкими учеными Р. В. Бунзеном и Г. Р. Кирхгофом при изучении методом спектрального анализа природных алюмосиликатов. Название новый элемент получил по цвету наиболее характерных красных линий спектра (от лат. *rubidus* — красный, темно-красный).

Цезий был открыт в 1860 г. теми же учеными в водах Дюрхгеймского минерального источника в Германии методом спектрального анализа. Металлический цезий впервые был выделен в 1882 г. шведским химиком К. Сеттербергом при электролизе расплава смеси CsCN и Ва. Назван цезием по двум ярким линиям в синей части спектра (от лат. *caesius* — небесно-голубой).

Франций был открыт (по его радиоактивности) в 1939 г. М. Пере, сотрудницей Института радия в Париже. Она же дала ему в 1964 г. название в честь своей родины — Франции.

Физические свойства

Основные физико-химические свойства щелочных металлов приведены в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Некоторые физико-химические свойства щелочных металлов

Основные свойства	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Металлический радиус, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,277
Ионный радиус, нм	0,060	0,095	0,135	0,148	0,169	0,181
Первый потенциал ионизации, кДж/моль	520	495	420	400	380	370
Электроотрицательность по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79	0,70
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87	1,87
Температура плавления, °С	181	98	64	39	28	8
Температура кипения, °С	1347	883	774	688	678	620
Стандартный электродный потенциал ($E^0_{\text{э/э}^+}$), В	−3,05	−2,71	−2,93	−2,99	−3,02	−2,92

Щелочные металлы — мягкие (режутся ножом), серебристо-белого цвета, кроме золотисто-желтого цезия. По сравнению с другими металлами имеют небольшую плотность, низкие температуры плавления и кипения, что объясняется слабыми металлическими связями в имеющих кристаллических решетках. Литий, натрий и калий легче воды и поэтому способны плавать по ее поверхности. Связь электрона с ядрами щелочных металлов тем слабее, чем больше металлический радиус. Энтальпии плавления $\Delta H^\circ_{\text{пл}}$ невелики и уменьшаются по группе сверху вниз от 2,9 (Li) до 2,0 (Fr) кДж/моль. Первая энергия ионизации изме-

няется аналогичным образом при увеличении размеров атомов щелочных металлов. Металлические и ионные радиусы при этом возрастают. Вторая энергия ионизации у элементов этой группы очень велика. На этом основании понятно, почему только один электрон легко отщепляется от атомов щелочных металлов.

В твердой фазе атомы всех щелочных металлов при 298 К образуют объемно-центрированную кубическую упаковку. В центре куба расположен центральный атом. В вершинах куба — восемь атомов элемента. Каждый из атомов в объемноцентрированной упаковке взаимодействует с восемью ближайшими атомами.

Катионы щелочных металлов не поглощают свет в видимой области спектра и не образуют окрашенных соединений. При нагревании до высокой температуры соединения щелочных металлов окрашивают пламя, что можно связать с возбуждением электронов атомов и последующим переходом их на основной уровень. Пары щелочных металлов и их соединений в пламени имеют характерный цвет, что используется в аналитических целях (проба Ф. Ф. Бейльштейна): Li — алый; Na — желтый; K — фиолетовый; Rb — бело-розовый; Cs — голубой.

Щелочные металлы хранят под слоем вазелина, парафина или керосина либо в запаянных в инертной атмосфере ампулах.

Нахождение в природе

Щелочные металлы играют большую роль в геохимической жизни Земли, растений, животных и человека. Количество лития в земной коре составляет порядка $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.), натрия — 2,27% (мас.), калия — 1,84% (мас.), рубидия — $7,8 \cdot 10^{-3}\%$ (мас.), цезия — $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.). Количество франция ничтожно мало, по оценкам, его равновесное содержание в земной коре равно 340 г. Натрий и калий по распространенности на Земле занимают соответственно шестое и восьмое места. По распространенности в земной коре рубидий находится примерно на 20-м месте, однако в природе он находится в рассеянном состоянии, это типичный рассеянный элемент.

В природе встречаются только соединения щелочных металлов. Основные минералы **лития** — слюды лепидолит — $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$ и сподумен — $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Когда литий не образует самостоятельных минералов, он изоморфно замещает калий в широко распространенных

породообразующих минералах. Стоит особо отметить специфические породы онгониты — граниты с магматическим топазом, высоким содержанием фтора и воды, и исключительно высокими концентрациями различных редких элементов, в том числе и лития. Другой тип месторождений лития — рассолы некоторых сильносоленых озер.

Натрий и **калий** являются постоянными составными частями многих силикатов. Из отдельных минералов натрия важнейший — поваренная соль (NaCl) входит в состав морской воды и на отдельных участках земной поверхности образует под слоем наносных пород громадные залежи каменной соли (Соликамск, Артемьевск, Илецк и т.д.). Верхние слои подобных залежей иногда содержат скопления солей калия в виде пластов сильвинита ($m\text{KCl} \cdot n\text{NaCl}$), карналита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и др., служащих основным источником получения соединений этого элемента. Имеющих промышленное значение природных скоплений калийных солей известно немного. Важнейшим из них является Соликамское месторождение.

По запасам калия Соликамское месторождение превосходит все месторождения других стран мира, вместе взятые. Среднее содержание калия (по общепринятому расчету на K_2O) в сильвинитных пластах составляет около 15%, в карналитных — около 12%. В составляющих продолжение Соликамских мощных соляных залежей Березниковского района попадают пласты сильвинита с содержанием до 35% K_2O , а калийные месторождения южного Урала характеризуются значительным содержанием сернокислых солей (минералы: каинит — $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, полигалит — $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.). Калий присутствует также в золе некоторых растений в виде карбоната K_2CO_3 (поташ). Калий входит в состав почти всех растений.

В противоположность калийным залежам природные источники получения солей натрия (моря, соленые озера, каменная соль) имеются во многих странах. Мировой океан содержит $4 \cdot 10^{15}$ т NaCl (а из каждой 1000 т морской воды практически получается около 1,3 т соли). Интересна громадная мощность некоторых месторождений каменной соли. Так, в Илецке ее непрерывный пласт разведан на глубину в полтора километра, причем никаких признаков приближения его нижней границы обнаружено не было.

Следы NaCl (от 10^{-8} до 10^{-5} г/л) постоянно содержатся в атмосфере. Они попадают туда при испарении брызг мор-

ской воды. Было вычислено, что только с поверхности моря в атмосферу поступает несколько тысяч тонн соли за сутки. У 30% взятых на высоте 1500 м облачных капель с радиусом больше 5 мк ядра (с массой 10^{-12} — 10^{-13} г) оказались состоящими в основном из NaCl. Частицы соли были обнаружены также в кристаллах снега.

Собственные минералы **рубиндия** неизвестны. Рубидий встречается вместе с другими щелочными элементами, он всегда сопутствует калию. Обнаружен в очень многих горных породах и минералах, найденных, в частности, в Северной Америке, Южной Африке и России, но его концентрация там крайне низка. Только лепидолиты содержат несколько больше рубидия, иногда 0,2%, а изредка и до 1—3% (в пересчете на Rb_2O).

Соли рубидия растворены в воде морей, океанов и озер. Концентрация их и здесь очень невелика, в среднем порядка 100 мкг/л. В отдельных случаях содержание рубидия в воде выше: в Одесских лиманах оно оказалось равным 670 мкг/л, а в Каспийском море — 5700 мкг/л. Повышенное содержание рубидия обнаружено и в некоторых минеральных источниках Бразилии.

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

Цезий входит в группу элементов с ограниченными запасами вместе с гафнием, танталом, бериллием, рением, платинидами, кадмием, теллуром. Общие выявленные мировые ресурсы руд составляют около 180 тыс. т (в пересчете на оксид цезия), но они крайне распылены. Мировой объем добычи цезия составляет около 9 т/год, а потребность — свыше 85 т/год, и она постоянно растет. По добыче цезиевой руды (поллуцита — $(Cs, Na)[Al, Si_2O_6] \cdot nH_2O$) лидирует Канада. В месторождении Берник-Лейк (юго-восточная Манитоба) сосредоточено около 70% мировых запасов цезия. Поллуцит также добывается в Намибии и Зимбабве. В России его мощные месторождения находятся на Кольском полуострове, в Восточных Саянах и Забайкалье. Месторождения поллуцита также имеются в Казахстане, Монголии и Италии (о. Эльба), но обладают малыми запасами и не имеют важного экономического значения.

Следы **франция** всегда содержатся в урановых рудах. Так, франций-223 (самый долгоживущий из изотопов

франция, период полураспада 22,3 мин) содержится в одной из побочных ветвей радиоактивного ряда урана-235 и может быть выделен из природных урановых минералов. Кроме того, в одной из побочных ветвей радиоактивного ряда тория содержится франций-224 с периодом полураспада 3,0 мин. Его равновесное содержание в земной коре составляет всего лишь 0,5 г.

Простые вещества. Получение

Литий (элемент Z 3, Li) — мягкий и пластичный серебристо-белый металл, тверже натрия, но мягче свинца. Его можно обрабатывать прессованием и прокаткой. При комнатной температуре металлический литий имеет кубическую объемно-центрированную решетку (координационное число 8), которая при холодной обработке переходит в кубическую плотноупакованную решетку, где каждый атом, имеющий двойную кубооктаэдрическую координацию, окружен 12 другими. Ниже 78 К устойчивой кристаллической формой является гексагональная плотноупакованная структура, в которой каждый атом лития имеет 12 ближайших соседей, расположенных в вершинах кубооктаэдра.

Из всех щелочных металлов литий характеризуется самыми высокими температурами плавления и кипения (180,54 и 1340°C соответственно), у него самая низкая плотность при комнатной температуре среди всех металлов (0,533 г/см³, почти в два раза меньше плотности воды).

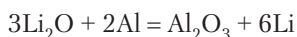
Маленькие размеры атома лития приводят к появлению особых свойств металла. Например, он смешивается с натрием только при температуре ниже 380°C и не смешивается с расплавленными калием, рубидием и цезием, в то время как другие пары щелочных металлов смешиваются друг с другом в любых соотношениях.

Природный литий состоит из двух стабильных изотопов: ⁶Li (7,5%) и ⁷Li (92,5%); в некоторых образцах лития изотопное соотношение может быть сильно нарушено вследствие природного фракционирования изотопов. У лития известны семь искусственных радиоактивных изотопов и два ядерных изомера (⁴Li — ¹²Li и ^{10m1}Li — ^{10m2}Li соответственно). Наиболее устойчивый из них, ⁸Li, имеет период полураспада 0,8403 с. Экзотический нуклид ³Li (трипротон), по-видимому, не существует как связанная система.

В настоящее время для получения металлического лития его природные минералы или разлагают серной кис-

лотой (кислотный способ), или спекают с CaO или CaCO_3 (щелочной способ), или обрабатывают K_2SO_4 (солевой способ), а затем выщелачивают водой. В любом случае из полученного раствора выделяют плохо растворимый карбонат лития Li_2CO_3 , который затем переводят в хлорид LiCl . Электролиз расплава хлорида лития проводят в смеси с KCl или BaCl_2 (эти соли служат для понижения температуры плавления смеси). В дальнейшем полученный литий очищают методом вакуумной дистилляции.

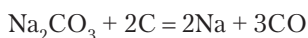
Для получения лития используется также метод алюмотермии — метод восстановления оксида лития алюминием:



Натрий (элемент Z 11, Na) — серебристо-белый металл, в тонких слоях с фиолетовым оттенком, пластичен, даже мягок (легко режется ножом), свежий срез натрия блестит. Плотность натрия равна $0,96842 \text{ г/см}^3$ (при $19,7^\circ\text{C}$), температура плавления — $97,86^\circ\text{C}$, температура кипения — $883,15^\circ\text{C}$.

У натрия в природе имеется один стабильный нуклид ^{23}Na . Известны еще шесть радиоактивных изотопов этого элемента, причем два из них представляют интерес для науки и медицины. ^{22}Na с периодом полураспада 2,58 года используют в качестве источника позитронов. Радионуклид ^{24}Na (его период полураспада около 15 ч) применяют в медицине для диагностики и для лечения некоторых форм лейкемии.

Первым способом получения натрия стала реакция восстановления карбоната натрия углем при нагревании «тесной» смеси этих веществ в железной емкости до 1000°C :



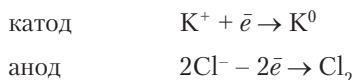
Затем появился другой способ получения натрия — электролиз расплава едкого натра или хлорида натрия. Так как хлорид натрия плавится при температуре 1073 K , то для понижения температуры электролиза добавляют хлорид кальция, в результате чего температура в электролитической ячейке за счет эвтектики снижается до 870 K . Иногда температуру снижают добавкой KCl или NaF .

Калий (элемент Z 19, K) — серебристый металл с характерным блеском на свежееобразованной поверхности. Очень легкий и легкоплавкий. Относительно хорошо растворяется в ртути, образуя амальгамы. Будучи внесенным в пламя

горелки калий (а также его соединения) окрашивает пламя в характерный розово-фиолетовый цвет.

Природный калий состоит из трех изотопов. Два из них стабильны: ^{39}K (распространенность — 93,258%) и ^{41}K (6,730%). Третий нуклид ^{40}K (0,0117%) является радиоактивным с периодом полураспада ~109 лет. Нуклид ^{40}K считается одним из основных источников геотермальной энергии, выделяемой в недрах Земли (мощность оценивается в 44 ТВт). В минералах, содержащих калий, постепенно накапливается ^{40}Ar , один из продуктов распада калия-40, что позволяет измерять возраст горных пород; калий-аргоновый метод является одним из основных методов ядерной геохронологии.

Калий, как и другие щелочные металлы, получают электролизом расплавленных хлоридов или щелочей. Так как хлориды имеют более высокую температуру плавления (600—650°C), то чаще проводят электролиз расплавленных щелочей с добавкой к ним соды или поташа (до 12%). При электролизе расплавленных хлоридов на катоде выделяется расплавленный калий, а на аноде — хлор:



При электролизе щелочей на катоде также выделяется расплавленный калий, а на аноде — кислород:

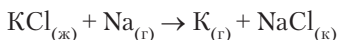


Вода из расплава быстро испаряется. Чтобы калий не взаимодействовал с хлором или кислородом, катод изготовляют из меди и над ним помещают медный цилиндр. Образовавшийся калий в расплавленном виде собирается в цилиндре. Анод изготовляют также в виде цилиндра из никеля (при электролизе щелочей) либо из графита (при электролизе хлоридов)

Перед проведением электролиза проводят отделение калия от сопутствующих ему элементов, в частности от натрия, используя их различную растворимость в воде или смачиваемость. Для этого на холоде готовят насыщенный раствор KCl и NaCl , затем им обрабатывают легко растворимый минерал, например, сильвин. При повышении температуры растворимость NaCl почти не меняется, а растворимость KCl сильно увеличивается. Раствор насыщается хлоридом калия, часть поваренной соли (NaCl) из раствора

выпадает в осадок и отделяется посредством фильтрации. Из охлажденного фильтрата выкристаллизовывается избыточный хлорид калия, который отделяют на центрифугах и сушат, а маточный раствор возвращают на разделение элементов.

Металлический калий может быть также получен действием на расплав хлорида калия газообразным натрием при температуре выше 1000 К:



В противоточной колонне из нержавеющей стали сверху вниз движется расплав KCl, а снизу вверх барботируют пары натрия (температура кипения 1089 К). В результате реакции более летучий газообразный калий (температура кипения 1049 К) улавливается в холодильнике и конденсируется. Дополнительная вакуумная очистка перегонкой приводит к получению высокочистого металла калия (~99,99%).

Рубидий (элемент Z 37, Rb) — серебристо-белый мягкий металл, имеющий на свежем срезе металлический блеск. Кристаллическая решетка рубидия кубическая объемно-центрированная. Плотность рубидия составляет 1,525 г/см³ (0°C), температуры плавления и кипения 38,9 и 703°C соответственно. Рубидий парамагнитен.

В природе существуют два изотопа рубидия: стабильный ⁸⁵Rb и радиоактивный ⁸⁷Rb (его период полураспада равен $4,923 \cdot 10^{10}$ лет). Искусственным путем получены 30 радиоактивных изотопов рубидия в диапазоне массовых чисел от 71 до 102 а.е.м. и периодами полураспада от 37 мс (¹⁰²Rb) до 86 дней (⁸³Rb), не считая 16 возбужденных изомерных состояний.

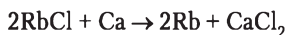
Большую часть добываемого рубидия получают как побочный продукт при производстве лития из лепидолита. После выделения лития в виде карбоната или гидроксида рубидий осаждают из маточных растворов в виде смеси алюморубидиевых, алюмокалиевых и алюмоцезиевых квасцов $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Смесь разделяют многократной перекристаллизацией. Рубидий также выделяют и из отработанного электролита, получающегося при получении магния из карналлита. Из него рубидий выделяют сорбцией на осадках ферроцианидов железа или никеля. Затем ферроцианиды прокаливают и получают карбонат рубидия с примесями калия и цезия.

При получении цезия из поллуцита рубидий извлекают из маточных растворов после осаждения $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$. Можно извлекать рубидий и из технологических растворов, образующихся при получении глинозема из нефелина.

Для извлечения рубидия используют методы экстракции и ионообменной хроматографии. Соединения рубидия высокой чистоты получают с использованием полигалогенидов.

Значительную часть производимого рубидия выделяют в ходе получения лития, поэтому появление большого интереса к литию для использования его в термоядерных процессах в 1950-х гг. привело к увеличению добычи лития, а следовательно, и рубидия. Именно поэтому соединения рубидия стали более доступными.

Для получения металлического рубидия, выделенные перечисленными выше методами соединения рубидия, подвергаются электролизу, либо восстанавливаются металлами методами металлотермии:



Цезий (элемент Z 55, Cs) — металл золотисто-белого цвета, по внешнему виду похожий на золото, но светлее, легко плавящийся, расплав представляет подвижную жидкость; при этом его цвет становится более серебристым. Жидкий цезий хорошо отражает свет.

Цезий — мононуклидный элемент, состоящий из единственного устойчивого нуклида ^{133}Cs . Известны 33 радиоактивных изотопа цезия с массовыми числами от 114 до 148 а.е.м. В большинстве случаев они недолговечны: периоды полураспада измеряются секундами и минутами, реже — несколькими часами или днями. Однако три из них распадаются не так быстро — это ^{134}Cs , ^{137}Cs и ^{135}Cs с периодами полураспада 2 года, 30 лет и 3 млн лет. Все три изотопа цезия образуются при распаде урана, тория и плутония в атомных реакторах или в ходе испытаний ядерного оружия.

Основной рудой цезия является поллуцит, а вспомогательными рудами имеющими меньшее значение но используемые промышленностью высокоразвитых стран для добычи цезия, а также рубидия являются: авогадрит, лепидолит, биотит, амазонит, петалит, берилл, циннвальдит, лейцит и др. Все они являются алюмосиликатами (кроме авогадрита — это борофторид калия).

Обычно выделяют два основных способа извлечения цезия в виде соединений из поллуцита:

1) хлоридное вскрытие — минерал обрабатывается подогретой соляной кислотой, а потом при добавлении SbCl_3 осаждают $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$, который затем обрабатывают горячей водой или раствором аммиака;

2) сульфатное вскрытие — минерал обрабатывается подогретой серной кислотой, в результате чего получают алюмо-цезиевые квасцы $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Так как промышленности требуется только цезий особой чистоты то основным способом получения такого материала является длительное разложение небольших количеств азида цезия в вакууме (способ опасен ввиду возможности взрывов азида цезия). Используется также электролиз и метод металлотермии.

Франций (элемент Z 87, Fr) — похож по свойствам на цезий, всегда сокристаллизуется с его соединениями. Так как в распоряжении исследователей имеются лишь мельчайшие образцы, содержащие не более 10^{-7} г Fr, то сведения о его свойствах известны с достаточно большой погрешностью, однако они все время уточняются. Согласно последним данным, плотность Fr при комнатной температуре составляет $1,87 \text{ г/см}^3$, температура плавления — 27°C и температура кипения — 677°C .

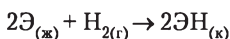
Микроскопические количества франция-223 и франция-224 могут быть химически выделены из минералов урана и тория. Другие изотопы франция получают искусственным путем с помощью ядерных реакций. В настоящее время искусственно получены 18 изотопов франция с массовыми числами от 203 до 213 и от 218 до 224 а.е.м.

Химические свойства

Простые вещества

По химическим свойствам щелочные металлы исключительно реакционноспособны (причем активность их по направлению от лития к цезию обычно возрастает). Во всех соединениях они одновалентны.

Реакции с водородом. Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя гидриды ЭН. Их получают из расплавленных щелочных металлов при повышенном давлении водорода:

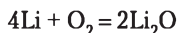


В гидридах щелочных металлов водород присутствует в степени окисления -1 , образуя гидридный анион H^- . Химическая связь в гидридах щелочных металлов в кристаллическом состоянии носит ионный характер, кроме гидроксида лития (ионность связи составляет около 80%).

Наиболее устойчивым гидридом является гидрид лития.

Реакции с кислородом. При взаимодействии с кислородом щелочные металлы дают *оксиды* ($Э_2O$), *пероксиды* ($Э_2O_2$) и *надпероксиды* ($ЭO_2$). Какой продукт получается в результате этой реакции, зависит от металла.

Только литий сгорает на воздухе с образованием стехиометрического *оксида*:

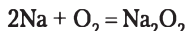


Обычно Li_2O получают при нагревании его карбоната:

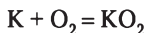


Пероксид лития Li_2O_2 получают при взаимодействии H_2O_2 с насыщенным спиртовым раствором $LiOH$. Из раствора выпадает вещество состава $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, и если этот кристаллогидрат выдержать в вакууме над P_2O_5 (осушающее вещество), то только тогда можно выделить Li_2O_2 .

При горении натрия на воздухе в основном образуется пероксид Na_2O_2 и небольшая примесь надпероксида NaO_2 :

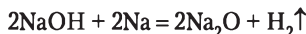


В продуктах горения калия, рубидия и цезия содержатся в основном *надпероксиды*:



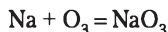
Нехарактерные для K , Rb и Cs пероксиды $Э_2O_2$ могут быть получены в виде белых (или желтоватых) осадков действием точно рассчитанного количества кислорода на растворы соответствующих металлов в жидком аммиаке.

Для получения стехиометрических оксидов натрия и калия нагревают смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком металла в отсутствии кислорода:



Таким образом, для кислородных соединений щелочных металлов можно отметить следующую закономерность: по мере увеличения радиуса катиона щелочного металла возрастает устойчивость кислородных соединений, содержащих пероксид ион O_2^{2-} ($-O-O-$) и надпероксид ион O_2^- ($-O-O$).

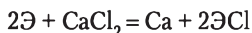
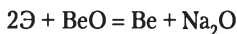
Для щелочных металлов конца группы характерно образование довольно устойчивых озонидов состава $ЭO_3$. Устойчивость озонидов $ЭO_3$ возрастает в ряду от лития к калию. В озонид-ионе (O_3^-) имеется один неспаренный электрон, поэтому озониды окрашены и парамагнитны. Их получают действием озона O_3 на соответствующие гидроксиды или непосредственно на металлы:



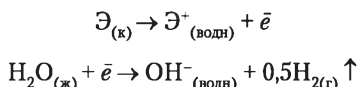
Сродство озона к электрону около 180 кДж/моль. Поэтому он может принимать электрон без разрушения своей молекулы, превращаясь в озонид-ион O_3^- . Озониды щелочных металлов являются сильнейшими окислителями.

Кроме указанных кислородных соединений щелочные металлы могут образовывать так называемые *субоксиды* (или низшие оксиды). Стабильность этих соединений мала: наиболее устойчивые из них разлагаются даже при температурах ниже $0^\circ C$. Так, оксид Rb_6O стабилен только до $-7,6^\circ C$. При более высокой температуре он разлагается с образованием другого неустойчивого низшего оксида Rb_9O_2 ($2Rb_6O = 3Rb + Rb_9O_2$). Для цезия получены оксиды: Cs_7O , Cs_4O , $Cs_{11}O_3$, Cs_3O . Очевидно, что в низших оксидах связь металл-металл только частично замещается на связь металл-кислород.

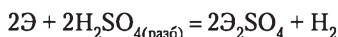
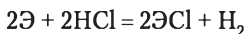
Реакции с оксидами металлов и солей. Щелочные металлы вследствие высокой химической активности могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:



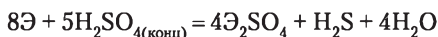
Реакции с водой и с кислотами. Щелочные металлы реагируют с водой с образованием гидроксидов и с выделением водорода. С литием реакция протекает спокойно, с натрием с загоранием выделяющегося в реакции водорода, с калием и далее вниз по группе — со взрывом:



По отношению к хлороводородной (соляной) и разбавленной серной кислотам все щелочные металлы реагируют с взрывом с выделением водорода:

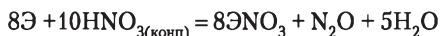


Концентрированную серную кислоту щелочные металлы восстанавливают главным образом до сероводорода:



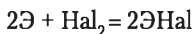
При этом возможно параллельное протекание реакции восстановления серной кислоты до оксида серы(IV) и элементарной серы.

При реакции щелочного металла с разбавленной азотной кислотой преимущественно получается аммиак или нитрат аммония, а с концентрированной — азот или оксид азота(I):

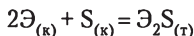


Однако, как правило, одновременно образуется несколько продуктов.

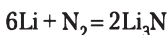
Реакции с неметаллами. Все щелочные металлы восстанавливают галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) с возрастанием реакционной способности от Li к Cs. В атмосфере фтора натрий и другие щелочные металлы горят, а цезий воспламеняется при контакте с фтором, хлором и бромом:



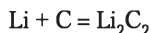
Образование сульфида $\mathcal{E}_2\text{S}$ при растирании щелочного металла с порошком серы сопровождается взрывом:



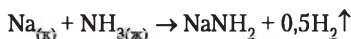
С азотом и углеродом непосредственно соединяется только литий. Образование его нитрида Li_3N медленно идет в атмосфере азота уже при обычных температурах:



Напротив, карбид лития Li_2C_2 может быть получен из элементов лишь при нагревании ($\sim 1100^\circ\text{C}$):



Практическое значение имеет реакция с жидким или газообразным аммиаком (NH_3) при нагревании с металлическим натрием:



с образованием амида натрия NaNH_2 (используется в производстве витамина А, в получении ацетиленидов).

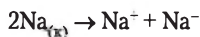
Взаимодействие растворенного в жидком аммиаке щелочного металла с оксидом углерода(II) CO сопровождается образованием белых (или имеющих бледные цветные оттенки) солеобразных продуктов состава $(\text{ЭCO})_n$. Мономерные продукты могут быть получены прямым взаимодействием щелочных металлов (кроме Li) с CO при температурах ниже 230°C (тогда как при более высоких температурах образуются соли гексаоксисбензола — $\text{Э}_6\text{C}_6\text{O}_6$). Таким образом, рассматриваемые соединения являются в действительности не карбонилами щелочных металлов, а производными оксиацетилена (или гексаоксисбензола).

При действии CO_2 на осажденный в вакууме тонкий слой цезия образуется синее вещество состава Cs_2CO_2 . Так как оно гидролизуется по схеме



строение его должно отвечать формуле CsCOOCs , т.е. оно может рассматриваться как продукт замещения на цезий обоих атомов водорода муравьиной кислоты.

В заключение отметим, что помимо степени окисления +1 у щелочных металлов в соединениях может проявляться степень окисления –1. Так, например, возможность существования натрия в виде отрицательно заряженного иона подтверждает величина сродства к электрону (0,34 кДж/моль):



Атом натрия либо отдает внешний s -электрон с образованием катиона с конфигурацией инертного газа неона, либо присоединяет один электрон, заполняя полностью s -орбиталь до $3s^2$ -конфигурации. Эту систему стабилизирует краун-эфир состава $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$, имеющий циклическое

строение $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-]_6^-$, результатом чего является получение кристаллического соединения, подобного соли, называемого алкалидом натрия с общей формулой $\text{Me}^+\text{L} \cdot \text{Me}^-_{(\text{т})}$, где Me — металл, L — краун-эфир.

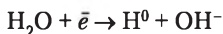
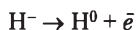
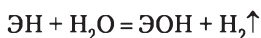
Важнейшие соединения щелочных металлов

Соединения с водородом

По внешнему виду и большинству физических свойств гидриды щелочных металлов (ЭН) похожи на соответствующие галогидные соли. Так, лучше других изученный LiH образует твердые бесцветные кристаллы (типа NaCl), в отсутствие воздуха плавящиеся без разложения при 680°C. Солеобразная природа рассматриваемых гидридов была также непосредственно доказана выделением водорода при электролизе расплавленного LiH на аноде:

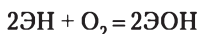


Все гидриды щелочных металлов нестойки и при нагревании разлагаются на металл и водород. Они являются сильными восстановителями. При взаимодействии их с водой происходит бурная реакция, протекающая по схеме, в которой гидрид-ион H^- выступает в качестве восстановителя, а водород воды — в качестве окислителя:



В результате реакции образуются водород и соответствующее основание.

Основания также образуются и при взаимодействии гидридов щелочных металлов с кислородом:



В неводных растворителях эти гидриды легко (особенно LiH и NaH) реагируют с галогенидами или гидридами бора (B) и алюминия (Al), образуя соответствующие борогидриды $\text{Э}[\text{BH}_4]_n$ и алюмогидриды $\text{Э}[\text{AlH}_4]_n$:



Алюмогидрид лития является сильным восстановителем, содержащим четыре иона H^- . В водной среде он гидро-

лизуется до соответствующих оснований с выделением водорода:



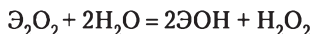
При 700—800°C гидриды щелочных металлов восстанавливают оксиды до металлов; с CO_2 — дают соли муравьиной кислоты.

Соединения с кислородом

Оксиды $\text{Э}_2\text{O}$, пероксиды $\text{Э}_2\text{O}_2$, надпероксиды ЭO_2 и озониды ЭO_3 . Оксиды $\text{Э}_2\text{O}$ являются типичными основными оксидами. При взаимодействии с водой они образуют основные гидроксиды ЭОН , которые хорошо растворимы в воде, полностью диссоциированы в водном растворе ($\text{ЭОН} \leftrightarrow \text{Э}^+ + \text{ОН}^-$) и создают сильнощелочную среду, их часто называют щелочами:



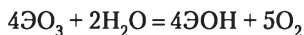
Пероксиды щелочных металлов, растворяясь в воде, образуют сильные основания и пероксид водорода:



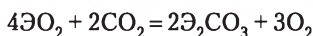
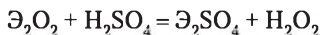
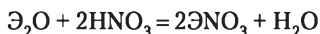
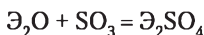
Надпероксиды ЭO_2 в реакции с водой дополнительно к указанным продуктам выделяют кислород:



Озониды щелочных металлов ЭO_3 также бурно реагируют с водой с выделением кислорода и образованием сильной щелочи:

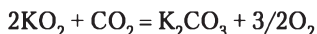
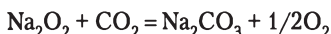


Оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных металлов реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



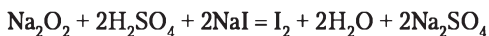
Смесь пероксида натрия Na_2O_2 и супероксида калия KO_2 применяется в изолирующих дыхательных аппаратах, так

как в этом случае число молей выделившегося кислорода может быть равно числу молей поглощенного CO_2 :

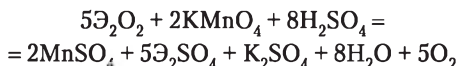


При соотношении $\text{Na}_2\text{O}_2 : \text{KO}_2 = 1 : 2$ поглощение CO_2 происходит без изменения общего давления.

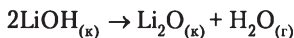
Оксиды щелочных металлов практически не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, тогда как остальные соединения — пероксиды, надпероксиды и озониды — являются очень сильными окислителями за счет избыточного кислорода:



но могут и сами окисляться:



Гидроксиды ЭОН. Гидроксиды щелочных металлов ЭОН — кристаллические, легко плавкие, белые, термически устойчивые вещества. За исключением LiOH , гидроксиды щелочных металлов гигроскопичны, расплываются на воздухе, поглощая влагу, легко растворимы в воде с выделением тепла. Благодаря гигроскопичности гидроксидов (щелочей) их используют в качестве сильных осушителей. Щелочи растворяются не только в воде, но и в спиртах. Растворимость гидроксидов возрастает от LiOH к CsOH . Они являются сильными основаниями. В ряду гидроксидов от LiOH к CsOH возрастает радиус атома щелочного металла, и, как следствие уменьшается прочность связи $\text{Э} - \text{OH}$, что приводит к увеличению их основных свойств. LiOH теряет воду при нагревании, остальные плавятся без разложения:



При нагревании до $350\text{--}400^\circ\text{C}$ твердые щелочи возгоняются без разложения; NaOH и KOH разлагаются при нагревании свыше 2000°C .

Для получения гидроксидов щелочных металлов обычно используют электролиз соответствующих водных рас-

творов солей. Например, для получения NaOH исходным является водный раствор поваренной соли, где растворено до 300 г/л NaCl. Процесс протекает в температурном интервале 60–90°C при напряжении 3,6 В и силе тока 1000 А. Если сырьем служит вода из подземных озер Восточной Сибири, содержащая свыше 600 г/л йодидов и бромидов натрия, то в итоге в промышленных масштабах получают NaOH, собирающейся у катода, а на аноде I₂ или Br₂.

Катодное и анодное пространства в этом процессе разделены диафрагмой, поскольку на катоде при разложении воды выделяется водород, а на аноде — галогены. Однако при малой плотности тока (небольшое перенапряжение) на аноде возможно выделение кислорода, поэтому катодное и анодное пространства разделены диафрагмой. Катод изготавливают из стали, анод — из графита.

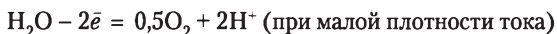
При электролизе водного раствора NaCl с нерастворимым анодом на электродах протекают следующие процессы.

На катоде выделяется водород:



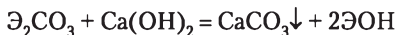
У катода образуется водный раствор щелочи, который сливают и упаривают до твердого гидроксида.

На аноде возможны две реакции:

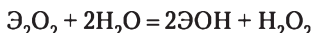
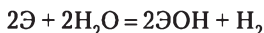


Возможно и совместное протекание указанных выше реакций.

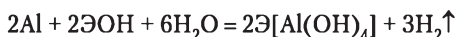
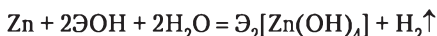
Для получения гидроксидов щелочных металлов используются также обменные реакции между их солями и основаниями, так называемые реакции каустикования:



Находят применение и реакции взаимодействия металлов или их основных оксидов (пероксидов и надпероксидов) с водой:



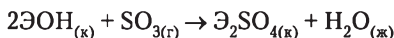
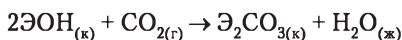
Гидроксиды щелочных металлов проявляют все характерные свойства оснований: они взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами и гидроксидами, неметаллами, различными солями. С многоосновными кислотами могут давать кислые соли. В водных растворах щелочей растворяются некоторые металлы, образующие амфотерные гидроксиды, например:



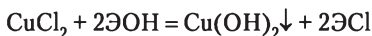
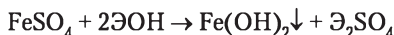
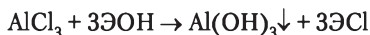
С кислотами гидроксиды щелочных металлов реагируют с образованием солей и воды (реакция нейтрализации):



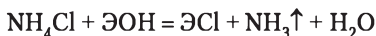
Щелочи реагируют с кислотными оксидами:



С солями, в основном *p*- и *d*-элементов, щелочи образуют малорастворимые или нерастворимые осадки, что используют в качественном анализе:



При взаимодействии гидроксидов щелочных металлов с солями аммония выделяется аммиак, например:



В холодных щелочных растворах галогены хлор, бром и йод диспропорционируют на галогенид-ионы и гипогалогенит-ионы:



В горячих щелочных растворах диспропорционирование протекает с образованием не только бромид-иона, но и бромат(V)-иона, так как процесс протекает дальше:



От условий взаимодействия щелочей (ЭОН) с галогенидами зависит состав конечных продуктов (ЭВг, ЭОВг, ЭОВг₃).

Фтор, реагируя с холодной разбавленной щелочью, образует фторид и дифторид кислорода F₂O. С концентрированной горячей щелочью окислительно-восстановительная реакция фтора почти такая же, как у фтора с холодной водой, но с выделением кислорода:

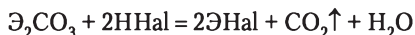
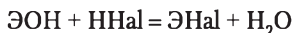
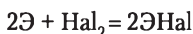


Основные соединения с неметаллами

Галогениды. Галогениды щелочных элементов представляют собой довольно тугоплавкие кристаллические вещества хорошо растворимые в воде, за исключением LiF (и отчасти NaF). Из растворов большинство галогенидов щелочных металлов выделяется в безводном состоянии. Кристаллогидраты образуют перечисленные ниже соли: LiCl · H₂O, LiBr · 2H₂O, LiI · 3H₂O, NaBr · 2H₂O, NaI · 2H₂O, KF · 2H₂O, RbF · 1,5H₂O, CsF · 1,5H₂O. Ниже 0,15°C в виде кристаллогидрата NaCl · 2H₂O может быть выделен и хлорид натрия. Галогениды щелочных металлов хорошо растворимы в жидком аммиаке. Растворимость галогенидов щелочных металлов в органических растворителях, как правило, мала. Исключение представляют, главным образом, соли лития.

Источниками промышленного получения NaCl служат, с одной стороны, природные залежи каменной соли, с другой — моря и соленые озера (Эльтон, Баскунчак и др.). Из залежей каменная соль просто выламывается и затем измельчается. Такая соль часто бывает настолько чиста, что не требует дальнейшей очистки. Из морей и соленых озер NaCl добывают упариванием рассолов под действием солнца или вымораживанием воды. В настоящее время лишь изредка применяется обычный ранее способ выварки соли за счет сжигания топлива. Получаемая из рассолов соль часто бывает загрязнена примесями (главным образом, ионов Ca²⁺, Mg²⁺ и SO₄²⁻) и во влажном воздухе отсыревает. Напротив, чистая поваренная соль негигроскопична. Из других галогенидов щелочных металлов огромное значение имеет KCl — основа калийных удобрений.

В качестве исходных реагентов для синтеза галогенидов щелочных металлов можно использовать не только металлы, но их гидроксиды и соли:



Большинство галогенидов щелочных металлов кристаллизуется по типу NaCl. Исключениями являются CsCl, CsBr и CsI, для которых характерна структура центрированного куба.

При сравнительно низких температурах (вблизи точек плавления) пары галогенидов щелочных металлов содержат не только простые молекулы ЭHal, но и некоторую долю полимеров (ЭHal)*n*. Устойчивость последних, в общем, уменьшается с ростом ионных радиусов, т.е. по рядам Li > Na > K > Rb > Cs и F > Cl > Br > I. Так, пар фтористого лития содержит приблизительно 49% LiF, 36% Li₂F₂, 15% Li₃F₃ (и, возможно, очень небольшие количества более высоких полимеров), пар хлористого натрия — 4% NaCl, 25% Na₂Cl₂ и 1% Na₃Cl₃, а пар йодистого цезия — 97% CsI и 3% Cs₂I₂.

Интересными производными щелочных металлов являются **полигалогениды общей формулы ЭHal_n**. Простейшим примером образований этого типа могут служить ионы I₃⁻. Полифториды не получены, а из полихлоридов были выделены лишь отдельные производные очень объемистых катионов (например, [N(CH₃)₄]₃Cl₃). Напротив, полибромиды и полийодиды, а также многие смешанные полигалогениды типа ЭHal₃, содержащие одновременно различные галоиды, изучены довольно хорошо. Безводные соли щелочных металлов типа ЭHal₃ получены лишь для K, Rb и Cs. Цвет этих соединений в зависимости от преобладания Cl, Br или I изменяется от желтого через красный к почти черному. По данным инфракрасной спектроскопии, ионы ICl₂⁻, BrCl₂⁻, Br₃⁻, ClF₂⁻, Cl₃⁻ линейны и симметричны.

По ряду Li — Cs растворимость полигалогенидов в воде уменьшается, устойчивость их возрастает. Наиболее устойчивым из полигалоидных ионов является [ICl₄]⁻, желтые соли которого могут быть получены (действием хлора на концентрированные солянокислые растворы соответствующих йодидов) для всех щелочных металлов. В виде оранжево-желтого кристаллогидрата H[ICl₄] · 4H₂O была выделена свободная кислота. По данным рентгеноструктурного изучения кристалла K[ICl₄] · H₂O этот ион имеет форму искаженного квадрата с четырьмя разными ядер-

ными расстояниями. По-видимому, такое их различие обусловлено не свойствами самого иона, а общей композицией кристалла.

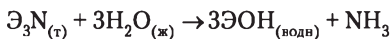
При хранении на воздухе почти все полигалогениды постепенно распадаются с отщеплением свободного галогена. Быстрее этот распад протекает при нагревании или соприкосновении полигалогенида с хорошо растворяющими свободный галоид жидкостями (CCl_4 , эфир и т.п.). В случае смешанных полигалогенидов разложение происходит таким образом, что образуется соль щелочного металла с наиболее химически активным галоидом. Примером может служить термический распад по схеме:



Нитриды $\text{Э}_3\text{N}$. Из нитридов щелочных металлов ($\text{Э}_3\text{N}$) легко образуется только Li_3N . Взаимодействие между литием и азотом медленно идет уже при обычных температурах и быстро при 250°C . Нитриды других щелочных металлов могут быть получены взаимодействием их паров с азотом в поле тихого электрического разряда (или термическим разложением соответствующих азидов в вакууме). Все они более или менее сходны по свойствам с нитридом лития, но гораздо менее устойчивы. Так, Na_3N медленно разлагается на элементы уже при 200°C , а нитриды K, Rb и Cs даже взрывчатые. Следует отметить, что имеющиеся данные по нитридам тяжелых щелочных металлов не очень надежны.

При нагревании в атмосфере водорода нитрид лития переходит в гидрид (с одновременным образованием аммиака). Наоборот, несколько более сильным нагреванием LiH в атмосфере азота может быть получен Li_3N . В качестве промежуточных продуктов при том и другом направлении реакции образуются амид (LiNH_2) и имид лития.

В результате гидролиза нитридов получают гидроксиды и аммиак:



Нитраты ЭNO_3 . Нитраты щелочных металлов сравнительно легкоплавки и хорошо растворимы в воде. При повышении температуры растворимость нитратов сильно увеличивается. Практическое значение из них имеют почти исключительно NaNO_3 и KNO_3 . Обе соли используются главным образом в качестве минеральных удобрений.

Нитрат калия идет также для изготовления черного пороха (NaNO_3 не применяется из-за его гигроскопичности).

Большая часть потребляемого NaNO_3 получается в качестве продукта азотнокислотного производства (за счет поглощения щелочами оксидов азота из отходящих газов). Азотнокислый калий обычно получают обменным разложением KCl и NaNO_3 .

Нитриты ЭNO_2 . Нитриты щелочных металлов (ЭNO_2) представляют собой бесцветные (или слегка желтоватые) кристаллические вещества, очень легко растворимые в воде (LiNO_2 — и в спирте). Их точки плавления ($^{\circ}\text{C}$) равны: 220 (Li), 283 (Na), 438 (K), 422 (Rb), 398 (Cs). Наиболее важны NaNO_2 и KNO_2 . Используются они главным образом при органических синтезах.

Интересной реакцией образования нитритов щелочных металлов является взаимодействие их твердых гидроксидов с оксидом азота(II) по схеме:



Процесс идет медленно в обычных условиях, причем скорость его по ряду $\text{Li} - \text{Cs}$ резко возрастает. При нагревании взаимодействие идет гораздо быстрее, но главным образом по другой схеме, а именно:



Термический распад нитрита натрия протекает около 900°C по суммарному уравнению:



Под вакуумом при $350 - 500^{\circ}\text{C}$ нитриты натрия и калия могут быть отогнаны из их расплавов без существенного разложения.

Карбонаты и гидрокарбонаты ($\text{Э}_2\text{CO}_3$ и ЭHCO_3). Ввиду двухосновности угольная кислота образует со щелочными металлами соли двух типов — кислые (ЭHCO_3) и средние ($\text{Э}_2\text{CO}_3$).

При прокаливании карбонатов начинается их диссоциация на оксид металла и оксид углерода(IV). Термическая устойчивость карбонатов при переходе от Li к K возрастает, а затем от K к Cs вновь уменьшается.

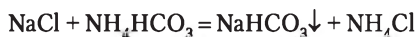
Растворимость Li_2CO_3 составляет при обычных условиях около 0,17 моль/л и с повышением температуры уменьшается. Растворы Na_2CO_3 показывают сильноще-

лочную реакцию (в 0,1 г-экв./л в растворе $\text{pH} = 10,9$, а в 1 г-экв./л — 12,3). Смесь равных объемов 0,025 моль/л растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 имеет $\text{pH} = 10,02$ (при 25°C).

При взаимодействии с пероксидом водорода карбонаты щелочных металлов способны образовывать *пероксо-сольваты* $\text{E}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$, причем склонность к этому растет от лития (для которого вопрос об их существовании пока не ясен) к цезию. Для натрия характерно $n = 1$ или 2, для K, Rb, Cs — 3 (но для Rb и Cs возможны и более высокие значения n). Карбонат цезия отличается способностью образовывать кристаллосольват с метиловым спиртом — $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

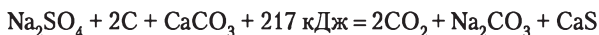
Нормальные карбонаты щелочных металлов, за исключением Li_2CO_3 , хорошо растворимы в воде, причем в результате гидролиза растворы их показывают сильнощелочную реакцию. Наибольшее практическое значение имеет сода (Na_2CO_3). Вырабатывается она или в безводном состоянии («кальценированная сода»), или в виде выветривающегося на воздухе кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ («кристаллическая сода»).

Основное значение для производства соды имеет аммиачный метод, основанный на реакции:



равновесие которой почти полностью смещено вправо (вследствие очень малой растворимости NaHCO_3 в растворе NH_4Cl). Концентрированный раствор NaCl сперва насыщают аммиаком, а затем обрабатывают оксидом углерода(IV) (получаемого за счет обжига CaCO_3). Выделяющийся NaHCO_3 отфильтровывают и нагреванием переводят в Na_2CO_3 (по приведенному выше уравнению), причем образующийся CO_2 возвращают в производство. Содержащий NH_4Cl маточный раствор обрабатывают гашеной известью и выделяющийся при этом аммиак также возвращают в производство. Таким образом, единственным отходом является остающийся в растворе CaCl_2 . Этот метод впервые предложил в 1863 г. бельгийский инженер-технолог Э.-Г. Сольвэ.

При наличии природных источников Na_2SO_4 рентабельным может быть и более старый сульфатный способ производства соды (Н. Леблан, 1791 г.). Последний осуществляется путем сплавления при 1000°C смеси Na_2SO_4 , известняка и угля. При этом происходит следующая реакция:



От труднорастворимого CaS сода отделяется путем обработки сплава водой. Отход производства CaS может служить исходным продуктом для получения из него H₂S и затем серы.

Природная сода содержится в воде содовых озер (Танатар и др.), которые имеются в Западной Сибири. Образование в них соды обусловлено бактериальным восстановлением Na₂SO₄ до Na₂S и переходом последнего в Na₂CO₃ под действием воды и уголекислоты воздуха. Выделяющийся при этом сероводород связывается обычно имеющимися в воде соединениями железа, образуя черный ил, — FeS. Из таких озер сода может быть добыта испарением воды или ее вымораживанием. Иногда на дне подобных озер накапливаются даже осадки соды в виде минерала *троны* — Na₂CO₃ · NaHCO₃ · 2H₂O.

Кислые карбонаты (гидрокарбонаты) характерны для всех щелочных металлов, кроме Li. Причина этого явления — в очень маленьком радиусе иона лития, который не позволяет ему удерживать довольно крупный ион HCO₃⁻. Из растворов гидрокарбонаты щелочных металлов выделяются без кристаллизационной воды в виде мелкокристаллических порошков. При обычной температуре гидрокарбонаты устойчивы, но при нагревании довольно легко переходят в соответствующие средние соли угольной кислоты:



По ряду Na — Cs термическая устойчивость гидрокарбонатов заметно возрастает. За исключением NaHCO₃, рассматриваемые гидрокарбонаты хорошо растворимы. Вследствие гидролиза растворы их показывают очень слабощелочную реакцию. При нагревании этих растворов из них частично выделяется CO₂ (в соответствии с приведенным выше уравнением распада), и реакция становится сильнощелочной. В соприкосновении с воздухом такое выделение CO₂ растворами гидрокарбонатов очень медленно происходит и при обычной температуре. Практическое применение находят главным образом NaHCO₃ («питьевая сода»), используемая в медицине, кондитерской промышленности и т.д.

Чистый гидрокарбонат натрия может быть получен действием CO₂ на раствор соды по реакции, обратной процессу его термического распада. В насыщенный (при 30—40°C)

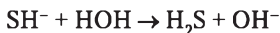
теплый раствор соды пропускают ток оксида углерода(IV). Через некоторое время начинается выпадение осадка NaHCO_3 .

Кристаллы NaHCO_3 слагаются из цепей анионов HCO_3^- , соединенных друг с другом посредством водородных связей, а катионы Na^+ располагаются в промежутках между такими цепями.

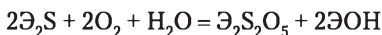
Кроме соды в значительных количествах потребляется промышленности (преимущественно стекольной) *поташ* — K_2CO_3 . Помимо химических методов получения из природного KCl , для выработки поташа широко используются отходы некоторых производств (зола растений и др.). Выработка поташа из природного KCl осуществляется двумя методами. Один из них сводится к обработке оксидом углерода(IV) KOH , полученного электролизом раствора KCl . Другой основан на малой растворимости двойной соли $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующейся при насыщении CO_2 взвеси $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворе KCl . Под действием MgO двойная соль разлагается затем на K_2CO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который возвращается в производство.

Преимущественными источниками попутного получения поташа служат зола подсолнечника (содержит до 50% K_2CO_3), отходы сахарного производства и отходы от переработки овечьей шерсти.

Сульфиды $\text{Э}_2\text{S}$. Сульфиды щелочных металлов ($\text{Э}_2\text{S}$) представляют собой бесцветные твердые вещества, на воздухе постепенно разлагающиеся. Они хорошо растворимы в воде и для них известны кристаллогидраты $\text{Э}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 9$ (Na_2S), 5 (K_2S) или 4 (Rb_2S , Cs_2S). В результате гидролиза их растворы показывают сильнощелочную реакцию. Так, в знаменитых физиологически целебных водах присутствует сульфид натрия (Na_2S), при гидролизе которого выделяется сероводород — действующее начало щелочной сероводородной воды:



Под действием кислорода воздуха постепенно идет окисление сульфидов щелочных металлов с образованием тиосульфата:



Кипячением раствора сульфида с избытком серы (или сплавление, сульфидов с серой) могут быть получены *полисульфиды*, из которых для K, Rb и Cs были выделены и изучены все члены ряда E_2S_n вплоть до $n = 6$, а для Na — до $n = 2$. Гидролиз их растворов уменьшается по мере повышения n .

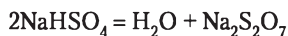
Сульфаты E_2SO_4 и EHSO_4 . Подобно карбонатам, известны кислые (EHSO_4) и средние (E_2SO_4) сульфаты щелочных металлов. В воде те и другие хорошо растворимы. Практическое значение имеют главным образом Na_2SO_4 (в технике часто называемый просто сульфат) и K_2SO_4 особенно первый из них. Важнейшим их потребителем является стекольная промышленность. Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ («мирабилит» или «глауберова соль») применяется в медицине как слабительное.

Промышленное получение Na_2SO_4 и K_2SO_4 основано либо на их выделении из природных минералов, либо на обработке соответствующих хлоридов серной кислотой. В последнем случае сульфаты являются побочными продуктами производства соляной кислоты. Громадные количества мирабилита содержатся в воде залива Кара-Богаз-Гол.

Из растворов сульфаты K, Rb и Cs кристаллизуются в безводном состоянии, а соли Li и Na выделяются при обычных условиях в виде кристаллогидратов $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Первый из них весьма устойчив, а второй может существовать лишь ниже $32,4^\circ\text{C}$. Летучесть их изменяется по ряду $\text{Li} > \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$, а термическая устойчивость — по ряду $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Сульфаты K, Rb и Cs начинают медленно испаряться уже выше 900°C . Наименее летучий Na_2SO_4 кипит при 1430°C (по-видимому, с некоторым разложением).

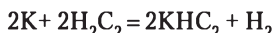
В парах сульфата калия ион SO_4^{2-} сохраняет обычное для него строение правильного тетраэдра, а ионы K^+ располагаются на перпендикуляре к противоположным ребрам тетраэдра.

Из гидросульфатов щелочных металлов наиболее важен NaHSO_4 . Он хорошо растворим в воде: при 0°C 40 г на 100 г H_2O , а при 100°C — 100 г на 100 г H_2O . Его кристаллогидрат $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вероятно, представляет собой смешанную оксониевую соль $\text{Na}(\text{OH}_3)\text{SO}_4$. Безводный NaHSO_4 плавится при 186°C , а при дальнейшем нагревании с отщеплением воды переходит в пиросульфат:



Известны и другие кислые сульфаты натрия, например $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

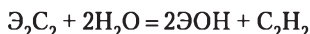
Карбиды $\text{Э}_2\text{C}_2$. Из карбидов щелочных металлов ($\text{Э}_2\text{C}_2$) путем непосредственного взаимодействия элементов при нагревании образуются Li_2C_2 и отчасти Na_2C_2 . Последний и его аналоги могут быть получены взаимодействием щелочного металла с ацетиленом. При небольшом нагревании (50–100°C) образуются кислые ацетилиды калия и натрия, например:



которые выше 200°C распадаются на соответствующий карбид и ацетилен:



В чистом состоянии карбиды щелочных металлов представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Все они (несколько менее других Li_2C_2) характеризуются своей исключительно высокой химической активностью. Даже в атмосфере таких газов, как SO_2 и CO_2 , они самовоспламеняются. Взаимодействие их с водой сопровождается взрывом причем металл сгорает, а углерод выделяется в виде угля. Лишь при медленном доступе водяного пара разложение Li_2C_2 и его аналогов протекает сравнительно спокойно и сопровождается выделением ацетилена по схеме:



Комплексные соединения щелочных металлов

Сравнительно недавно обнаружена способность щелочных металлов образовывать комплексные соединения. Ранее считалось, что катионы щелочных металлов не могут являться комплексообразователями в силу отсутствия у них свободных орбиталей, способных удерживать лиганды, минимального поляризующего воздействия на лиганды, имеющие большие размеры, и малый заряд катионов щелочных металлов.

Установлено, что в твердой форме и в растворах щелочные металлы образуют нестабильные внутриккомплексные галогениды аммиакатов, например $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$.

С комплексным полидентатным лигандом этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) наиболее прочный комплекс образует литий. Предположительно связь с лиган-

дами в нем основана на электростатической природе. Затем натрий и калий, что подтверждают $pK_{\text{уст}} [\text{Э}(\text{ЭДТА})]^{3-}$: с Li — 2,79; с Na — 1,66; с K — 0,8. Устойчивость рубидиевых и цезиевых комплексов настолько мала, что ее не удалось определить. Краун-эфиры (макроциклического строения карбоциклические соединения или простые полиэфиры), обладающие большой избирательностью к щелочным металлам, связывают катионы щелочных металлов, поскольку имеют разные размеры внутренних полостей. С их помощью, подбором регулируя геометрическое строение краун-эфиров, можно добиться селективного разделения щелочных металлов. Предполагают, что в этих реакциях комплексообразования участвуют щелочные металлы с минусовым зарядом (Э^-). Например, у натрия в этом случае строение внешней электронной оболочки становится $3s^2$ и степень окисления -1 .

Потенциальными сверхпроводниками являются соединения включения щелочных металлов в графит, в которых внедрен металл при обработке графита парами расплавов щелочных металлов. Атомы металлов занимают пространство между 1, 2, 3 и т.д. слоями графита, что увеличивает электропроводность графита в 10 раз по плоскости слоя металла и в 300 раз перпендикулярно плоскости внедренного металла. Эти соединения названы интеркалятами. Составы интеркалятов зависят от числа разделяющих щелочные металлы слоев графита: для атомов калия при одном разделительном слое графита получено соединение C_{12}K , при двух разделительных слоях — C_{24}K , при трехслойном разделении — C_{36}K . Подобные соединения уже используются технически как катализаторы, в которых металл экономно распределен в структуре носителя — графитовых волокнах.

Применение щелочных металлов

По значимости в современной технике *литий* является одним из важнейших элементов. Водородная бомба стала возможной только благодаря дейтериду лития-6 (DLi) — соединению тяжелого изотопа водорода (дейтерия) с изотопом лития (с массовым числом 6). Он «хранит» дейтерий при высоких плюсовых температурах, а температура при взрыве этой бомбы составляет 50 млн $^{\circ}\text{C}$, для того чтобы слились ядра дейтерия и трития.

Растворы литиевых галогеноводородных солей хорошо поглощают аммиак, амины, пары воды (обратимо)

и используются в кондиционерах. Некоторые соединения лития применяются в медицине для лечения маниакальной депрессии. Ионы лития воздействуют на ионный баланс клеток организма человека.

В последние годы внимание многих исследователей направлено на поиск новых оксидных материалов с высокой подвижностью ионов щелочных элементов при умеренных температурах, причем особое внимание уделено **литийсо-держажим соединениям**. Это обусловлено высокими энергоемкостью (до $560 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$) и электродвижущей силой (до $2,8 \text{ В}$) химических источников тока на их основе.

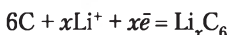
Синтезированы новые высокопроводящие твердые электролиты, в частности, $\text{Li}_{14}\text{Zn}_2(\text{GeO}_4)_4$ (LISICON, Lithium Superionic Conductor) и $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON).

Любая электрохимическая цепь с твердым электролитом, имеющим ионную униполярную проводимость, обратима лишь при наличии электродов, имеющих высокий уровень как ионной, так и электронной проводимости. Твердые фазы с электронно-ионной проводимостью представляют большой интерес как электроды химических источников тока.

Появление электронно-ионной проводимости всегда связано с нестехиометрией соединений переменного состава. Среди них преобладают соединения включения, состав которых в общем случае выражается формулой $\text{Э}_a\text{MeZ}_b$, где Э – элемент первой группы, Ме – d -элемент, Z – кислород, сера, селен, теллур. Высокая электронно-ионная проводимость в соединениях включения связана с кооперативным движением подвижных ионов щелочных элементов, сопровождаемым электронным обменом между разновалентными ионами элемента, образующего матрицу. Например, электронно-ионный транспорт в литий-ванадиевых бронзах $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ осуществляется путем движения ионов лития вдоль одномерного канала с одновременным электронным обменом между находящимися в матрице ионами V^{4+} и V^{5+} .

Литиевые источники тока по сравнению с обычными (марганцево-цинковым, серебряно-цинковым, никель-кадмиевым, ртутно-цинковым) обладают большей плотностью энергии, широким интервалом температур эксплуатации (от -60 до 70°C), сохраняемостью до десяти лет и более, возможностью замены остродефицитных и дорогостоящих материалов (серебра, кадмия, ртути). При зарядке такого аккумулятора происходит «деинтеркаляция» лития

из катода и его внедрение в анод. Соответственно при разрядке имеет место деинтеркаляция лития из анода и его обратимое внедрение в структуру катодного материала согласно реакции:



где Li_xC_6 — интеркалят.

Подобный источник тока состоит из графитового анода, электролита и катода, состоящего преимущественно (на 80%) из порошкообразного активного материала (в последние годы чаще всего это LiCoO_2 , LiNiO_2 или LiMn_2O_4), 10% сажи или графита для увеличения электропроводимости и 10% связующего вещества (фторсодержащие органические полимеры).

Сплав сульфида лития и сульфида меди — эффективный полупроводник для термоэлектропреобразователей (ЭДС около 530 мкВ/К).

Монокристаллы фторида лития используются для изготовления высокоэффективных (КПД 80%) лазеров на центрах свободной окраски и для изготовления оптики с широкой спектральной полосой пропускания.

Триборат лития-цезия используется как оптический материал в радиоэлектронике. Кристаллические ниобат лития LiNbO_3 и танталат лития LiTaO_3 являются нелинейными оптическими материалами и широко применяются в нелинейной оптике, акустооптике и оптоэлектронике.

Сплавы лития с серебром и золотом, а также медью являются очень эффективными припоями. Сплавы лития с магнием, скандием, медью, кадмием и алюминием — новые перспективные материалы в авиации и космонавтике. На основе алюмината и силиката лития создана керамика, затвердевающая при комнатной температуре и используемая в военной технике, металлургии, а в перспективе — в термоядерной энергетике. Огромной прочностью обладает стекло на основе литий-алюминий-силиката, упрочняемого волокнами карбида кремния. Литий очень эффективно упрочняет сплавы свинца и придает им пластичность и стойкость против коррозии.

В черной и цветной металлургии литий используется для раскисления и повышения пластичности и прочности сплавов. Литий иногда применяется для восстановления методами металлотермии редких металлов.

Карбонат лития является важнейшим вспомогательным веществом (добавляется в электролит) при выплавке алюминия и его потребление растет с каждым годом пропорционально объему мировой добычи алюминия (расход карбоната лития составляет 2,5–3,5 кг на 1 т выплаваемого алюминия).

Введение лития в систему легирования позволяет получать новые сплавы алюминия с высокой удельной прочностью. Наиболее известны системы легирования Al — Mg — Li (сплав 1420, применяемый для изготовления конструкций летательных аппаратов) и Al — Cu — Li (сплав 1460, применяемый для изготовления емкостей для сжиженных газов).

Высокогигроскопичные бромид LiBr и хлорид лития LiCl применяются для осушения воздуха и других газов.

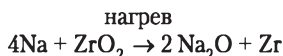
Стеарат лития («литиевое мыло») используется в качестве высокотемпературной смазки.

Гидроксид LiOH, пероксид Li₂O₂ и супероксид LiO₂ лития применяются для очистки воздуха от углекислого газа; при этом последние два соединения реагируют с выделением кислорода (например, $4\text{LiO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2$), благодаря чему они используются в изолирующих противогазах, в патронах для очистки воздуха на подлодках, на пилотируемых космических аппаратах и т.д.

Литий и его соединения широко применяют в силикатной промышленности для изготовления специальных сортов стекла и покрытия фарфоровых изделий.

Соединения лития используются также в текстильной (отбеливание тканей), пищевой (консервирование) и фармацевтической (изготовление косметики) промышленности.

Металлический **натрий** широко используется в препаративной химии и промышленности как сильный восстановитель, в том числе в металлургии для получения редких элементов, например циркония:



Первый **каучук** был синтезирован С. В. Лебедевым с соавторами в 1928 г. полиримезацией 1,3-бутадиена ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) в присутствии катализатора процесса — металлического натрия. Натрий используется в производстве весьма энергоемких натриево-серных аккумуляторов. Его также применяют в выпускных клапанах

грузовиков как теплоотвод. Изредка металлический натрий применяется в качестве материала для электрических проводов, предназначенных для очень больших токов.

Натрий в сплаве с калием, а также с рубидием и цезием используется в качестве высокоэффективного теплоносителя. В частности, сплав состава натрий 12%, калий 47%, цезий 41% имеет рекордно низкую температуру плавления 78°C и поэтому был предложен в качестве рабочего тела ионных ракетных двигателей и теплоносителя для атомных энергоустановок.

Хлорид натрия (поваренная соль) — древнейшее применяемое вкусовое и консервирующее средство.

Карбонат натрия (сода) как моющее средство, получаемое в соляных египетских озерах с известковыми берегами, известен со времен Аристотеля и древнеримского историка Плиния Старшего. Соду и натриевую соль серноватистой кислоты (**тиосульфат**, или гипосульфит) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (фотографический закрепитель) получают искусственно.

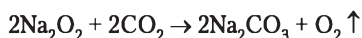
Азид натрия применяется в качестве азотирующего средства в металлургии и при получении азидов свинца.

Цианид натрия применяется при гидрометаллургическом способе выщелачивания золота из горных пород, а также при нитроцементации стали и в гальванотехнике (серебрение, золочение).

Хлорат натрия применяется для уничтожения нежелательной растительности на железнодорожном полотне.

Амид натрия NaNH_2 необходим для получения витамина (А), гомологов этина (ацетилен) и синтетического синего красителя индиго (амид натрия образуется при растворении металлического натрия в жидком аммиаке).

Пероксид натрия хорошо отбеливает бумагу, применяется для регенерации воздуха на подводных лодках. При этом с CO_2 воздуха протекает следующая реакция:



Оксид углерода(IV) связывается, а кислород выделяется.

Металлический **калий** — материал для электродов в химических источниках тока. Сплав калия с другим щелочным металлом — натрием находит применение в качестве теплоносителя в ядерных реакторах.

В гораздо больших масштабах, чем металлический калий, находят применение его соединения. Калий — важ-

ный компонент минерального питания растений (на это уходит около 90% добываемых солей калия), он необходим им в значительных количествах для нормального развития, поэтому широкое применение находят калийные удобрения: хлорид калия KCl , нитрат калия, или калийная селитра, KNO_3 , поташ K_2CO_3 и другие соли калия.

Поташ используют также при производстве специальных оптических стекол, как поглотитель сероводорода при очистке газов, как обезвоживающий агент и при дублении кож.

Йодид калия KI используют в фотографии и в качестве микроудобрения.

По содержанию в горных породах радиоактивного ^{40}K определяют их возраст.

Применение **рубидия** многообразно, и несмотря на то что в ряде областей применения он уступает по своим важнейшим физическим характеристикам цезию, этот редкий щелочной металл играет важную роль в современной технологии. Можно отметить следующие области применения рубидия: катализ, электронная промышленность, специальная оптика, атомная промышленность, медицина.

Нуклид рубидий-86 широко используется в гамма-дефектоскопии, измерительной технике, а также при стерилизации ряда важных лекарств и пищевых продуктов. Рубидий и его сплавы с цезием — это весьма перспективный теплоноситель и рабочая среда для высокотемпературных турбоагрегатов. Наиболее широко применяются в качестве теплоносителей системы на основе рубидия тройные сплавы: натрий — калий — рубидий и натрий — рубидий — цезий.

В катализе рубидий используется как в органическом, так и неорганическом синтезе. Каталитическая активность рубидия используется в основном для переработки нефти на ряд важных продуктов. Ацетат рубидия, например, используется для синтеза метанола и целого ряда высших спиртов из водяного газа, что в свою очередь чрезвычайно актуально в связи с подземной газификацией угля, при производстве искусственного жидкого топлива для автомобилей и реактивного топлива. Ряд сплавов рубидия с теллуrom обладают более высокой чувствительностью в ультрафиолетовой области спектра, чем соединения цезия, и способен составить конкуренцию цезию-133 как материал для фотопреобразователей. В составе специ-

альных смазочных композиций (сплавов) рубидий применяется как высокоэффективная смазка в вакууме (ракетная и космическая техника).

Гидроксид рубидия применяется для приготовления электролита для низкотемпературных ХИТ, а также в качестве добавки к раствору гидроксида калия для улучшения его работоспособности при низких температурах и повышения электропроводности электролита. В гидридных топливных элементах находит применение металлический рубидий.

Хлорид рубидия в сплаве с хлоридом меди находит применение для измерения высоких температур (до 400°C).

Плазма рубидия находит применение для возбуждения лазерного излучения.

В настоящее время **цезий** и его соединения применяются в электронике, радио-, электро-, рентгентехнике, химической промышленности, оптике, медицине, ядерной энергетике. В основном применяется стабильный природный цезий-133, и ограниченно — его радиоактивный нуклид цезий-137, выделяемый из суммы осколков деления урана, плутония, тория в реакторах АЭС.

Значительное практическое применение цезия имеет производство фотоэлектрических приборов — фотоэлементов, фотоумножителей. Приборы на основе цезия наиболее чувствительны к воздействию излучения, кроме того, обладают весьма малой инерционностью. В фотоэлементах цезий обычно применяется в виде сплавов с сурьмой, кальцием, барием, алюминием или серебром (для улучшения эффективности, экономии чрезвычайно дорогого цезия и удобства использования). Диапазон работы таких фотоэлементов очень широк: от дальней ультрафиолетовой до видимой и дальней инфракрасной области электромагнитного излучения. В этой связи применение цезия намного более эффективно, чем применение рубидия.

Значительной сферой применения металлического цезия являются новейшие и стремительно развивающиеся работы и производство энергетических агрегатов. Цезиевая плазма является важнейшей и неотъемлемой компонентой МГД-генераторов с повышенным КПД до 65—70%. Ионизированные пары цезия являются лучшим рабочим телом для ионных двигателей в космосе.

Йодид цезия в виде монокристаллов является чрезвычайно важным и чувствительным материалом в области

регистрации излучений (для этого он активируется таллием). Детекторы частиц на его основе применяются в атомной технике, геологии, медицине, космических исследованиях. Так, измерения элементного состава поверхности Марса выполнялись с помощью гамма спектрометра на основе CsI (Tl), установленного на космическом орбитальном аппарате «Марс-5».

Йодид и бромид цезия применяются в качестве оптических материалов в специальной оптике — инфракрасные приборы, очки и бинокли ночного видения, прицелы, обнаружение техники и живой силы противника (в том числе из космоса).

В электротехнике цезий применяется в изготовлении светящихся трубок, где он применяется в виде соединений с цирконием или оловом (метацирконаты и ортостаннаты цезия).

Цезий нашел большое применение в производственной химии в качестве катализатора (органический и неорганический синтез). Каталитическая активность цезия используется в процессах получения аммиака, серной кислоты, бутилового спирта, в реакциях дегидрогенизации и при получении муравьиной кислоты. Особенно эффективным является применения цезия как промотора при каталитическом получении аммиака и синтезе бутадиена. Очень большое значение приобрел рутений-цезий-углеродный катализатор. Цезий промотирует действие серебряного катализатора и повышает его селективность при эпексидировании этилена.

На основе цезия создан и применяется высокоэффективный твердый электролит для топливных элементов (в том числе автомобильных), и аккумуляторов чрезвычайно высокой энергоемкости — цезий-бета-глинозем (алюминат цезия).

Радиоактивный нуклид цезий-137 (период полураспада 32 года) используется в гамма-дефектоскопии, измерительной технике, при стерилизации пищевых продуктов (консервы, туши птиц и животных, мяса), а также для стерилизации медицинских препаратов и лекарств. В радиотерапии он применяется для лечения злокачественных опухолей. Также цезий-137 используется в производстве радиоизотопных источников тока, где он применяется в виде хлорида (плотность $3,9 \text{ г/см}^3$, энерговыделение около $1,27 \text{ Вт/см}^3$). Цезий-137 используется в датчиках предельных уровней сыпучих веществ в непрозрачных бункерах.

Радионуклид цезий-133 используется в атомных часах.

Совершенно особое место и очень большую область применения и расхода металлического цезия в последние годы представляет его использование в качестве добавки к вольфраму для производства электродов мощных осветительных дуговых ламп и электродов применяемых для сварки алюминия, магния, титана, церия, нержавеющей стали и целого ряда активных сплавов в среде аргона, гелия и водорода. Применение этой добавки (около 0,1—0,35%) в значительной степени облегчает зажигание и горение дуги при низком напряжении.

Со всем недавно появилось новое направление применения цезия, имеющее огромное значение для разработки новейшей компьютерной техники, генераторов энергии, холодильников глубокого холода (криогенных) и т.д. Оказалось что сплав сверхчистого висмута, сверхчистого теллура и сверхчистого цезия позволяет создать охладители, основанные на эффекте Ж. Пельтье. Как показывает практический опыт эксплуатации этого нового полупроводникового материала, его использование наиболее эффективно именно в новейших суперпроцессорах на основе нитрида бора и монокристаллического алмаза в качестве теплоотвода и основы схемы. Применение этого материала открывает широкие возможности для повышения быстродействия. Так, в опытах с этим новым полупроводниковым материалом удалось получить охлаждение вплоть до -237°C , а это, в свою очередь, позволяет создавать микрохолодильники для охлаждения мощных процессоров (в том числе нанопроцессоров), холодильники для глубокой заморозки тканей и клеточного материала, сжижения газов, охлаждения боевых ультрафиолетовых и инфракрасных лазерных систем, тепловизоров, а в перспективе — для охлаждения высокотемпературных сверхпроводников для высокоскоростного транспорта на «магнитной подушке». Очень важным направлением использования данного полупроводника ряд специалистов считает создание лазеров на монокристаллах алмаза с очень высоким КПД. Ведущей страной в этой области является Япония.

Применение *франция* пока еще ограничено. Его используют для определения актиния в природных объектах. Франций с учетом характера радиоактивности, вероятно, может быть использован при диагностике рака.

Физиологическое воздействие

Литий постоянно входит в состав живых организмов, однако его биологическая роль выяснена недостаточно. Установлено, что у растений литий повышает устойчивость к болезням, усиливает фотохимическую активность хлоропластов в листьях (томаты) и синтез никотина (табак). Способность концентрировать литий сильнее всего выражена среди морских организмов у красных и бурых водорослей, а среди наземных растений — у представителей семейства Ranunculaceae (василистник, лютик) и семейства Solanaceae (дереза). У животных литий концентрируется главным образом в печени и легких.

В организме среднего человека (массой 70 кг) содержится около 0,7 мг лития. Токсическая доза лития 90–200 мг. Действие лития во многом обусловлено его сходством с натрием. В частности, он тормозит активацию аденилатциклазы, снижает высвобождение норадреналина и активность Na^+ , K^+ -АТФазы. Литий быстро всасывается в желудочно-кишечном тракте. Его сывороточная концентрация достигает максимума через 2–4 ч после приема внутрь. С белками плазмы он почти не связывается.

Симптомы отравления литием появляются через 1–4 ч. Возникают тошнота, рвота и понос. Характерны нервно-мышечные нарушения (слабость, подергивания мышц), неврологические нарушения (атаксия, тремор, миоклония, хореоатетоз, эпилептические припадки, спутанность сознания, кома) и сердечно-сосудистые нарушения (артериальная гипотония, нарушения ритма сердца). Возможна гипотермия.

Медицинское применение соединений лития ограничено. Соли лития (лития карбонат, литонит и др.) используются при лечении маниакально-депрессивных психозов. В последние годы появились сведения об эффективности препаратов лития при лечении новообразований, сахарного диабета и алкоголизма.

Натрий в организме находится большей частью снаружи клеток (примерно в 15 раз больше чем в цитоплазме). Эту разницу поддерживает натрий-калиевый насос, который откачивает попавший внутрь клетки натрий. Совместно с калием натрий выполняет следующие функции:

- создание условий для возникновения мембранного потенциала и мышечных сокращений;
- поддержание осмотической концентрации крови;

- поддержание кислотно-щелочного баланса;
- нормализация водного баланса;
- обеспечение мембранного транспорта;
- активация многих энзимов.

Рекомендуемая доза натрия для детей — от 600 до 1700 мг, для взрослых — от 1200 до 2300 мг. В виде поваренной соли это составляет от 3 до 6 г в день.

Натрий содержится практически во всех продуктах, хотя большую его часть организм получает из поваренной соли. Усвоение в основном происходит в желудке и тонком кишечнике. Витамин Д улучшает усвоение натрия, однако, чрезмерно соленая пища и пища, богатая белками, препятствуют нормальному всасыванию. Количество поступившего с едой натрия показывает содержание натрия в моче. Для богатой натрием пищи характерна ускоренная экскреция.

Дефицит натрия у питающегося сбалансированной пищей человека не встречается, однако некоторые проблемы могут возникнуть при вегетарианских диетах. Временный дефицит может быть вызван использованием мочегонных средств, поносом, обильным потением или избыточным употреблением воды. Симптомами нехватки натрия являются потеря веса, рвота, образование газов в желудочно-кишечном тракте и нарушение усвоения аминокислот и моносахаридов. Продолжительный дефицит вызывает мышечные судороги и невралгию.

Переизбыток натрия вызывает отек ног и лица, а также повышенное выделение калия с мочой. Максимальное количество соли, которое может быть переработано почками, составляет примерно 20–30 г, большее количество уже опасно для жизни.

Калий — важнейший биогенный элемент, особенно в растительном мире. При недостатке калия в почве растения развиваются очень плохо, уменьшается урожай, поэтому около 90% добываемых солей калия используют в качестве удобрений.

Калий содержится большей частью в клетках (до 40 раз больше, чем в межклеточном пространстве). В процессе функционирования клеток избыточный калий покидает цитоплазму, поэтому для сохранения концентрации он должен нагнетаться обратно при помощи натрий-калиевого насоса. Калий и натрий между собой функционально связаны.

Рекомендуемая суточная доля калия составляет для детей от 600 до 1700 мг, для взрослых — от 1800 до 5000 мг. Необходимость в калии зависит от общего веса тела, физической активности, физиологического состояния и климата места проживания. Рвота, продолжительные поносы, обильное потение, использование мочегонных повышают потребность организма в калии.

Основными пищевыми источниками калия являются сушеные абрикосы, дыня, бобы, киви, картофель, авокадо, бананы, брокколи, печень, молоко, ореховое масло, цитрусовые, виноград. Калия достаточно много в рыбе и молочных продуктах.

Всасывание происходит в тонком кишечнике. Усвоение калия облегчает витамин B_6 , затрудняет — алкоголь.

При недостатке калия развивается гипокалиемия. Возникают нарушения работы сердечной и скелетной мускулатуры. Продолжительный дефицит калия может быть причиной острой неврагии.

При переизбытке калия развивается гиперкалиемия, для которой основным симптомом является язва тонкого кишечника. Настоящая гиперкалиемия может вызвать остановку сердца.

В последние десятилетия в экспериментальной медицине и биологии изучаются перспективы применения солей **рубидия** в лечении многих заболеваний нервной и мышечной систем. В целом рубидий относится к элементам с невыясненной биологической ролью. По уровню токсичности он относится ко II классу опасности.

Рубидий постоянно присутствует в тканях растений и животных. В земных растениях содержится всего около 0,00064% рубидия, а в морских еще меньше. Однако рубидий способен накапливаться в растениях, а также в мышцах и мягких тканях актиний, червей, моллюсков, ракообразных, иглокожих и рыб, причем величина коэффициента накопления составляет от 8 до 26. Наибольший коэффициент накопления (2600) искусственного радиоактивного нуклида ^{86}Rb обнаружен у ряски *Lemna polyrrhiza*, а среди пресноводных беспозвоночных — у моллюска *Galba palustris* (370). Обмен рубидия в организме изучен слабо.

Ежедневно в организм человека с пищей поступает от 1,5—4,0 мг рубидия. Большая часть (около 40%) поступает в организм с чаем и кофе. Так, в черном чае содержится порядка 100 мг/кг рубидия. Также рубидий может

поступать в организм человека с питьевой водой, особенно в тех районах, которые расположены на гнейсах и гранитах. Минимальная ежедневная потребность человека в рубидии составляет 0,1 мг, а всего в теле человека содержится около 1 г рубидия.

Через 60—90 мин после перорального поступления рубидия в организм его можно обнаружить в крови. Рубидий находится в связанном с эритроцитами состоянии, его концентрация в эритроцитах значительно выше, чем в плазме. В желудочно-кишечном тракте всасывается более 80% рубидия. Транспортные механизмы клеток человека и животных не различают ионы рубидия и калия, поэтому эти ионы могут конкурировать между собой. После всасывания рубидий накапливается в головном мозге и скелетной мускулатуре. Рубидий также может накапливаться в плаценте. Концентрация рубидия в костях составляет 26,7 мкг/г, яичниках — 20 мкг/г, легких — 9,2 мкг/г, мягких тканях — около 7,8 мкг/г.

Физиологическая роль рубидия заключается в его способности ингибировать простагландины и в наличии антигистаминных свойств.

Предполагаемая потребность млекопитающих в рубидии составляет 0,3—0,4 мг/день, а у человека — 0,1 мг/день и меньше. Взрослый человек, находящийся на смешанной диете потребляет в день около 1,7 мг рубидия, что, к примеру, значительно превышает потребление йода, селена, хрома, молибдена и никеля.

В XIX в. в связи с его нейротропным действием, основанном на конкурентном взаимодействии с ионами калия, соли рубидия использовали для укрепления нервной системы, а позже и как противозепилептическое и гипнотическое средство.

Цезий — постоянный химический микрокомпонент организма растений и животных. Морские водоросли содержат 0,01—0,1 мкг цезия в 1 г сухого вещества, наземные растения — 0,05—0,2 мкг/г. Животные получают цезий с водой и пищей. В организме членистоногих около 0,067—0,503 мкг/г цезия, пресмыкающихся — 0,04 мкг/г, млекопитающих — 0,05 мкг/г. Главное депо цезия в организме млекопитающих — мышцы, сердце, печень; в крови его содержится до 2,8 мкг/л. Цезий относительно малотоксичен; его биологическая роль в организме растений и животных полностью не исследована.

Известна роль цезия в некоторых физиологических процессах. В настоящее время установлено стимулирующее влияние этого элемента на функции кровообращения и эффективность применения его солей при гипотониях различного происхождения. Исходя из выраженного гипертензивного и сосудосуживающего действия соли цезия еще в 1888 г. впервые были применены С. С. Боткиным при нарушениях функции сердечно-сосудистой системы. В лаборатории И. П. Павлова С. С. Боткиным было установлено, что хлориды цезия вызывают повышение артериального давления на длительное время и это действие связано главным образом с усилением сердечно-сосудистой деятельности и сужением периферических сосудов.

Хлорид цезия участвует в газовом обмене, активируя деятельность окислительных ферментов, соли этого элемента повышают устойчивость организма к гипоксии.

Цезий-137 — бета-гамма-излучающий радионуклид цезия; один из главных компонентов радиоактивного загрязнения биосферы. Содержится в радиоактивных выпадениях, радиоактивных отходах, сбросах заводов, перерабатывающих отходы атомных электростанций. Интенсивно сорбируется почвой и донными отложениями; в воде находится преимущественно в виде ионов. Содержится в растениях и организме животных и человека. Коэффициент накопления ^{137}Cs наиболее высок у пресноводных водорослей и арктических наземных растений, особенно лишайников. В организме животных ^{137}Cs накапливается главным образом в мышцах и печени. Наибольший коэффициент накопления его отмечен у северных оленей и северных американских водоплавающих птиц. В организме человека ^{137}Cs распределен относительно равномерно и не оказывает значительного вредного действия.

Учитывая исключительно малую распространенность **франция** в природе и незначительные полученные его количества, оценить физиологическое воздействие этого элемента на человека, животных и растения в настоящее время не представляется возможным.

Для медицины несомненный интерес представляет способность франция накапливаться в опухолевых тканях, причем (что особенно важно) даже на начальных стадиях

заболевания. Благодаря этому элемент можно использовать в виде соли FrCl для ранней диагностики саркомы. Такие опыты уже успешно проведены на крысах. Однако по причине чрезвычайно высокой стоимости эту соль в масштабных разработках использовать в настоящее время не представляется возможным.

Глава 13

ГРУППА 2

Состав группы 2 Периодической системы: бериллий ${}^4\text{Be}$, магний ${}^{12}\text{Mg}$, кальций ${}^{20}\text{Ca}$, стронций ${}^{38}\text{Sr}$, барий ${}^{56}\text{Ba}$, радий ${}^{88}\text{Ra}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

За исключением бериллия и магния, металлы группы 2 принято называть щелочноземельными, поскольку еще со времен алхимиков плохо растворимые исходные соединения — оксиды получали из солей Земли и их называли земельными, а при смачивании водой они давали щелочную реакцию.

Бериллий был открыт в 1798 г. французским химиком Л. Н. Вокленом при сравнительном анализе зеленовато-голубых кристаллов берилла из Лиможа и зеленых кристаллов изумруда из Перу. В результате Воклен показал, что оба минерала содержат не только оксиды алюминия и кремния, как было известно и раньше, но также и новую «землю», которая очень напоминала оксид алюминия, но в отличие от него реагировала с карбонатом аммония и не давала квасцов. Именно этими свойствами Л. Н. Воклен и воспользовался для разделения оксида алюминия и неизвестного элемента.

Название бериллия произошло от названия минерала берилла (греч. *beryllos*) (силикат бериллия и алюминия, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), которое восходит к названию города Белур (Веллур) в Южной Индии, недалеко от Мадраса; с древних времен в Индии были известны месторождения изумрудов — разновидности берилла.

Металлический бериллий был получен в 1828 г. Ф. Веле-ром в Германии и независимо от него А. Бюсси во Франции. Однако из-за примесей его не удавалось сплавить. Лишь в 1898 г. французский химик П. Лебо, подвергнув

электролизу двойной фторид калия и бериллия, получил достаточно чистые металлические кристаллы бериллия.

Соединения **магния** были известны человеку с давних пор. Латинское название элемента происходит от названия древнего города Магнезия в Малой Азии, в окрестностях которого имеются залежи минерала магнезита. Металлический магний впервые получил в 1808 г. английский химик Г. Дэви при электролизе слегка увлажненной белой магнезии с ртутным катодом. В результате Г. Дэви получил амальгаму — сплав нового металла с ртутью. После отгонки ртути остался порошок нового металла, который Г. Дэви назвал магнием. С тех пор во всех европейских языках этот элемент называется *magnesium* и только в русском — магнием: так его назвал Г. И. Гесс в своем учебнике химии, изданном в 1831 г. и выдержавшем семь изданий. Магний Г. Дэви был довольно грязным, чистый металлический магний получен впервые в 1828 г. французским химиком А. Бюсси.

Соединения **кальция** — известняк, мрамор, гипс (а также известь — продукт обжига известняка) уже в глубокой древности применялись в строительном деле. Вплоть до конца XVIII в. химики считали известь простым веществом. В 1789 г. А. Лавуазье предположил, что известь, магнезия, барит, глинозем и кремнезем — вещества сложные. В 1808 г. Г. Дэви, подвергая электролизу с ртутным катодом смесь влажной гашеной извести с оксидом ртути, приготовил амальгаму, а отогнав из нее ртуть, получил металл и назвал его «кальций» (от лат. *calx*, родительный падеж *calcis* — известь, мягкий камень).

Свое название **стронций** получил от минерала стронцианита, найденного в 1787 г. в свинцовом руднике около Стронциана (Шотландия). В 1790 г. английский химик А. Кроуфордом показал, что стронцианит содержит новую, еще неизвестную «землю». В свободном виде стронций первым выделил английский химик и физик Г. Дэви в 1808 г. Металлический стронций был получен при электролизе его увлажненного гидроксида. Выделявшийся на катоде стронций соединялся с ртутью, образуя амальгаму. Разложив амальгаму нагреванием, Г. Дэви выделил чистый металл.

Годом открытия **бария** можно считать 1774 г., когда шведский ученый К. В. Шееле и его ученик Ю. Г. Ган установили, что в тяжелом шпате содержится «новая земля». Ее назвали баритом (от греч. *barys* — тяжелый), а образующий ее элемент — барием. В чистом виде барий был выде-

лен в 1808 г. сэром Г. Дэви с помощью электролиза влажного гидроксида бария с ртутным катодом. После отгонки из амальгамы ртути был выделен металлический барий.

Открытие **радия** началось с обнаружения французскими учеными Пьером и Марией Кюри факта, что отходы, остающиеся после выделения урана из урановой руды (урановая смолка, добывавшаяся в городе Йоachimсталль, Чехия), являются более радиоактивными, чем чистый уран. Из этих отходов супруги Кюри после нескольких лет интенсивной работы выделили два сильно радиоактивных элемента: полоний и радий. Первое сообщение об открытии радия (в виде смеси с барием) Кюри сделали 26 декабря 1898 г. во Французской академии наук. В 1902 г. Кюри и А. Дебьерн выделили чистый радий путем электролиза хлорида радия на ртутном катоде с последующей дистилляцией в водороде. Выделенный элемент представлял собой, как сейчас известно, радионуклид — радий-226, продукт распада урана-238. За открытие радия и полония супруги Кюри получили Нобелевскую премию.

Элементы группы 2, основные физические свойства которых приведены в табл. 13.1, имеют размеры и массы атомов закономерно возрастающие сверху вниз по группе. Электронная конфигурация наружной валентной оболочки изолированных атомов ns^2 . Потеря s -электронов с этой оболочки требует сравнительно низкого потенциала ионизации, уменьшающегося в ряду Be — Ra, в связи с чем наблюдается рост химической активности элементов группы 2. Все они являются сильными восстановителями. Равновесие в полуреакциях сдвинуто влево. Щелочноземельные металлы восстанавливают воду до гидроксид-ионов и газообразного водорода.

Таблица 13.1

**Основные физические свойства элементов группы 2
Периодической системы элементов Д. И. Менделеева**

Основные свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Металлический радиус, нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,222	0,235
Ионный радиус, нм						
Э^+	0,027	0,057	0,099	0,113	0,135	0,148
Э^{2+}	0,045	0,072	0,100	0,118	0,135	—

Окончание табл. 13.1

Основные свойства	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Потенциал ионизации, кДж/моль						
I_1	900	740	590	550	500	509,3
I_2	1800	1450	1150	1060	970	979
Электроотрицательность по Полингу	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Плотность, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,60	3,76	~6,00
Температура плавления, °С	1278	649	839	769	725	969
Температура кипения, °С	2970	1090	1484	1384	1640	1507
Стандартный электродный потенциал ($E^0_{\text{э/э}^+}$), В	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

Отдавая два электрона, атомы приобретают оболочку благородного газа из предшествующего периода. Соединения элементов группы 2 бесцветны, но при сильном нагревании (в пламени горелки) окрашивают пламя в разные цвета. Пары кальция окрашивают пламя в оранжево-желтый цвет, стронция — в малиново-красный, бария — в зеленый (проба Ф. Ф. Бейльштейна). Металлические и ионные радиусы элементов группы 2 значительно меньше, чем у элементов группы 1, что следует объяснить большим зарядом ядер атомов (+2) и большим кулоновским взаимодействием ядер с отрицательно заряженной электронной структурой атомов. Значения третьей энергии ионизации у металлов группы 2 сопоставимы со второй энергией ионизации щелочных металлов (3000—7000 кДж/моль), т.е. очень высокие, поэтому ионы трехзарядных металлов группы 2 не образуются.

Ионный радиус Be^{2+} минимален, отношение z^2/r , которое характеризует поляризуемость катиона, составляет около 9, что значительно превышает то же отношение у остальных элементов этой группы. Поэтому атомы бериллия способны в некоторых гетероатомных соединениях образовывать ковалентные связи.

Сходство по Периодической системе Д. И. Менделеева наблюдается у элементов: Li и Mg; Be и Al. Так, растворимость в воде LiOH значительно меньше, чем у других щелочных металлов. У $\text{Mg}(\text{OH})_2$ растворимость меньше растворимости гидроксидов щелочноземельных металлов. У Li и Mg близкие значения ионных радиусов 0,076 нм у Li^+ и 0,072 нм у Mg^{2+} . И тот и другой оказывают высокое поляризующее действие на атомы кислорода. При окислении кислородом воздуха образуются оксиды Li_2O и MgO и не образуются пероксиды в отличие от других щелочных металлов. Их соли — фториды, карбонаты, ортофосфаты — малорастворимы в воде. Бериллий проявляет сходство с алюминием в амфотерности и в структуре комплексных соединений. Радий, последний в группе 2, является радиоактивным элементом с периодом полураспада у наиболее долгоживущего радионуклида ^{226}Ra — 1617 лет.

Нахождение в природе

Поскольку все элементы группы 2 в соединениях имеют электронную оболочку благородных газов и трудно деформируемую форму, они образуют прочную кристаллическую структуру минералов.

Бериллий относится к редким элементам, его содержание в земной коре $2,6 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. В морской воде содержится до $6 \cdot 10^{-7}$ мг/л бериллия. Хотя бериллий и редкий элемент, но он не является рассеянным. Есть сообщения о гигантских бериллах длиной до 1 м и массой до нескольких тонн.

Известно 54 собственно бериллиевых минерала. Важнейший из них — берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. У него много окрашенных разновидностей. Изумруд содержит около 2% хрома, придающего ему зеленый цвет. Аквамарин своей голубой окраской обязан примеси железа(II). Розовый цвет воробьевита обусловлен примесью соединений марганца(II), а золотисто-желтый гелиодор окрашен ионами железа(III). Промышленно важными минералами являются также фенакит $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$, берtrandит $4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гельвин $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$.

Мировые природные ресурсы бериллия оцениваются более чем в 80 тыс. т (по содержанию бериллия), из которых около 65% сосредоточено в США, где основным бериллиевым сырьем является берtrandитовая руда. Ее подтвержденные запасы в США на месторождении Spur Mountain

(шт. Юта), являющемся основным в мире источником бериллия, на конец 2000 г. составили примерно 19 тыс. т (по содержанию металла). Из других стран наибольшими запасами бериллия обладают Китай, Россия и Казахстан. На территории России имеются Малышевское (Свердловская область), Завитимское (Читинская область), Ермаковское (Республика Бурятия), Пограничное (Приморский край) месторождения бериллия. В настоящее время в связи с сокращением ВПК и прекращением строительства атомных электростанций, его добыча была прекращена на Малышевском и Ермаковском и значительно сокращена на Завитимском месторождениях. При этом значительная часть добываемого бериллия продается за рубеж, в основном в Европу и Японию.

Магний — один из десяти наиболее распространенных элементов земной коры (восьмое место). В ней содержится 2,35% магния по массе. Из-за высокой химической активности в свободном виде магний не встречается, а входит в состав множества минералов — силикатов, алюмосиликатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов и др. Так, магний содержат широко распространенные силикаты оливин $(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ и серпентин $\text{Mg}_6(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Важное практическое значение имеют такие магнийсодержащие минералы, как асбест, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Магний содержится в морской воде (4% Mg в сухом остатке), в природных рассолах, во многих подземных водах.

Сырьем для получения металлического магния в основном служат минералы карналлит и доломит. Огромные запасы карналлита в России находятся в Соликамске, где пласты достигают 100 м толщины. Магний получают также из морской воды.

По распространенности в земной коре **кальций** с содержанием 2,96% по массе занимает пятое место (после кислорода, кремния, алюминия и железа). Из-за высокой химической активности кальций в свободном виде в природе не встречается. Большая часть кальция содержится в составе силикатов и алюмосиликатов различных горных пород (граниты, гнейсы и т.п.), например в полевом шпате — анортите $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. В виде осадочных пород соединения кальция имеются во многих частях поверхности

Земли. Значительные осадочные залежи карбоната кальция CaCO_3 образовались из остатков древних морских организмов. В них это соединение находится, в основном, в виде минералов двух типов. Чаще встречается ромбоэдрический кальцит, в теплых морях образуется орторомбический арагонит. Представителями минералов первого типа являются сам кальцит CaCO_3 , а также доломит, мрамор, мел и исландский шпат. Громадными пластами карбоната кальция в виде арагонита образованы Багамы, острова Флорида-Кис и бассейны Красного моря. Другие важные минералы кальция — гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 , флюорит CaF_2 и апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}, \text{F})$. В целом кальций образует около 385 минералов (четвертое место по числу минералов среди элементов). Значительное количество кальция находится в природных водах в виде гидрокарбоната. Кальций содержится и в организмах многих животных. Гидроксоапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ является основой костной ткани позвоночных. Из карбоната кальция состоят, в основном, кораллы, раковины моллюсков, жемчуг, яичная скорлупа.

Среднее содержание **стронция** в земной коре (кларк) $3,84 \cdot 10^{-2}\%$ мас., в геохимических процессах он является спутником кальция. По распространенности стронций занимает пятнадцатое место и следует сразу за барием, немного уступая фтору. Содержание стронция в морской воде составляет 0,1 мг/л, в почвах — 0,035% по массе. В свободном виде стронций не встречается. Известно около 40 минералов стронция. Из них наиболее важный — целестин SrSO_4 . Добывают также стронцианит SrCO_3 . Эти два минерала имеют промышленное значение. В магматических породах стронций находится преимущественно в рассеянном виде и входит в виде изоморфной примеси в кристаллическую решетку кальциевых, калиевых и бариевых минералов. В биосфере стронций накапливается в карбонатных породах, особенно в осадках соленых озер и лагун (месторождения целестина).

Доскональная оценка мировых промышленных ресурсов стронция не проводилась, но полагают, что они превышают 1 млрд т.

Наиболее крупные залежи целестина — в Мексике, Испании и Турции. В России подобные месторождения есть в Республике Хакасия, Пермском крае и Тульской области. Однако потребности в стронции в нашей стране удовлетворяются, в основном, за счет импорта, а также переработки

апатитового концентрата, где карбонат стронция составляет 2,4%. Специалисты считают, что добыча стронция в недавно открытом Кишертском месторождении (Пермский край) может повлиять на ситуацию на мировом рынке этого продукта. Цена на пермский стронций может оказаться примерно в 1,5 раза ниже, чем на американский, стоимость которого сейчас составляет около 1200 долл. за тонну.

В природе **барий** встречается в виде соединений (сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и т.д.) в различных минералах. Содержание бария в земной коре 0,05% мас. — больше, чем содержание стронция. Важнейшими минералами бария являются:

- барит (персидский шпат) BaSO_4 . Встречается в виде гранул или бесцветных прозрачных трубчатых кристаллов (иногда окрашенных примесями в желтый, коричневый, красный, серый, голубой, зеленый или черный цвет) с плотностью 4,3—4,7 г/см³. Залежи барита есть в России, США, Франции, Румынии и других странах. В природе встречаются разновидности барита, которые содержат сульфат стронция (баритоцелестин), сульфат свинца и радия;

- витерит BaCO_3 . Встречается в небольших количествах в России, Англии, Японии, США. Это белая масса с сероватым или желтым оттенком и плотностью 4,25—4,35 г/см³. Некоторые разновидности витерита содержат карбонат кальция или карбонат стронция ($\text{BaCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{BaCO}_3 \cdot \text{SrCO}_3$);

- гиалофан (бариевый полевой шпат) $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$. Встречается в виде прозрачных бесцветных (или окрашенных примесями в желтый, голубой, красный цвета) моноклинных кристаллов с плотностью 2,6—2,82 г/см³.

Известны также другие минералы бария: бариевый брукстерит $\text{SrBa}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бариевый апатит $[\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{Cl}_2$, бариевая селитра $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Соединения бария найдены во многих силикатных и известняковых породах, подземных и морских водах, на солнце.

Несмотря на сравнительно малое время жизни по сравнению с возрастом Земли (около 5 млрд лет), некоторые изотопы **радия**, хотя и в очень малых количествах, встречаются в природе. Происходит это благодаря существованию в природе трех радиоактивных рядов, в которых изотопы радия непрерывно образуются при распаде долгоживущих (так называемых материнских) радионуклидов:

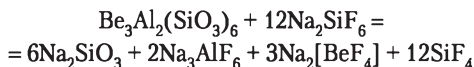
урана-238 (из него получается ^{226}Ra , с периодом полураспада ($T_{1/2}$) 1602 года), урана-235 (он дает ^{223}Ra , $T_{1/2} = 11,4$ суток) и тория-232 (дает ^{228}Ra и ^{224}Ra , $T_{1/2} = 3,7$ суток). Очевидно, что чем меньше период полураспада данного радионуклида, тем меньше его содержание в минералах, даже самый долгоживущий, ^{226}Ra , содержится в земной коре в количестве всего 0,0000000001%. Первичное месторождение радия как продукта радиоактивного распада урана связано с урановыми рудниками. На 1000 кг урана приходится около 0,3 г радия. За прошедшее с момента открытия время (более столетия) во всем мире удалось добыть всего только 1,5 кг чистого радия. Помимо урановых руд источником получения радия могут служить воды некоторых буровых скважин. Радием относительно богато дно мирового океана.

Простые вещества. Получение

Бериллий (элемент Z 4, Be) — серебристо-серый легкий, твердый, но хрупкий металл, $T_{\text{пл}} = 1283^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2507^\circ\text{C}$ с гексагональной кристаллической решеткой.

В природе встречается только один стабильный нуклид ^9Be . Известны также радиоактивные нуклиды бериллия ^7Be и ^{10}Be с периодами полураспада 53,29 дней и $1,6 \cdot 10^6$ лет соответственно.

Извлечение бериллия из его природных минералов (в основном берилла) включает в себя несколько стадий, при этом особенно важно отделить бериллий от сходного по свойствам и сопутствующего бериллию в минералах алюминия. Можно, например, сплавить берилл с гексафторосиликатом натрия Na_2SiF_6 :



В результате сплавления образуются криолит Na_3AlF_6 — плохо растворимое в воде соединение, а также растворимый в воде фторобериллат натрия $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$. Его далее выщелачивают водой. Для более глубокой очистки бериллия от алюминия применяют обработку полученного раствора карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. При этом алюминий оседает в виде гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$, а бериллий остается в растворе в виде растворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$. Этот комплекс затем разлагают до оксида бериллия BeO при прокаливании:



Другой метод очистки бериллия от алюминия основан на том, что оксиацетат бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, в отличие от оксиацетата алюминия, имеет молекулярное строение и легко возгоняется при нагревании.

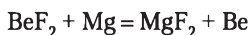
Известен также способ переработки берилла, в котором сначала берилл обрабатывают концентрированной серной кислотой при температуре 300°C , а затем спек выщелачивают водой. Сульфаты алюминия и бериллия при этом переходят в раствор. После добавления к раствору сульфата калия K_2SO_4 удается осадить алюминий из раствора в виде алюмокалиевых квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшую очистку бериллия от алюминия проводят так же, как и в предыдущем методе.

Наконец, известен и такой способ переработки берилла. Исходный минерал сначала сплавляют с поташем K_2CO_3 . При этом образуются бериллат K_2BeO_2 и алюминат калия KAlO_2 :



После выщелачивания водой полученный раствор подкисляют серной кислотой. В результате в осадок выпадает кремниевая кислота. Из фильтрата далее осаждают алюмокалиевые квасцы, после чего в растворе из катионов остаются только ионы Be^{2+} .

Из полученного тем или иным способом оксида бериллия BeO затем получают фторид, из которого магнийтермическим методом восстанавливают металлический бериллий:



Металлический бериллий можно приготовить также электролизом расплава смеси BeCl_2 и NaCl при температурах около 300°C . Раньше бериллий получали электролизом расплава фторобериллата бария $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$:



Магний (элемент Z 12, Mg) — очень легкий, довольно хрупкий серебристо-белый блестящий металл с гексагональной кристаллической решеткой. Магний постепенно окисляется на воздухе с образованием белой оксидной пленки, при обычных условиях надежно защищающей металл от дальнейшего разрушения.

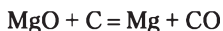
Природный магний состоит из трех стабильных нуклидов: ^{24}Mg (78,60% по массе), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%). Искусственно были получены изотопы с массами 23, 27 и 28 а.е.м.

Обычный промышленный метод получения металлического магния — это электролиз расплава смеси безводных хлоридов магния MgCl_2 , натрия NaCl и калия KCl . Для получения расплава используют обезвоженный карналлит или бимофит, а также MgCl_2 , полученный хлорированием MgO или как отход при производстве Ti . В этом расплаве электрохимическому восстановлению подвергается хлорид магния:

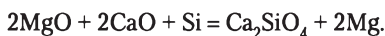
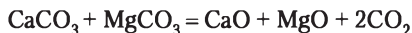


Температура электролиза 700–720°C, аноды — графитовые, катоды — стальные. Содержание MgCl_2 в расплаве — 5–8%. При снижении концентрации до 4% уменьшается выход магния по току, при повышении концентрации MgCl_2 выше 8% увеличивается расход электроэнергии. Для обеспечения оптимального содержания MgCl_2 периодически отбирают часть отработанного электролита и добавляют свежий карналлит или MgCl_2 . Жидкий магний всплывает на поверхность электролита, откуда его отбирают вакуумным ковшом. Так как полученный таким способом магний содержит сравнительно много примесей — около 0,1%, при необходимости «сырой» магний подвергают дополнительной очистке. С этой целью используют электролитическое рафинирование, переплавку в вакууме с применением специальных добавок — флюсов, которые «отнимают» примеси от магния, или перегонку (сублимацию) металла в вакууме. Чистота рафинированного магния достигает 99,999% и выше.

Разработан и другой способ получения магния — термический. В этом случае для восстановления оксида магния при высокой температуре используют кокс:



или кремний. Применение кремния позволяет получать магний из такого сырья, как доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, не проводя предварительного разделения магния и кальция. С участием доломита протекают реакции



Преимущество термического способа состоит в том, что он позволяет получать магний более высокой чистоты. Для получения магния используют не только минеральное сырье, но и морскую воду.

Кальций (элемент Z 20, Ca) — мягкий щелочноземельный металл серебристо-серого цвета. Существует в двух аллотропных модификациях. До 443°C устойчив α -Ca с кубической гранецентрированной решеткой, выше устойчив β -Ca с кубической объемно-центрированной решеткой типа α -Fe. Кальций достаточно высокой чистоты пластичен, хорошо прессуется, прокатывается и поддается обработке резанием.

Из шести природных изотопов кальция пять стабильны — ^{40}Ca (96,94%), ^{44}Ca (2,09%), ^{42}Ca (0,667%), ^{43}Ca (0,135%) и ^{46}Ca (0,003%). Шестой весьма редкий и самый тяжелый нуклид ^{48}Ca (0,187%), как было недавно обнаружено, радиоактивен с периодом полураспада $5,3 \cdot 10^{19}$ лет.

В промышленности кальций получают двумя способами:

1) нагреванием брикетированной смеси CaO и порошка Al при 1200°C в вакууме 0,01–0,02 мм рт. ст.; выделяющийся по реакции



пары Ca конденсируются на холодной поверхности;

2) электролизом расплава CaCl_2 и KCl с жидким медно-кальциевым катодом готовят сплав Cu — Ca (65% Ca), из которого Ca отгоняют при температуре 950–1000°C в вакууме 0,1–0,001 мм рт. ст.

Стронций (элемент Z 38, Sr) — мягкий щелочноземельный металл серебристо-белого цвета. Обладает ковкостью и пластичностью, легко режется ножом. Очень химически активен и на воздухе быстро реагирует с влагой и кислородом, покрываясь желтой оксидной пленкой. При комнатной температуре решетка стронция кубическая гранецентрированная (α -Sr), которая при температуре выше 248°C превращается в гексагональную модификацию (β -Sr), а при 614°C переходит в кубическую объемноцентрированную модификацию (γ -Sr).

Природный стронций состоит из смеси четырех стабильных изотопов ^{88}Sr (82,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,02%) и ^{84}Sr (0,56%). Распространенность изотопов стронция варьируется в связи с образованием ^{87}Sr за счет распада природного ^{87}Rb . По этой причине точный изотопный

состав стронция в породе или минерале, которые содержат рубидий, зависит от возраста и отношения Rb/Sr в данной породе или минерале. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами от 80 до 97 а.е.м., в том числе радионуклид ^{90}Sr с периодом полураспада $T_{1/2} = 29,12$ года, образующийся при делении урана.

Существуют три способа получения металлического стронция:

- 1) термическое разложение некоторых его соединений;
- 2) электролиз;
- 3) восстановление оксида или нитрида стронция.

Основным промышленным способом получения металлического стронция является термическое восстановление его оксида алюминием при $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$:



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

Электролитическое получение стронция электролизом расплава смеси 85% SrCl_2 и 15% KCl не получило широкого распространения из-за малого выхода по току и загрязнения стронция примесями.

При термическом разложении гидрида или нитрида стронция образуется мелкодисперсный стронций, склонный к легкому воспламенению.

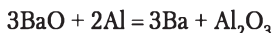
Барий (элемент Z 56, Ba) — белый серебристый ковкий металл с объемно-центрированной кубической решеткой (модификация α -Ba устойчива ниже 375°C , модификация β -Ba — от 375 до 710°C). Плотность бария — $3,74 \text{ г/см}^3$.

Природный барий состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 130 (0,101%), 132 (0,097%), 134 (2,42%), 135 (6,59%), 136 (7,81%), 137 (11,32%) и 138 а.е.м. (71,66%). В настоящее время получен целый ряд радиоактивных изотопов бария с массовыми числами 114—153 а.е.м. и периодами полураспада от 80 мс для ^{153}Ba до 10,51 года для ^{133}Ba .

Металлический барий получают металлотермическим восстановлением оксида или хлорида бария, термическим

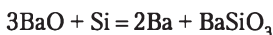
разложением гидрида и нитрида бария или $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$, электролизом расплавленного хлорида бария (смесей BaCl_2 и NaCl , BaCl_2 и BaF_2) или насыщенного раствора $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на ртутном катоде. Во избежание контактов с воздухом все эти процессы ведут в вакууме или защитной атмосфере. В процессе промышленной переработки барита или витерита получают хлорид или оксид бария, из которых в дальнейшем и вырабатывают технический барий.

Одним из основных промышленных методов получения металлического бария является термическое восстановление оксида бария порошком металлического алюминия (избыток) при температуре 1200–1250°C. Процесс идет в вакууме (0,1 мм рт. ст.):

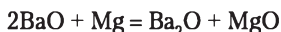


Восстановление проводится в кварцевых или герметичных фарфоровых капсулах.

Силикотермическое восстановление оксида бария проводится в вакууме в стальной трубке (температура 1200°C):



В процессе магнийтермического восстановления оксида бария в вакууме получается металлический барий. В этом случае образуется промежуточный оксид Ba_2O :



При цинкотермическом восстановлении оксида бария в вакууме образуется сплав цинка и бария. Металлотермическое восстановление хлорида бария натрием, калием или металлическим цинком в вакууме приводит к образованию сплавов бария с натрием, бария с калием и бария с цинком. Если восстановление хлорида бария идет при нагревании с карбидом кальция CaC_2 , образуется сплав бария и кальция.

Термическая вакуумная диссоциация гидрида бария (900–1000°C), нитрида Ba_3N_2 (160–180°C) и $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ (комнатная температура) сопровождается образованием металлического бария.

При электролизе расплавленного хлорида бария (или расплавленной смеси $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{BaCl}_2 - \text{BaF}_2$) с расплавленным свинцовым или оловянным катодом образуются сплавы бария со свинцом или оловом. Во время

электролиза насыщенного раствора хлорида бария на ртутном катоде образуется амальгама бария.

Электролитический метод вследствие трудоемкости практически не используется в промышленности.

Полученный указанными методами сырой металлический барий очищают перегонкой в вакууме (1–1,5 мм рт. ст., температура 800°C) в аппаратуре, подобной применяемой для очистки магния.

Радий (элемент Z 88, Ra) — при нормальных условиях представляет собой блестящий белый металл, светится в темноте, на воздухе темнеет (вероятно, вследствие образования нитрида радия). Решетка кубическая объемноцентрированная, расчетная плотность — 5,5 г/см³.

Щелочноземельный металл радий стабильных изотопов не имеет. В настоящее время известны его изотопы с массовыми числами 204–234 а.е.м. Наиболее долгоживущие — ²²⁶Ra (период полураспада — 1617 лет) и ²²⁸Ra ($T_{1/2} = 5,75$ года). Остальные изотопы «живут» значительно меньше, некоторые — доли секунды. Почти все они получены искусственно.

Получить чистый радий в начале XX в. стоило огромного труда. М. Кюри трудилась 12 лет, чтобы получить крупинку чистого радия. Чтобы получить всего 1 г чистого радия, нужно было несколько вагонов урановой руды, 100 вагонов угля, 100 цистерн воды и 5 вагонов разных химических веществ. Поэтому на начало XX в. в мире не было более дорогого металла. За 1 г радия нужно было заплатить больше 200 кг золота.

В настоящее время радий выделяют из отходов переработки урановых руд осаждением, дробной кристаллизацией и ионным обменом. Металлический радий получают электролизом раствора RaCl₂ с использованием ртутного катода или восстановлением оксида радия RaO металлическим алюминием.

Химические свойства

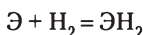
Строение внешних электронных оболочек атомов элементов группы 2 — ns^2 . Поскольку заряд ядра атомов этих элементов на единицу больше, чем у атомного ядра щелочных металлов тех же периодов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Это обуславливает более высокую энергию ионизации атомов и меньшую химическую активность бериллия и его аналогов, чем у щелочных металлов.

Другой причиной меньшей активности является большая прочность кристаллических решеток металлов группы 2.

Как и в других группах, в ряду рассматриваемых элементов с увеличением атомного номера энергия ионизации атомов уменьшается, радиусы атомов и ионов увеличиваются, металлические признаки химических элементов усиливаются.

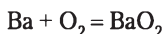
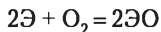
Простые вещества

Реакции с водородом. При нагревании элементы группы 2, кроме бериллия, образуют с водородом солеобразные гидриды ЭН₂:



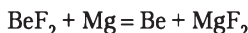
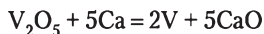
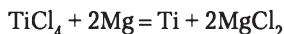
Бериллий в отличие от других элементов группы 2 до температуры плавления непосредственно с водородом не соединяется.

Реакции с кислородом. При взаимодействии с кислородом все металлы указанной группы образуют **оксиды ЭО**, а для бария при температуре 500°C устойчивым является **пероксид ВаО₂**:



Однако тенденция к образованию пероксидов выражена слабее, чем для щелочных металлов.

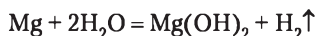
Реакции с оксидами и солями других металлов. Металлы группы 2, судя по величинам стандартных окислительных потенциалов, — сильные восстановители. Поэтому магний и щелочноземельные металлы могут восстанавливать многие металлы из их оксидов и солей:



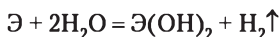
Активность металлов и их восстановительная способность увеличивается в ряду: Be — Mg — Ca — Sr — Ba. В своих соединениях элементы группы 2 имеют степень окисления +2.

Реакции с водой. Из-за наличия защитной оксидной пленки бериллий и магний не очень активны в реакциях с водой. Бериллий практически не реагирует с холодной

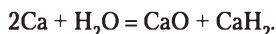
водой, очень медленно взаимодействует с горячей водой и водяным паром. Магний является сильным восстановителем ($E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,3 \text{ В}$), но с холодной водой реакция ограничивается образованием пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$, растворение ускоряется только при нагревании. Особенно бурно магний взаимодействует с водяным паром:



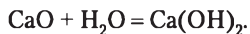
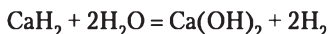
Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода и образованием сильного основания:



Если в качестве реагента используется водяной пар, то реакция проходит многостадийно. Так, при взаимодействии кальция с водяным паром при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ первичная реакция протекает по схеме

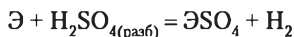
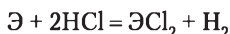


Последующие вторичные реакции имеют вид



В отличие от устойчивых на воздухе бериллия и магния, щелочно-земельные металлы, как и щелочные, хранят под слоем керосина или в запаянных металлических банках.

Реакции с кислотами. Все металлы группы 2 растворяются в растворах разбавленных сильных кислот, не являющихся окислителями, с выделением водорода:



Отметим, что HF и H_3PO_4 любой концентрации не оказывают заметного действия на магний.

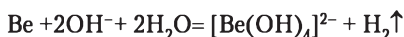
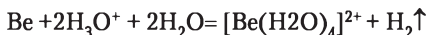
Разбавленную азотную кислоту металлы группы 2 восстанавливают главным образом до аммиака или нитрата аммония:



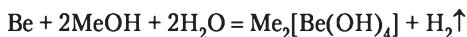
Бериллий растворяется в HNO_3 лишь при нагревании.

Концентрированные кислоты-окислители HNO_3 и H_2SO_4 без нагревания пассивируют бериллий. Однако горячая концентрированная серная кислота медленно его растворяет, выделяя SO_2 или H_2S . В крепкой серной кислоте щелочно-земельные элементы почти не растворяются ввиду образования на их поверхности пленки из малорастворимых ЭSO_4 .

Бериллий типично *амфотерный* элемент. Он взаимодействует и с кислотами, и с концентрированными растворами щелочей уже при комнатной температуре, вытесняя водород:



Для него характерно образование комплексных ионов анионного типа:

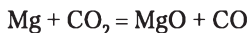


В этом бериллий сходен с алюминием.

Реакции с неметаллами. В реакциях с неметаллами элементы группы 2 образуют соответствующие бинарные соединения: галогениды ($\text{Э} + \text{Cl}_2 = \text{ЭCl}_2$); сульфиды ($\text{Э} + \text{S} = \text{ЭS}$); нитриды ($3\text{Э} + \text{N}_2 = \text{Э}_3\text{N}_2$).

Магний образует нитриды при хранении на воздухе: карбиды ($\text{Э} + 2\text{C} = \text{ЭC}_2$); фосфиды ($3\text{Э} + 2\text{P} = \text{Э}_3\text{P}_2$).

Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами. Интересен факт горения магниевой ленты в атмосфере оксида углерода(IV) CO_2 . Так как магний имеет высокое сродство к кислороду, он отбирает кислород у CO_2 :



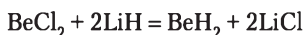
Поэтому горящий магний нельзя тушить углекислотным огнетушителем.

Химические свойства соединений элементов группы 2

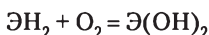
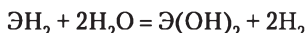
Соединения с водородом. Гидриды металлов группы 2 (ЭH_2) — белые кристаллические вещества с ионной решеткой. Гидриды Be и Mg — твердые полимерные соединения, разлагающиеся при слабом нагревании на металл и водород, их формулы $(\text{BeH}_2)_n$ и $(\text{MgH}_2)_n$.

Как промышленные, так и лабораторные способы получения гидридов Mg, Ca, Sr, Ba сводятся к нагреванию металла в атмосфере водорода. Бериллий непосредственно

с водородом не взаимодействует, его гидрид получают по реакции, протекающей в среде диэтилового эфира:



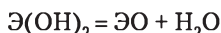
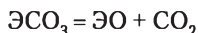
Гидриды ЭH_2 — сильные восстановители, разлагаются водой; гидриды элементов Ca — Ba легко окисляются кислородом:



Соединения с кислородом. Взаимодействие элементов группы 2 с кислородом, в отличие от реакций элементов группы 1, всегда приводит к образованию только оксидов.

Оксиды ЭО и пероксиды ЭO_2 (BeO_2 не получен) — порошкообразные вещества белого цвета.

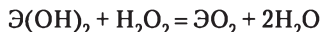
В промышленности и лаборатории оксиды получают не из металлов, а термическим разложением карбонатов или гидроксидов (кроме BaO):



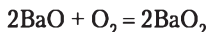
Оксид бария получают по реакции



Пероксиды, кроме BaO_2 , получают нейтрализацией гидроксидов пероксидом водорода:

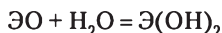


BaO_2 получают, прокаливая BaO при 500°C в токе сухого кислорода:



BeO — *амфотерен*, остальные оксиды проявляют основные свойства. В ряду $\text{BeO} - \text{BaO}$ увеличивается химическая активность.

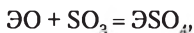
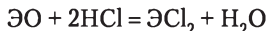
Оксиды, кроме BeO , реагируют с водой:



Теплота гидратации возрастает ($22,6$ кДж/моль) пятикратно к BaO ($102,5$ кДж/моль). При гашении извести-пушонки CaO протекает бурная реакция вплоть до вски-

пания с образованием так называемой гашеной извести Ca(OH)_2 .

Все оксиды реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



BeO как амфотерный оксид реагирует также со щелочами с образованием комплекса тетраэдрической структуры (рис. 13.1) и с основными солями (при сплавлении):

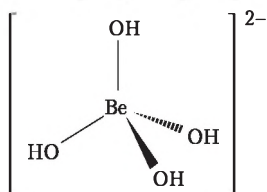
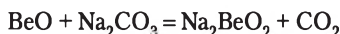
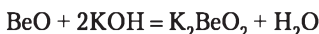
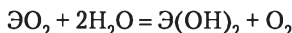
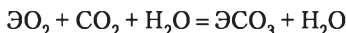


Рис. 13.1. Тетраэдрическое строение комплексного аниона $[\text{Be(OH)}_4]^{2-}$

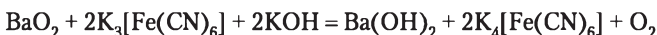
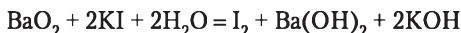
Пероксиды при растворении в воде подвергаются сильному гидролизу:



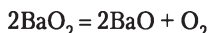
Они разлагаются кислотами, даже очень слабыми, например угольной:



Пероксиды проявляют окислительно-восстановительную двойственность (являются сильными окислителями, но могут и сами окисляться):



Пероксиды склонны к реакциям диспропорционирования:

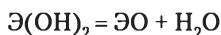


Следует отметить, что наряду с оксидами и пероксидами имеются также и смешанные оксиды, к числу которых, например, принадлежит минерал MgAl_2O_4 , $T_{\text{пл}} = 2115^\circ\text{C}$. Такие образования, содержащие элементы в степенях окисления +2 и +3 (MgO и Al_2O_3) в мольном соотношении 1 : 2, называют **шпинелями**. Состав вышеприведенной шпинели представляет формула $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$, где ионы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, в пустотах которой разместились катионы магния и алюминия (8 атомов магния с тетраэдрической и 16 атомов алюминия с октаэдрической координацией в элементарной ячейке).

Гидроксиды и их производные. Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ элементов группы 2 — белые порошкообразные вещества с ионной кристаллической решеткой. Они могут быть получены как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 8 молекулами воды. Растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

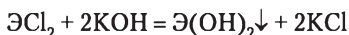
Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства увеличиваются от $\text{Be}(\text{OH})_2$ к $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Так, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабые основания, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — щелочь (сильное основание).

При нагревании гидроксиды разлагаются, переходя в оксиды:

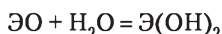


Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ образуются из оксидов с меньшим выделением энергии, чем ЭOH из $\text{Э}_2\text{O}$, что объясняется большей энергией образования кристаллических структур ЭO . Поэтому $\text{Э}(\text{OH})_2$ термически менее стабильны, они теряют воду до плавления (дегидратация гидроксидов щелочных металлов до плавления наблюдается только у LiOH).

Гидроксиды бериллия и магния получают обменными реакциями между растворимой солью металла и щелочью (в случае $\text{Be}(\text{OH})_2$ следует избегать избытка щелочи):

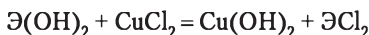
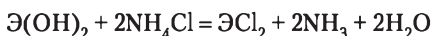
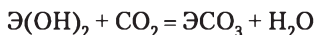
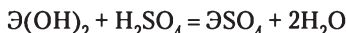
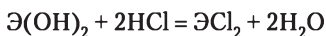


Гидроксиды кальция, стронция и бария получают взаимодействием их оксидов с водой:

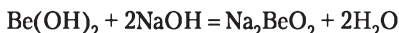


Гидроксиды щелочноземельных металлов энергично взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными

оксидами и гидроксидами, участвуют в обменных реакциях с солями:

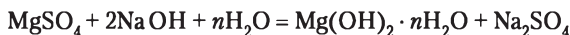


Be(ОН)_2 *амфотерен*, растворяясь в кислотах и щелочах образует аква- и гидроксокомплексы, а при сплавлении со щелочами — оксосоли:



Бериллаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{BeO}_2$ (Me^{I} — катион щелочного металла) являются солями с анионом BeO_2^{2-} , в чем проявляется кислотная функция бериллия. Но наличие предполагаемой кислоты H_2BeO_2 в водных растворах относится к области гипотетического.

Сильно гидратированный осадок $\text{Mg(ОН)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выпадает при взаимодействии солей магния со щелочами:



Он не растворим в щелочах, но легко растворяется в минеральных кислотах:



Однако в очень жестких условиях (100°C и 40%-ный водный раствор NaOH) можно получить тетрагидроксокомплекс $\text{Na}_2[\text{Mg(ОН)}_4]$.

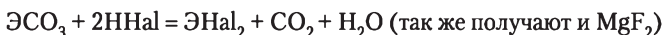
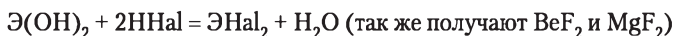
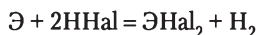
Гидроксид Mg(ОН)_2 считают основанием средней силы. Соли магния слабо подвержены гидролизу.

Галогениды. Все галогениды ЭHal_2 — бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой, термически устойчивы.

Фториды резко отличаются по растворимости в воде от других галогенидов: они малорастворимы (для CaF_2 $\text{ПР} = 10^{-11}$). В данном случае большую роль играет очень

малый размер иона F^- по сравнению с большими размерами ионов Ξ^{2+} . Энергия решетки уменьшается необычайно быстро, потому что большие катионы приходят в контакт друг с другом, не касаясь ионов фтора. Остальные галогениды хорошо растворимы в воде и выделяются из растворов в виде кристаллогидратов.

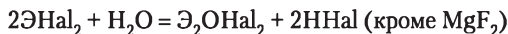
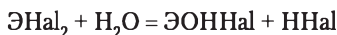
Получают галогениды ряда CaHal_2 — BaHal_2 действием галогеноводородной кислоты на металл, гидроксид или карбонат соответствующего металла:



Галогениды бериллия и магния, кроме BeF_2 и MgF_2 , получают нагреванием Be и Mg с галогенами.

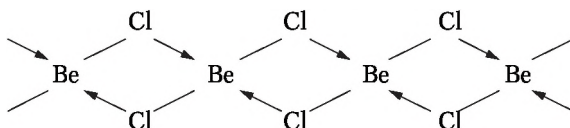
Восстановительные свойства галогенид-ионов усиливаются в направлении йодид-иона.

Галогениды Be и Mg сильно гидролизуются. При нагревании образуются оксосоли:



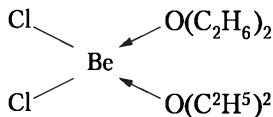
При этом происходит отщепление части галогеноводородной кислоты и остаются труднорастворимые в воде основные соли.

Хлорид и другие галогениды бериллия можно рассматривать как полиядерные комплексные соединения, в которых координационное число бериллия равно 4. Например, в кристаллах хлорида бериллия есть бесконечные цепочки с мостиковыми атомами хлора:



Даже при температуре кипения (550°C) в газовой фазе содержится около 20% молекул димеров Be_2Cl_4 .

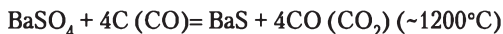
Цепочечная структура хлорида бериллия легко разрушается слабыми лигандами (L), такими как диэтиловый эфир, с образованием молекулярных комплексов $[\text{BeL}_2\text{Cl}_2]$:



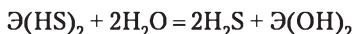
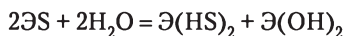
Более сильные доноры, такие как вода или аммиак, дают ионные комплексы $[\text{BeL}_4]^{2+}(\text{Cl}^-)_2$. В присутствии избытка галогенид-ионов образуются галогенидные комплексы, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$.

Другие важнейшие соединения элементов группы 2

При взаимодействии металлов группы 2 с серой образуются **сульфиды ЭС** — бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой типа NaCl, термически устойчивые, малорастворимые в воде. Кроме прямого взаимодействия элементов, сульфиды получают восстановлением сульфатов углем или оксидом углерода(II):

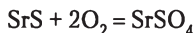
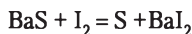


В водном растворе сульфиды сильно гидролизованы:

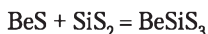
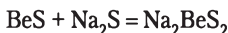


В ряду BaS — BeS гидролиз усиливается, сульфиды бериллия и магния гидролизуются полностью.

Наличие в молекуле сульфида отрицательного иона серы, являющегося сильным восстановителем, обуславливает восстановительную способность растворимых сульфидов:



Сульфид бериллия **амфотерен**, поэтому при сплавлении могут быть осуществлены следующие реакции:

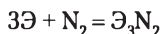


Сульфаты металлов группы 2 представляют собой белые твердые вещества. Причем сульфаты Be и Mg хорошо растворимы в воде, растворимость CaSO_4 при 20°C составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$, а BaSO_4 $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, т.е. растворимость сульфатов Э SO_4 в воде убывает с увеличением порядкового номера элемента. Понижение растворимости объясняется уменьшением энергии гидратации Э $^{2+}$ в ряду элементов Be — Ba, поэтому сульфаты стронция и бария не образуют кристаллогидратов, а сульфаты бериллия и магния выделяются из водных растворов только в гидратированном состоянии. В форме дигидрата известен природный двухводный сульфат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осторожным прокаливанием которого получают полуводную соль (алебастр или «жженный гипс»):

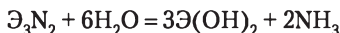


Безводный CaSO_4 получают при прокаливании до температуры $500\text{--}600^\circ\text{C}$.

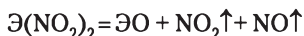
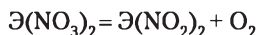
Нитриды Э $_3\text{N}_2$ — термически устойчивые кристаллические вещества. Получают их, как правило, нагреванием металлов в атмосфере азота.



В воде нитриды необратимо гидролизуются:

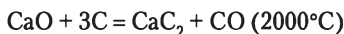


Нитраты Э $(\text{NO}_3)_2$ — это бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Безводные нитраты при нагревании разлагаются до нитритов, а затем уже образуются оксиды:

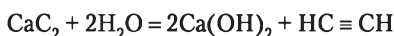
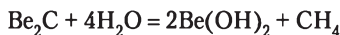


Кристаллогидраты нитратов содержат от 4 до 6 молей H_2O . Так, например, из водных растворов солей выделяются кристаллогидраты $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выделить безводные нитраты Be и Mg обезвоживанием их солей нельзя из-за протекающего в этом случае гидролиза солей. Стронций и барий не образуют кристаллогидратов, если кристаллизация происходит при температуре выше 30°C .

Карбиды элементов группы 2 получают при высокотемпературном взаимодействии (в электропечи) оксидов ЭO с углеродом:

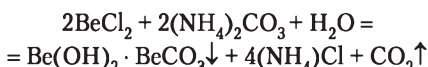


При этом образуются карбиды различного состава и строения, например: Be_2C , Mg_2C_3 , BeC_2 , MgC_2 , CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 . Карбиды необратимо гидролизуются:

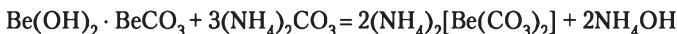


Таким образом, карбид Be_2C — производное метана (в этом бериллий сходен с алюминием), Mg_2C_3 — производное пропина, CaC_2 — ацетилена.

Карбонаты Be — Ba представляют собой белые кристаллические вещества, труднорастворимые в воде, причем растворимость уменьшается по группе. Причины уменьшения растворимости те же, что и у сульфатов. Из водных растворов бериллий осаждается $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в виде основного карбоната $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$ переменного состава. Если молярные доли в основном карбонате равны, то выдерживается соотношение



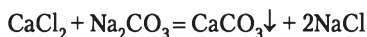
При избытке $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ осадок растворяется с образованием комплексного соединения:



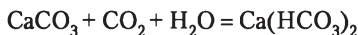
Последняя реакция применяется в технологии для отделения бериллия от алюминия, поскольку с Al^{3+} подобный растворимый комплекс не образуется. Основной карбонат магния имеет структуру тригидрата $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Средний карбонат MgCO_3 и гидрокарбонат магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ получают по реакциям



Карбонат кальция осаждается действием карбоната натрия на растворимые соли Ca^{2+} :



Аналогично получению $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ действием CO_2 в воде переводят осадок CaCO_3 в растворимый гидрокарбонат кальция:



Карбонаты разлагаются при нагревании на ЭО и CO_2 :



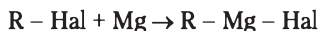
При действии на них сильных кислот также выделяется CO_2 :



что используют геологи для определения карбонатсодержащих минералов группы 2.

Известно множество других соединений щелочноземельных металлов: перхлораты, из которых $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (ангидрон) используется как осушающее средство; гипохлориты, в том числе гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, основная часть «белильной» извести; природные фосфаты — фосфориты и апатиты, которые перерабатывают в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения и т.д.

Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции со многими органическими веществами, образуя **металлоорганические соединения**. Наиболее широко используемыми являются **магнийорганические соединения** типа $\text{R} - \text{Mg} - \text{Hal}$ (где R — алкильный или арильный радикал, Hal — галоген), называемые **реактивами Гриньяра**. Для их получения к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире, при этом происходит следующая экзотермическая реакция:



Применение

Бериллий легко образует сплавы со многими металлами, придавая им большую твердость, прочность, жаростойкость и коррозионную стойкость. Берилливая бронза — сплав меди с 1—3% Ве. Из этого сплава можно изготовить ленты толщиной 0,1 мм. При «старении» прочность бериллиевой бронзы возрастает, она немагнитная, не искрит при ударе. Из нее делают пружины, рессоры, амортизаторы, подшипники, шестерни и другие изделия. В авиационной промыш-

ленности более тысячи деталей делают из бериллиевой бронзы. Чтобы предотвратить износ стальных деталей их иногда бериллизуют — насыщают поверхность бериллием путем диффузии (толщиной 0,15–0,4 мм).

Из всех твердых материалов бериллий считается лучшим замедлителем нейтронов. Он меняет их направление, возвращает нейтроны в активную зону ядерного реактора, противостоит утечке. На этих свойствах основано его применение в атомной технике. Это один из самых необходимых ей элементов, несмотря на высокую стоимость. Оксид бериллия BeO — важный материал для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ'ов) атомных реакторов. В ТВЭЛ'ах особенно велика плотность нейтронного потока и в них самая высокая температура, самые большие напряжения и условия для коррозии. Поскольку уран коррозионно неустойчив и недостаточно прочен, его приходится защищать оболочками и, как правило, из BeO . Бериллий и его сплавы применяются в космической, ракетной и авиационной технике. Бериллиевые детали находятся в гироскопах — приборах, входящих в систему ориентации и стабилизации ракет, космических кораблей и искусственных спутников Земли. Керамика на основе BeO стала материалом корпусов так называемых ламп «бегущей волны» — очень эффективных радиоламп, не утративших своего значения под натиском полупроводников. Оксид бериллия давно используют в производстве стекла. Его добавки увеличивают плотность, твердость, показатель преломления и химическую стойкость. Создают специальные стекла с BeO , обладающие большой прозрачностью для ультрафиолетовых и инфракрасных лучей.

Некоторые соединения бериллия служат катализаторами химических процессов.

Магний придает сплавам легкость, повышает их жаростойкость и пластичность. Они находят широкое применение в авиации, ракетной и атомной технике, из них делают детали моторов, баки для бензина и масла, корпуса вагонов, легковых автомобилей, масляные насосы, отбойные молотки, фото- и киноаппараты, бинокли и многое другое. В металлургии магний применяют в качестве восстановителя в производстве ванадия, хрома, титана, циркония. Свойство магния — гореть ослепительно белым пламенем используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов, зажигательных бомб.

Магний в виде чистого металла, а также его химические соединения (бромид, перхлорат) применяются для производства очень мощных резервных электрических батарей (например, магний-перхлоратный элемент, серно-магниевый элемент, хлористосвинцово-магниевый элемент и др.) и сухих элементов (марганцево-магниевый элемент, висмутисто-магниевый элемент, магний-м-ДНБ элемент и др.). Химические источники тока (ХИТ) на основе магния отличаются очень высокими значениями удельных энергетических характеристик и высоким разрядным напряжением.

Оксид магния MgO используют в производстве цемента, огнеупорного кирпича, в резиновой промышленности. Сульфат магния $MgSO_4$ нашел применение в текстильной промышленности как протрава при крашении. Карбонат магния $MgCO_3$ используется в производстве теплоизоляционных материалов.

Главное применение металлического **кальция** — это использование его как восстановителя при получении металлов, особенно никеля, меди и нержавеющей стали. Кальций и его гидрид используются также для получения трудновосстанавливаемых металлов, таких, как хром, торий и уран. Сплавы кальция со свинцом находят применение в аккумуляторных батареях и подшипниковых сплавах. Кальциевые гранулы используются также для удаления следов воздуха из электровакуумных приборов.

Кальциевые соли ортофосфорной кислоты — основные компоненты фосфоритов и апатитов, являющихся сырьем для производства фосфорных удобрений. Трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ всегда есть в организмах животных и людей, это главный конструкционный материал наших костей. Растворы $CaCl_2$ в воде имеют низкие температуры замерзания, что используют в холодильных установках. Температура плавления холодильной смеси, состоящей из 58,8% $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и 41,2% снега, имеет отрицательное значение $-55^\circ C$. Кристаллы флюорита CaF_2 представляют большую ценность для оптики, его стали получать искусственным путем. Негашеную CaO и гашеную $Ca(OH)_2$ известь применяли строители еще в древности.

Воздушные вяжущие материалы после затворения водой твердеют и длительно сохраняют прочность только на воздухе. К ним относятся гипсовые материалы, получаемые на основе полуводного сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, либо безводного сульфата кальция $CaSO_4$.

(ангидрит), известь и магнезиальные материалы. В зависимости от условий термической обработки, скорости схватывания и твердения их подразделяют на низкообжиговые (быстротвердеющие и быстротвердеющие) — гипс строительный и формовочный гипс высокопрочный, а также высокообжиговые (медленно схватывающие и медленно твердеющие), например, ангидритовое вяжущее (CaSO_4).

Строительный гипс получают термической обработкой гипсового камня (природного двухводного гипса) во вращающихся печах при $140\text{--}190^\circ\text{C}$ с предшествующим или последующим помолом. При этом происходит дегидратация с поглощением тепла и частичным удалением воды в виде перегретого пара:



Строительный

полуводный

гипс

Гипсовый щебень измельчают в тонкий порошок в мельницах, одновременно высушивая его. Наиболее эффективно производство гипса в установках непрерывного действия.

Для получения гипсового теста требуется 50—70% воды. Начало схватывания гипсового теста — не позднее 30 минут после затворения водой. Полуводный гипс (алебастр) гидратируется и твердеет:



Растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде в пять раз меньше, чем у исходного порошка полуводного гидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Поэтому насыщенный раствор полугидрата оказывается пересыщенным по отношению к двуhydrату, из него начинают выделяться мельчайшие частички $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые слипаются между собой по мере накопления, вызывая загустение теста, после чего начинается процесс кристаллизации с образованием гипсового камня. Сроки схватывания регулируют введением в строительный гипс различных добавок. Введение 2—3% хлорида калия, хлорида или сульфата натрия ускоряет схватывание гипса; кератиновый клей (0,1—0,3% от массы гипса) и некоторые другие вещества замедляют схватывание. При твердении происходит расширение гипса на 0,5%. Это расширение уменьшается с увеличением содержания в тесте воды и с введением замедлителей схватывания.

Строительный гипс применяют для производства перегородочных плит и панелей, гипсовой штукатурки, вентиляционных коробов, используемых в зданиях и сооружениях при относительной влажности воздуха не более 60%. Строительный гипс служит материалом для изготовления архитектурных, огнезащитных и звукопоглощающих изделий, для штукатурных отделочных работ. Другой формой является так называемый формовочный или также полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — разновидность строительного гипса. Производство его аналогично производству строительного гипса, но при этом используют более чистое сырье. Применяют формовочный гипс в керамическом производстве, в точном машиностроении для изготовления форм. Формовочный гипс, используемый в керамическом производстве, должен обладать хорошей всасывающей способностью, а применяемый в машиностроении хорошей газопроводностью. Свойства формовочного гипса регламентируются.

Ангидритовое вяжущее (CaSO_4) получают обжигом природного гипсового камня или осадочных морских отложений в интервале 450–750°C с последующим помолом с добавками — катализаторами твердения (известью, сульфатами, обожженным доломитом $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ и др.) Ангидритовые вяжущие используют в производстве цемента.

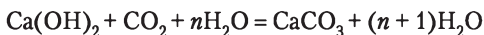
Магнезиальные вяжущие — каустический магнезит и каустический доломит получают соответственно обжигом природного магнезита или магнезиального шпата (MgCO_3) и доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, минералов класса карбонатов с последующим тонким измельчением:



В отличие от других вяжущих веществ магнезиальные вяжущие затворяют не водой, а растворами хлоридов или сульфатов. Применяют их, главным образом, в смеси с древесными наполнителями.

Строительная воздушная известь состоит из оксидов кальция CaO и магния MgO и содержит иногда до 20% силикатов и алюмоферритов кальция. В зависимости от содержания оксидов магния различают известь кальциевую (до 5% MgO), магнезиальную (до 20% MgO) и доломитовую (до 40% MgO). Кроме того, строительную воздушную известь подразделяют на негашеную комовую, негашеную молотую и гидратную («пушонку»). Негашеную молотую известь получают тонким измельчением комовой

известии. В негашеную молотую известь можно вводить добавки тонкоизмельченных минералов и другие вещества (карбонатные породы, шлаки и золы, кварцевый песок и т.д.). Допускается добавка до 5% гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$); при этом содержание собственно негашеной извести должно соответствовать 52–64% CaO . Процесс твердения негашеной молотой извести осуществляется по гидратному типу с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, посредством дальнейшего срастания образующихся субмикроскопических частиц и взаимодействия с CO_2 воздуха. Известь воздушного твердения получается обжигом кусковых известково-магнезиальных карбонатных горных пород (известняка, мела и др.) при температуре 1000–1200°C в шахтных вращающихся печах. При взаимодействии воздушной извести с водой образуется так называемая гашеная известь, состоящая, в основном из $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гашение происходит с выделением большого количества тепла, вследствие чего вода закипает, водяные пары разрыхляют реакцию массу, и она превращается в высокодисперсионный порошок (отсюда название — «пушонка»). Строительные растворы готовят из гашеной извести, твердеющей на воздухе. Процесс твердения осуществляется за счет поглощения CO_2 из воздуха, что называют карбонизацией:



Это вяжущее сохраняет свою прочность исключительно на воздухе и в воздушно-сухих условиях. Твердение происходит медленно, поскольку образующаяся на поверхности состава корочка карбоната кальция препятствует проникновению воздуха и, следовательно, углекислого газа, что задерживает процесс карбонизации извести.

В смеси гашеной извести с песком при твердении образуются гидросиликаты кальция, но процесс протекает длительно, так как при обычной температуре очень медленно реагирует $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с SiO_2 . Присутствие влаги при этом является необходимым условием, поскольку в сухой среде известь мало карбонизируется. Известковые краски и штукатурки поэтому не наносят на сухое основание и в жаркую сухую погоду. Ускорить процесс можно посредством тепло-влажной автоклавной обработки отформованной смеси песка с известью. Твердение такой смеси осуществляется посредством процессов карбонизации гидроксида кальция и взаимодействия с образованием силикатов

и алюминатов кальция. Гидравлическую известь (гашеную) применяют для кладки фундаментов и подземных сооружений.

Силикатный бетон готовят на основе известково-кремнеземистого вяжущего. Цементирующим веществом в силикатном бетоне являются гидросиликаты кальция различной основности, образующиеся в результате взаимодействия гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, молотого песка SiO_2 и воды в условиях тепловой обработки насыщенным паром («запариванием») в автоклавах при температуре 174–200°C.

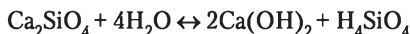
Портландцемент относят к гидравлическим вяжущим веществам, которые могут твердеть под водой, сохраняя и наращивая свою прочность. Портландцемент (от названия полуострова Portland в Великобритании) — гидравлический вяжущий материал — основной компонент бетонов и строительных растворов, твердеющий на воздухе и в воде и состоящий, главным образом, из силикатов и алюминатов кальция. Его получают путем спекания известняка и глины в соотношении 3 : 1 или песка, глины и известняка. Клинкером называют продукт спекания сырьевой смеси, обеспечивающий преобладание в нем силикатов кальция. Состав клинкера варьируется: CaO — 64–67%; SiO_2 — 21–25%; Al_2O_3 — 4–8%; Fe_2O_3 — 2–4%, включая небольшое количество оксидов магния, титана, фосфора, щелочных металлов, снижающих качество цемента. Иногда в составе клинкера присутствуют корректирующие добавки.

В портландцементе содержатся четыре основных минерала: двух- (белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) и трех- ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) кальциевые минералы, четырехкальциевый алюмоферрит (целит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и трехкальциевый алюминат ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), а также небольшое количество других минералов. Портландцемент как порошок имеет серо-зеленый цвет, его удельная масса — 3,05–3,2 г/см³, насыпная масса в рыхлом состоянии — 900–1700 г/л. Марки портландцемента: 400, 500, 600. Начало схватывания — не менее 45 мин, конец — не позднее 6 ч от начала затворения. Тонкость помола должна быть такой, чтобы через сито 008 проходило не менее 85% от массы пробы.

Различают портландцемент пластифицированный, гидрофобный с повышенной подвижностью, удобной укладываемостью, морозостойкостью, быстро твердеющий с интенсивным нарастанием прочности, что достига-

ется более тонким помолом цемента и регулированием его минералогического и химического состава, сульфатостойкий (с замедленной скоростью твердения).

Смесь силикатов белит Ca_2SiO_4 , алит Ca_3SiO_5 и алюмината кальция $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ в водной среде подвергается гидролизу с образованием щелочной среды. Белит с трудом гидролизуется водой при затворении до гидроксида кальция и ортокремниевой кислоты:



Трехкальциевый силикат алит Ca_3SiO_5 гидролизуется частично, продукт гидролиза белит гидратирован:



где $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ белит или Ca_2SiO_4 .

Реакция клинкерных материалов протекает в щелочной среде.

При обработке водой алюминат кальция гидратируется и частично гидролизуется аналогично до гидроксида кальция и гидроксида алюминия, которые, в свою очередь, реагируют с силикатами кальция, образуя алюмосиликаты и ортосиликаты кальция в виде смешанных кристаллов, составляющих сетчатую полимерную структуру.

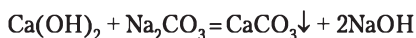
Мицелла силиката кальция имеет отрицательное значение ξ -потенциала (дзета-потенциала), однако следует учесть, что при гидролизе силикатов создается щелочная среда ($\text{pH} > 7$) за счет образования гидроксида кальция. Из мицеллы при этом вытесняется H^+ (связываются $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). Мицеллы приобретают нулевой заряд, частицы слипаются, происходит коагуляция, начинается схватывание цемента и резко уменьшается ξ -потенциал.

При затворении портландцемента водой образуется пластичное тесто, которое постепенно уплотняется, теряет пластичность и твердеет с образованием камневидного тела (теория А. А. Байкова). Портландцемент в процессе твердения выделяет тепло (84–170 кДж/моль в сутки) в течение трех суток за счет реакции гидратации цементных материалов водой.

Процесс образования **коагуляционно-матричной структуры бетона** происходит по стадиям. Сначала (30 с) в процессе гидролиза составляющих клинкерных минералов подщелачивается среда за счет образующегося гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Затем на поверхности зерен суспензии цемента оседают гидросиликаты кальция (2–6 ч),

затрудняющие доступ воды. Цемент при этом находится в виде геля в коллоидном состоянии. Он активно реагирует с водой («поглощает воду»), масса становится студнеобразной и начинается процесс схватывания. Разрушается гель, а процесс гидратации ускоряется, начинается кристаллизация гидроксида кальция, гидросиликатов Ca_2SiO_4 , если в состав портландцемента для замедления схватывания добавлялся в качестве вяжущего гипс. Образуется цементный камень, структура которого уплотняется и упрочняется за счет образования объемной алюмосиликатной сетки из гидросиликатов кальция. В структуре цементного камня присутствуют непрореагировавшие остатки цемента, тонкие слои воды и воздуха.

Гидролитическое расщепление основных минералов клинкера можно ускорить, смещая равновесие гидролиза, выводя из сферы реакции гидроксид кальция, добавляя растворы солей:



Водопотребность портландцемента (24–28%) зависит от тонкости помола, минералогического состава цемента, количества и вида минеральных добавок. Нарастание прочности при твердении портландцемента происходит в течение ~28 дней в результате кристаллизации гидросоставляющих цементного камня. Портландцемент применяют для строительных надземных, подземных и подводных сооружений, а также в сооружениях, подверженных действию воды и мороза.

Основные области применения **стронция** и его химических соединений — радиоэлектронная промышленность, пиротехника, металлургия, пищевая промышленность.

Стронций применяется для легирования меди и некоторых ее сплавов, введения в аккумуляторные свинцовые сплавы, для обессеривания чугуна, меди и сталей. Стронций чистотой 99,99–99,999% применяется для восстановления урана.

Магнитотвердые ферриты стронция — широкоупотребительные материалы для производства постоянных магнитов.

А. Е. Ферсман называл стронций металлом красных огней. Достаточно одной щепотки летучих солей строн-

ция, чтобы тотчас пламя окрасилось в карминно-красный цвет. Это свойство летучих солей стронция (нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; оксалат SrC_2O_4 ; карбонат SrCO_3) сделало их непременным компонентом пиротехнических составов и красных сигнальных ракет. Сплав магний—стронций обладает сильнейшими пирофорными свойствами и находит применение в пиротехнике для зажигательных и сигнальных составов.

Препараты радионуклида ^{90}Sr (период полураспада 28,9 лет) используют в дефектоскопах, для борьбы со статическим электричеством, в атомных батареях в виде титаната стронция (плотность $4,8 \text{ г/см}^3$, а энерговыделение около $0,54 \text{ Вт/см}^3$), в качестве изотопного индикатора при исследовании кинетики различных процессов.

Оксид стронция SrO и карбонат стронция SrCO_3 вводят в состав керамических материалов для производства ферритов, используемых в цветных телевизорах. Для задерживания рентгеновского излучения кинескопов применяют стекла, содержащие SrO . Эти вещества придают глазурям и эмалям дополнительную твердость и термостойкость. Хлорид стронция SrCl_2 , как и CaCl_2 , используют в холодильном деле, косметике и медицине.

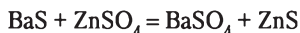
Металлический **барий** используется в качестве газопоглотителя (геттера) в высоковакуумных электронных приборах, а также добавляется совместно с цирконием в жидкометаллические теплоносители (сплавы натрия, калия, рубидия, лития, цезия) для уменьшения агрессивности к трубопроводам, и в металлургии.

Фторид бария применяется в виде монокристаллов в оптике (линзы, призмы).

Пероксид бария используется в пиротехнике и как окислитель. Нитрат бария используется в пиротехнике для окрашивания пламени (зеленый огонь).

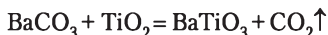
Оксид бария совместно с оксидами меди и редкоземельных металлов применяется для синтеза сверхпроводящей керамики, работающей при температуре жидкого азота и выше. Он применяется также для варки специального сорта стекла, использующегося для покрытия урановых стержней. Один из широкораспространенных типов таких стекол имеет следующий состав: оксид фосфора — 61%, оксид бария — 32, оксид алюминия — 1,5, оксид натрия — 5,5%. В стекловарении для атомной промышленности применяется и фосфат бария.

Большое практическое применение имеют также соли бария BaCO_3 и BaSO_4 . Карбонат бария повышает коэффициент преломления стекла. Сульфат бария используют в бумажной промышленности в качестве наполнителя, он утяжеляет бумагу и входит в состав белой краски литопон, являющейся продуктом реакции:



Обе соли имеют белый цвет, состав смеси не ядовит и обладает хорошей кроющей способностью. Взвесь BaSO_4 используют в буровых жидкостях при бурении газовых и нефтяных скважин.

Титанат бария BaTiO_3 — один из главных сегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрики поляризуются без влияния электрического поля. Поляризованные сегнетоэлектрики отличаются большей диэлектрической проницаемостью (при определенной температуре). Титанат бария получают сравнительно просто:



Титанат бария является также пьезоэлектриком, изменяя электрические характеристики под действием давления. При действии переменного электрического тока в его кристаллах возникают колебания, которые используют в радиосхемах и автоматических системах. Титанат бария применяли в опытах по обнаружению волн гравитации.

Радий в течение многих десятилетий применялся в основном в медицинских целях и для научных исследований. Излучением радия лечили прежде всего злокачественные опухоли, для этого использовали содержащие радий иголки, трубочки или пластинки; их накладывали на больное место или же хирургическим путем вводили на некоторое время прямо в опухоль. Когда цена радия снизилась, в некоторых больницах стали использовать «радиевые пушки» с дистанционным облучением пациентов, они содержали несколько граммов радия. Однако в настоящее время существует множество более подходящих для этих целей радионуклидов с нужными свойствами, которые получают на ускорителях или в ядерных реакторах, например ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ года), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,2$ года), ^{182}Ta ($T_{1/2} = 115$ сут.), ^{192}Ir ($T_{1/2} = 74$ сут.), ^{198}Au ($T_{1/2} = 2,7$ сут.) и т.д.

Широко применялся радий и для получения светящихся составов. С этой целью соли радия смешивали

с подходящим люминофором. Такие составы наносили на стрелки часов и компасов, шкалы военных приборов и даже на предметы быта, не подозревая об опасности. В таких покрытиях обычно использовали сульфид цинка, содержащий от 0,0025 до 0,03% радия. Однако сейчас его обычно заменяют менее опасными радионуклидами: тритием ($T_{1/2} = 12,3$ года) или ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2,6$ года).

Использовали также способность радия ионизировать воздух и таким образом снимать статический заряд, предотвращая возможность воспламенения горючих паров. В 1930-х гг. в США производились даже ткани из искусственного шелка «с радием», который снимал статическое электричество и предотвращал их слипание. Все это прекратилось, когда стала широко известна опасность радиоактивного облучения и лучевой болезни, более того, после взрыва первых ядерных бомб всеобщее увлечение радием и радиацией сменилось прямо противоположной и тоже не всегда обоснованной радиофобией.

В настоящее время радий иногда используют в компактных источниках нейтронов, для этого небольшие его количества сплавляются с бериллием. Под действием α -излучения (ядер гелия-4) из бериллия выбиваются нейтроны: $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^1_0\text{n}$.

Радий до сих пор не утратил позиций в качестве эталона радиоактивности. Для этих целей используют в настоящее время также кобальт-60.

Физиологическое воздействие

Бериллий обнаружен в растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах, а также в тканях и костях животных. В живых организмах бериллий не несет какой-либо значимой биологической функции. Однако бериллий может замещать магний в некоторых ферментах, что приводит к нарушению их работы. Нормальное содержание бериллия в организме взрослого человека (при массе тела 60 кг) составляет 0,031 мг, ежедневное поступление с пищей — около 0,01 мг. У животных его избыток вызывает бериллиевый рахит. Бериллий способствует образованию в организме растворимого фосфата бериллия, т.е. «похищает» фосфор, что способствует ослаблению костной ткани. Многие соединения бериллия ядовиты. Допустимые пределы содержания бериллия в воздухе очень малы — до 0,001 мг/м³. Бериллий обладает ярко выраженным

аллергическим и канцерогенным действием. При даже кратковременном вдыхании паров соединений бериллия возникает острый бериллиоз, проявляющийся в раздражении дыхательных путей, отеке и удушье. Для лечения бериллиоза применяют препараты, связывающие ионы бериллия и способствующие их выведению из организма.

Магний — один из важных биогенных элементов, в значительных количествах содержится в тканях животных и растений. Он является кофактором многих ферментативных реакций. Магний необходим для превращения креатина фосфата в АТФ — нуклеотид, являющийся универсальным поставщиком энергии в живых клетках организма. Таким образом, магний — элемент, который контролирует энергетику организма. Магний необходим на всех этапах синтеза белка. Установлено также, что 80—90% современных людей страдают от дефицита магния. Это может проявляться по-разному: бессонница, хроническая усталость, остеопороз, артрит, фибромиалгия, мигрень, мышечные судороги и спазмы, сердечная аритмия, запоры, предменструальный синдром и прочие симптомы и болезни. А при частом употреблении слабительных, алкоголя, больших психических и физических нагрузках потребность в магии увеличивается.

К пище, богатой магнием, относятся: кунжут, отруби, орехи. Магния совсем мало в хлебе, молочных, мясных и других повседневных продуктах питания современного человека. Для получения суточной нормы магния, порядка 300 мг для женщин и 400 мг для мужчин, необходимо выпивать 2—3 литра молока или съедать 1,5—2 кг мяса. По результатам последних исследований обнаружено, что цитрат магния является наиболее усваиваемым магниесодержащим продуктом.

Медицинским препаратом магния является так называемая английская соль (быстродействующее слабительное) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При введении этой соли внутримышечно или внутривенно она снимает судорожное состояние, уменьшает спазмы сосудов. Жженая магнезия MgO применяется при повышенной кислотности желудка, изжоге, отравлении кислотами.

Кальций самый распространенный макроэлемент в организме человека, большая его часть содержится в скелете и зубах в виде фосфатов. Ионы кальция участвуют в процессах свертывания крови, мышечных и нейронных реак-

циях, а также обеспечивают осмотическое давление крови. Потребность в кальции зависит от возраста. Для взрослых необходимая дневная норма составляет от 800 до 1000 мг, а для детей — от 600 до 900 мг.

В рационе большая часть поступившего в организм кальция содержится в молочных продуктах, а оставшаяся часть — в мясе, рыбе и некоторых растительных продуктах (особенно в бобовых). Всасывание происходит как в толстом, так и тонком кишечнике, облегчается кислой средой, витаминами *D* и *C*, лактозой, ненасыщенными жирными кислотами. Немаловажна роль магния в кальциевом обмене, при его недостатке кальций «вымывается» из костей и осаждается в почках (почечные камни) и мышцах.

Усваиванию кальция препятствуют аспирин, щавелевая кислота, производные эстрогена. Соединяясь с щавелевой кислотой кальций дает нерастворимые в воде соединения, которые являются компонентами камней в почках.

Содержание кальция в крови из-за большого количества связанных с ним процессов точно регулируется, и при правильном питании дефицит не возникает. Продолжительное отсутствие в рационе может вызвать судороги, боль в суставах, сонливость, дефекты роста, а также запоры. Более глубокий дефицит приводит к постоянным мышечным судорогам и остеопорозу. Злоупотребление кофе и алкоголем может также быть причиной дефицита кальция, так как часть его выводится с мочой.

Избыточные дозы кальция и витамина *D* могут вызвать гиперкальцемию, после которой следует интенсивная кальцификация костей и тканей (в основном затрагивает мочевыделительную систему). Продолжительный переизбыток нарушает функционирование мышечных и нервных тканей, увеличивает свертываемость крови и уменьшает усвояемость цинка клетками костной ткани. Максимальная дневная безопасная доза составляет для взрослого от 1500 до 1800 мг.

В медицине применяют хлорид кальция (улучшает свертываемость крови, устраняет отеки, воспаления и т.д.).

Стронций — составная часть микроорганизмов, растений и животных. Некоторые морские организмы аккумулируют стронций. Известны такие, в скелете которых содержится 0,013% Sr. За миллионы лет из бесцветных остатков игольчатых морских звезд акантарий выросли необычайно красивые кристаллы целестина SrSO_4 (лат. *cellestis* — небесно-голубой).

Независимо от способа и периодичности поступления в организм растворимые соединения радиоактивного стронция накапливаются в скелете. В мягких тканях задерживается менее 1%. Способ поступления влияет на величину отложения стронция в скелете. На поведение стронция в организме оказывают влияние вид, пол, возраст, а также беременность и другие факторы. Например, в скелете мужчин отложения выше, чем в скелете женщин. Нуклид стронция ^{90}Sr является радиоактивным с периодом полураспада 28,9 лет. Полный распад стронция-90, попавшего в окружающую среду, произойдет лишь через несколько сотен лет. Он с большой скоростью накапливается в организме детей до четырехлетнего возраста, когда идет активное формирование костной ткани. Обмен стронция изменяется при некоторых заболеваниях органов пищеварения и сердечно-сосудистой системы.

Стронций является аналогом кальция и способен прочно откладываться в костях. Однако при этом организм человека предпочитает кальций («дискриминация стронция в пользу кальция»). Длительное радиационное воздействие ^{90}Sr поражает костную ткань и костный мозг, что приводит к развитию лучевой болезни, опухолей кроветворной ткани и костей, вызывает «стронциевый рахит» (поражение и деформация суставов), задержку роста, поражение печени и мозга, а также целый ряд других нарушений.

В настоящее время ^{90}Sr применяют для лечения лучевой, глазных и кожных болезней.

Барий изредка встречается в живых организмах, правда, в основном как спутник кальция. Барий встречается в стеблях морских водорослей, в известковом покрове морских животных, в золе деревьев и растений. Содержание бария в организме человека массой 70 кг — 22 мг. Содержание в мышечной ткани — $0,09 \cdot 10^{-4}\%$ масс., в крови — 0,068 мг/л. Ежедневный прием с пищей составляет около 0,6—1,7 мг. Для человека соединения бария, принятые внутрь, токсичны.

В настоящее время для диагностики желудочных заболеваний применяется сульфат бария. Его смешивают с водой и дают проглотить пациенту. Так как сульфат бария не прозрачен для рентгеновских лучей, участки с «бариевой кашей» остаются темными. Этим способом определяется место, где могла возникнуть язва.

Радий чрезвычайно радиотоксичен. В организме он ведет себя подобно кальцию — около 80% поступившего в орга-

низм радия накапливается в костной ткани. Большие концентрации радия вызывают остеопороз, самопроизвольные переломы костей и злокачественные опухоли костей и кровеносной ткани. Опасность представляет также радон — радиоактивный продукт распада радия.

Преждевременная смерть Марии Кюри произошла вследствие хронического отравления радием, так как в то время опасность облучения еще не была осознана.

Сейчас радий находит лишь ограниченное применение и для этого его накопленных запасов более чем достаточно. В медицине радий иногда используют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочевого тракта. Радий используют и как источник радона для приготовления радоновых ванн. Радоновые ванны занимают заметное место в арсенале курортологии, они оказывают положительное воздействие на центральную нервную и опорно-двигательную системы человека. Однако это делается при тщательном врачебном контроле (радон — α -излучатель). В клинике достаточно миллиграммового количества радона, чтобы ежедневно готовить десятки лечебных ванн.

Глава 14

ГРУППА 3

В группу 3 входят 32 элемента: 17 редкоземельных ($_{21}\text{Sc}$, $_{39}\text{Y}$, $_{57}\text{La}$ и 14 лантанидов от $_{58}\text{Ce}$ до $_{71}\text{Lu}$), а также актиний $_{89}\text{Ac}$ и 14 актинидов (от $_{90}\text{Th}$ до $_{103}\text{Lr}$), что составляет чуть меньше трети всех элементов Периодической системы Д. И. Менделеева и почти половину от числа всех металлов.

К редкоземельным относятся три d -элемента: скандий $\text{Sc } Z 21$ ($[\text{Ar}]3d^4s^2$), иттрий $\text{Y } Z 39$ ($[\text{Kr}]4d^15s^2$) и $\text{La } Z 57$ ($[\text{Xe}]5d^16s^2$), а также 14 f -элементов, относящихся к семейству лантанидов. **Лантаниды** подразделяются на две подгруппы по 7 элементов: **легкие лантаниды** от церия Ce до европия Eu и **тяжелые лантаниды** от гадолиния Gd до лютеция Lu . Отличие двух подгрупп лантанидов, согласно представлениям квантовой механики, состоит в направлении спинов (m_s) электронов, заполняющих семь электронных f -орбиталей лантанидов.

Актиниды — семейство в той или иной степени **радиоактивных** химических элементов, состоящее из d -элемента актиния $[\text{Rn}]6d^17s^2$ и 14 подобных ему по химическим свойствам f -элементов от тория Th до лоуренсия Lr .

По химическим свойствам редкоземельные элементы отличаются от радиоактивных актинидов, поэтому представляется целесообразным рассмотреть эти две группы соединений отдельно.

14.1. Редкоземельные элементы

У редкоземельных элементов наблюдается определенный порядок заполнения электронных орбиталей, представленный в табл. 14.1, где приведены их атомные и ионные радиусы.

У элементов Sc , Y , La начинается заполнение соответствующего d -подуровня, но f -электроны отсутствуют.

Однако начиная с первого лантанида $_{58}\text{Ce}$, новые электроны заполняют не $5d$ -, а $4f$ -подуровень. Элемент церий на $4f$ -подуровне имеет два электрона, поскольку $5d^1$ -электрон, появившийся у $_{57}\text{La}$, перемещается на $4f$ -подуровень, туда же попадает собственный (58-й) электрон церия. До $_{63}\text{Eu}$ происходит последовательное увеличение числа электронов на $4f$ -подуровне, но следующий электрон, появившийся у $_{64}\text{Gd}$, размещается не на $4f$ -подуровне, а вследствие стремления к сохранению устойчивой семи-электронной наполовину заполненной $4f$ -оболочки, опять попадает на d -подуровень. У $_{65}\text{Tb}$ имеет место «перескок» электронов, подобный тому, который наблюдался у $_{58}\text{Ce}$: $5d^1$ -электрон, появившийся у гадолиния, в электронной оболочке Tb находится на $4f$ -подуровне, туда же поступает 65-й электрон, впервые появившийся у Tb; поэтому электронная оболочка тербия характеризуется структурой $4f^9$. Затем до $_{70}\text{Yb}$ происходит монотонное заполнение электронной оболочки $4f$ до $4f^{14}$. 71-й электрон, появившийся у лютеция, располагается опять на $5d$ -подуровне ($5d^1$).

Таблица 14.1

**Электронная конфигурация, атомные и ионные радиусы
редкоземельных элементов**

Атом- ный номер	Металл	Конфигурация внешних элек- тронных орбита- лей			Число электронов на $4f$ -орби- тали		Атомный и ионный радиусы, нм	
					Me ⁰	Me ³⁺	Me ⁰	Me ³⁺
21	Sc		$3d^1$	$4s^2$	0	0	0,164	0,089
39	Y		$4d^1$	$5s^2$	0	0	0,181	0,104
57	La		$5d^1$	$6s^2$	0	0	0,187	0,117
58	Ce	$4f^1$	$5d^1$	$6s^2$	1	1	0,183	0,115
59	Pr	$4f^3$		$6s^2$	3	2	0,182	0,113
60	Nd	$4f^4$		$6s^2$	4	3	0,182	0,111
61	Pm	$4f^5$		$6s^2$	5	4	—	0,111
62	Sm	$4f^6$		$6s^2$	6	5	0,181	0,110
63	Eu	$4f^7$		$6s^2$	7	6	0,202	0,109
64	Gd	$4f^7$	$5d^1$	$6s^2$	7	7	0,179	0,115
65	Tb	$4f^9$		$6s^2$	9	8	0,177	0,106

Окончание табл. 14.1

Атомный номер	Металл	Конфигурация внешних электронных орбиталей			Число электронов на 4f-орбитали		Атомный и ионный радиусы, нм	
					Me ⁰	Me ³⁺	Me ⁰	Me ³⁺
66	Dy	4f ¹⁰		6s ²	10	9	0,177	0,105
67	Ho	4f ¹¹		6s ²	11	10	0,176	0,104
68	Er	4f ¹²		6s ²	12	11	0,175	0,103
69	Tm	4f ¹³		6s ²	13	12	0,174	0,102
70	Yb	4f ¹⁴		6s ²	14	13	0,193	0,101
71	Lu	4f ¹⁴	5d ¹	6s ²	14	14	0,174	0,100

Из таблицы следует, что вследствие *лантанидного сжатия*, открытого норвежским геохимиком В. Г. Гольдшмидтом, при переходе от La к Lu ионные радиусы редкоземельных элементов и их атомные радиусы (кроме Eu и Yb) плавно уменьшаются, плотность простых веществ увеличивается. Так как 4f-электроны лантанидов сильно экранируются 5s²5p⁶ электронами, то возрастающий заряд ядра не компенсируется и поэтому атомные и ионные радиусы уменьшаются. Нарушение равномерного уменьшения атомных радиусов наблюдается у Eu и Yb. Это обусловлено тем, что в металлических решетках Eu и Yb находятся в двухзарядных состояниях.

Основные характеристики редкоземельных элементов, включая скандий, иттрий и лантан, представлены в табл. 14.2.

Таблица 14.2

Некоторые основные физические свойства редкоземельных элементов

Металл	Температура T _{пл} , °C	Температура T _{кип} , °C	Плотность, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
Sc	1541	2837	2,989	630,8	1,25	-1,88
Y	1528	3320	4,45	615,4	1,11	-2,37

Окончание табл. 11.2

Металл	Температура $T_{пл}$, °C	Температура $T_{кип}$, °C	Плотность, г/см ³	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность	Электродный потенциал, В
La	920	3447	6,162	541,1	1,08	-2,25
Ce	804	3450	6,770	540,1	1,12	-2,34
Pr	932	3512	6,775	526,6	1,13	-2,35
Nd	1016	3027	6,908	531,5	1,14	-2,32
Pm	1170	3000	7,26	536,0	1,10	-2,29
Sm	1072	1788	7,536	540,1	1,17	-2,30
Eu	826	1559	5,245	546,9	1,20	-1,99
Gd	1312	3280	7,895	594,2	1,20	-2,28
Tb	1357	3227	8,272	569,0	1,20	-2,31
Dy	1409	2587	8,559	567,0	1,20	-2,29
Ho	1470	2707	8,799	574,0	1,23	-2,32
Er	1520	2860	9,066	581,0	1,24	-2,32
Tm	1545	1947	9,318	589,0	1,25	-2,32
Yb	824	1211	7,02	603,0	1,10	-2,22
Lu	1660	3410	9,849	513,0	1,27	-2,30

Редкоземельные элементы — металлы серебристо-белого цвета, некоторые с желтоватым оттенком (Pr, Nd). Они пластичны и электропроводны, легко поддаются механической обработке. Металлы тугоплавки, имеют по данным рентгеноструктурного анализа гексагональную плотнейшую упаковку.

В химических соединениях редкоземельные элементы проявляют, в основном, степени окисления +3, а также +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) и +2 (Sm, Eu, Tm и Yb). Явление аномалии валентностей (+4 и +2) объяснил немецкий химик В. Клемм на основании рентгеновских спектров атомов при изучении основных параметров кристаллов и атомных объемов. Максимумы атомных объемов относятся к европию, диспрозию, иттербию; минимумы — к церию, гадолинию, тербию и лютецию. Празеодим и нео-

дим также в минимуме, но менее резко. Поэтому первый считают ближе по свойствам к малообъемным церию и тербию, а второй — к элементам с большим объемом — европию и иттербию. Элементы, имеющие больший атомный объем, слабее удерживают электроны и поэтому проявляют валентность 2 и 3. Атомы малых объемов имеют один из электронов заключенным во внутренней оболочке недостаточно прочно, и поэтому атомы церия, празеодима, тербия и некоторые другие могут проявлять валентность 4. Удаление четырех электронов от атома церия приводит к электронному строению иона, тождественного инертному газу ксенону (Z 54). Состояния окисления +2 и +4 можно также объяснить, связав с электронным строением атомов. Вакантные f -орбитали четвертого периода, заполненные наполовину до f^7 и полностью до f^{14} , обладают особой устойчивостью, что подтверждается тем, что гадолиний Z 64 и лютеций Z 71 (последние в подгруппах) образуют только трехзарядные катионы. Таким образом, наиболее устойчивы ионы редкоземельных элементов, приобретающие электронную конфигурацию f^0 , f^7 и f^{14} . Церий и тербий в состоянии окисления +4 имеют конфигурации f^0 , f^{14} , а европий и иттербий имеют соответственно f^7 - и f^{14} -электронные конфигурации в состоянии окисления +2.

Все лантаниды, за исключением La и Lu, обладают при температуре выше комнатной сильным парамагнетизмом, причиной которого является наличие у этих элементов нескомпенсированных в $4f$ -подоболочках спиновых и орбитальных магнитных моментов.

Стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}$ составляют от $-1,88$ В до $-2,37$ В, что свидетельствует о высокой восстановительной способности данных металлов. Элементы в шкале напряжений расположены до водорода. Достаточно нескольких часов пребывания этих металлов на воздухе, чтобы они превратились в гидратированные карбонаты общей структуры $x\text{Э}(\text{OH})_3 \cdot y\text{Э}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ под действием влаги воздуха и оксида углерода(IV).

На воздухе легкие лантаниды окисляются при комнатной температуре, остальные — при нагревании до 180 – 200°C ; Се и «богатые» церием сплавы пирофорны. Редкоземельные элементы реагируют с водой (при нагревании — быстро), с хлороводородной (соляной), с серной и азотной кислотами. Они образуют многочисленные интерметаллические и комплексные соединения. В ряду Sc — Y — La основные

свойства окидов и гидроксидов усиливаются от Sc к La. Так, гидроксид скандия $\text{Sc}(\text{OH})_3$ амфотерен, а гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ — довольно сильное основание

Нахождение в природе и изотопный состав

Элемент Z 21 **скандий** (Sc) был предсказан Д. И. Менделеевым (*как экаалюминий*) в 1870 г. и выделен шведским химиком Л. Ф. Нильсоном в 1879 г. из минералов гадолинита и эвксенита, найденных в Скандинавии (лат. *Scandia*), отсюда и название элемента. Чистый металлический скандий получили в 1937 г.

Известен один природный стабильный нуклид ^{45}Sc . Искусственным путем получены нестабильные изотопы скандия с массовыми числами от 36 до 60 а.е.м., из которых наиболее стабилен радионуклид ^{46}Sc с периодом полураспада 84 сут.

Среднее содержание скандия в земной коре (кларк) $2,2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Известны два собственных минерала скандия — тортвейтит и стереттит; но они встречаются чрезвычайно редко. В целом, скандий — типичный рассеянный элемент и слабый мигрант. Содержание скандия в морской воде составляет $4 \cdot 10^{-5}$ г/л.

Металлический **иттрий** (элемент Z 39, Y) был открыт финским химиком Ю. Гадолином в 1794 г., но впервые получен немецким химиком Ф. Велером в 1828 г. Было решено назвать новый элемент иттрием в честь деревни Йттербю (Ytterby) расположенной на острове Руслаген в Швеции, возле которой добывался минерал иттербит, позже названный гадолинитом.

Содержание иттрия в земной коре $2,0 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде — $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. В природе он представлен одним стабильным нуклидом ^{89}Y . Искусственным путем получены нестабильные изотопы иттрия с массовыми числами от 76 до 108 а.е.м., наиболее стабильный из которых нуклид ^{88}Y имеет время полураспада 106 дней.

Вместе с другими редкоземельными элементами иттрий содержится в минералах ксенотиме, фергюсоните, эвксените, гадолините, браннерите, иттропаризите, иттрофлюорите, талените, иттриалите и др. Основные промышленные типы месторождений иттрия: россыпи, содержащие ксенотимом, эвксенит и фергюсонит, гранитные пегматиты с ксенотимом и титано-гантало-ниобатами иттрия, а также гидротермальные месторождения, связанные с субщелочными

гранитоидами и содержащие ксенотим и иттропаризит. Кроме того, иттрий может быть получен попутно при переработке некоторых руд урана U (золото-браннеритовые конгломераты, урансодержащие фосфориты, каменные и бурые угли), тория Th (ксенотим-ферриторитовые месторождения), ниобия Nb и тантала Ta (фергусонитовые, эвксенитовые, самарскитовые руды). Благодаря большим масштабам переработки апатитового сырья, источниками иттрия можно считать апатиты. Общие запасы оксида Y_2O_3 составляют 34,6 тыс. т. Главнейшие месторождения иттрия расположены в КНР, России, США, Канаде, Австралии, Индии, Малайзии, Бразилии.

Лантан (элемент Z 57, La), как химический элемент, не удавалось открыть на протяжении 36 лет. В 1803 г. 24-летний шведский химик Й. Я. Берцелиус исследовал минерал, известный теперь под названием церита. В этом минерале была обнаружена так называемая *иттриевая земля* и еще одна редкая земля, очень похожая на иттриевую. Ее называли *цериевой*. В 1826 г. К. Мозандер исследовал цериевую землю и пришел к заключению, что она неоднородна, что в ней, помимо церия, содержится еще один новый элемент. Доказать сложность состава цериевой земли К. Мозандеру удалось лишь в 1839 г. Новый элемент, обнаруженный им в минералах церите и мозандерите, по предложению Й. Я. Берцелиуса называли лантаном. Оно было дано в честь истории его открытия и происходит от греч. *lanthanein* — скрываться, таиться.

Природный лантан состоит из двух изотопов: стабильного — ^{139}La (99,911%) и радиоактивного — ^{138}La (0,089%; с $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{11}$ лет). Искусственно получены радиоактивные изотопы лантана с массовыми числами от 117 до 155 а.е.м.

Содержание лантана в земной коре составляет $2,9 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде — $2,9 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в минералах: монаците, бастнезите, лопарите и апатите. Это основные минералы, из которых его извлекают.

Элемент **церий** (элемент Z 58, Ce) открывает собой группу *f*-элементов под общим названием лантаниды. Элемент был назван в честь самой большой из малых планет, Цереры (Ceres), открытой 1 января 1801 г. итальянским астрономом Д. Пьяцци. Немецкий химик М. Г. Клапрот, открывший «*цериевую землю*» почти одновременно со своими шведскими коллегами В. Хизингером и Й. Я. Берцели-

усом, возражал против названия «церий», предлагая «цере-рий». Й. Я. Берцелиус, однако, отстоял название церий, ссылаясь на трудности произношения того имени, которое предлагал новому элементу М. Г. Клапрот.

В природе имеются четыре изотопа церия: стабильный нуклид ^{140}Ce (88,48%) и три радиоактивных: ^{136}Ce (0,19%; $T_{1/2} = 7 \cdot 10^{13}$ лет), ^{138}Ce (0,25%; $T_{1/2} = 9 \cdot 10^{13}$ лет) и ^{142}Ce (11,08%; $T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^{17}$ лет). В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы церия с массовыми числами от 119 до 157 а.е.м.

Содержание церия в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-3}$ % по массе, в морской воде — $1,3 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Церий наиболее распространен среди легких лантанидов, поэтому подгруппу элементов от La до Eu называли **цериевой**. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в монаците, бастнезите, апатитах и других минералах. В них содержание церия колеблется в интервале 25–55% от суммарного количества всех редкоземельных элементов.

Празеодим (элемент Z 59, Pr) (от греч. *prasios* — светло-зеленый и *didymos* — двойник; лат. *Praseodimium*) (цериевая подгруппа лантанидов) был открыт в 1885 г. австрийским химиком К. А. Вельсбахом.

В природе имеется его единственный стабильный нуклид ^{141}Pr . В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы празеодима с массовыми числами от 121 до 159 а.е.м. Время полураспада наиболее стабильного из них ^{143}Pr составляет 13,5 дня. Содержание празеодима в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}$ % по массе, в морской воде — $2,6 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами цериевой подгруппы празеодим содержится в минералах: монаците и бастнезите (содержание до 8%), в лопарите, самарските, апатите.

Неодим (элемент Z 60, Nd) был открыт в 1885 г. австрийским химиком К. А. Вельсбахом. Он разделил редкоземельный металл, ранее известный как дидим и считавшийся одним элементом, на неодим и празеодим. Но извлечение неодима в чистом виде произошло лишь в 1925 г. Название «неодим» образовано от греч. *neos* (новый) и *dymos* (близнец).

Природный неодим состоит из стабильных изотопов ^{142}Nd (27,07%), ^{143}Nd (12,17%), ^{145}Nd (8,30%), ^{146}Nd (17,22%), ^{148}Nd (5,78%) и радиоактивных изотопов ^{144}Nd (23,78%, $T_{1/2} = 5 \cdot 10^{15}$ лет), ^{150}Nd (5,67%; $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{15}$ лет). В настоя-

щее время искусственно получены радиоактивные изотопы неодима с массовыми числами от 124 до 161 а.е.м. Неодим — один из наиболее распространенных редкоземельных элементов. Содержание его в земной коре $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в морской воде — $9,2 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами цериевой подгруппы неодим содержится в минералах: монацит, бастнезит (до 20% Nd_2O_3), лопарит.

Промётій (элемент Z 61, Pm) в природе практически не встречается, так как все его изотопы радиоактивны. Впервые его получили искусственно в 1945 г., когда американские исследователи Дж. Марийский, Л. Гленденин и Ч. Кориелл методом ионообменной хроматографии выделили новый элемент из продуктов деления урана и идентифицировали химически. Прометий был назван по имени мифического героя Прометея, похитившего у Зевса огонь и передавшего его людям. Известно 16 изотопов прометия с массовыми числами 141—154 а.е.м. и два ядерных изомера. Самым устойчивым является малодоступный радионуклид ^{145}Pm (период полураспада $T_{1/2}$ около 18 лет). В 1968 г. присутствие прометия (изотопа ^{147}Pm) было обнаружено в природных урансодержащих рудах (этот нуклид в количестве около $4 \cdot 10^{-15}$ г на 1 кг руды образуется за счет деления ядер изотопов урана ^{238}U и ^{235}U).

Элемент **самарий** (элемент Z 62, Sm) был выделен из минерала самарскита $((\text{Y}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Fe})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16})$. Этот минерал в 1847 г. был назван в честь русского горного инженера, полковника В. Е. Самарского-Быховца (по предложению немецкого химика Г. Розе, которому В. Е. Самарский предоставил для исследования образцы этого минерала). Новый, ранее неизвестный элемент в самарските был обнаружен спектроскопически французскими химиками А. М. Лафонтеном в 1878 г. и Л. де Буабодраном в 1879 г. В 1880 г. открытие было подтверждено швейцарским химиком Ж. де Мариньяком. Металлический самарий впервые был выделен в химически чистом виде только в начале XX в.

Природный самарий состоит из стабильных изотопов ^{144}Sm (3,09%), ^{148}Sm (11,27%), ^{149}Sm (13,82%), ^{150}Sm (7,47%), ^{152}Sm (26,63%), ^{154}Sm (22,53%) и радиоактивного радионуклида ^{147}Sm (15,07%; $T_{1/2} = 1,3 \cdot 10^{11}$ лет). В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы самария с массовыми числами от 128 до 165 а.е.м.

Содержание этого элемента в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $2,3 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в минералах: монаците, бастнезите ($0,7\text{--}1,3\%$ в пересчете на оксид Sm_2O_3), в лопарите, самарските, гадолините, ортите и некоторых других.

Элемент **европий** (элемент Z 63, Eu) был выделен в 1886 г. из смеси редкоземельных элементов французским химиком Э. А. Демарсе. Его существование было подтверждено спектральным анализом лишь через 15 лет. После подтверждения существования нового элемента Э. А. Демарсе дал ему название европий (в честь Европы).

Химический элемент состоит из двух стабильных изотопов — ^{151}Eu (47,82%) и ^{153}Eu (52,18%). В настоящее время искусственно получены его радиоактивные изотопы с массовыми числами от 130 до 167 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{150}Eu (период полураспада $T_{1/2} = 36,9$ года).

Содержание европия в земной коре составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $1,1 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в минералах: монаците, лопарите, бастнезите, в меньшем количестве в ксенотиме, эвксените, гадолините и апатитах.

Гадолиний (элемент Z 64, Gd) открыт французским химиком П. Л. де Буабодраном в 1886 г. Назван в честь финского химика Ю. Гадолина. Состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 152, 154—158, 160 а.е.м. В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы гадолиния с массовыми числами от 134 до 169 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{150}Gd ($T_{1/2} = 1,79 \cdot 10^6$ лет).

Содержание гадолиния в земной коре: $5,4 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $6 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами гадолиний находится в минералах: гадолините, монаците, бастнезите, ксенотиме и апатите.

Тербий (элемент Z 65, Tb) — моноизотопный элемент (тербий-159). История тербия достаточно путаная. В течение полувека существование этого элемента не раз брали под сомнение, несмотря на то, что первооткрывателем тербия был такой авторитет в химии редкоземельных элементов как К. Мозандер. И лишь в начале XX в. известный французский химик Ж. Урбен получил, наконец, чистые

препараты тербия и положил конец спорам. Название элемента, так же как и иттрия, дано от названия селения Иттербю (Ytterby) в Швеции. Искусственных изотопов тербия получено довольно много: их массовые числа от 147 до 163 а.е.м., исключая стабильный природный тербий-159. Все эти шестнадцать изотопов не отличаются «долгожительством»: самый большой период полураспада у радионуклида тербия-157 — более 100 лет.

Содержание тербия в земной коре составляет $4,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $\sim 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в минералах: ксенотиме, эвксените, монаците, бастнезите, лопарите, гадолините и др.

Диспрозий (элемент Z 66, Dy) (от греч. *dysprositos* — труднодоступный; лат. *Dysprosium*). Оксид этого элемента — «землю диспрозию» — открыл Л. де Буабодран спектроскопически, а затем выделил ее из оксида иттрия в 1886 г., а через 20 лет Ж. Урбен получил диспрозий в относительно более чистом виде. Элемент состоит из 7 стабильных изотопов: ^{156}Dy , ^{158}Dy , ^{160}Dy , ^{161}Dy , ^{162}Dy , ^{163}Dy и ^{164}Dy .

Содержание его в земной коре: $5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $7,3 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами диспрозий присутствует в минералах: гадолините, ксенотиме, в небольших количествах — в монаците, апатите и бастнезите.

В 1879 г. швейцарский химик и физик Дж. Л. Соре методом спектрального анализа обнаружил в «эрбиевой земле» новый элемент — **гольмий** (элемент Z 67, Ho). Название элементу дал шведский химик П. Т. Клеве в честь Стокгольма (лат. *Holmia*), так как минерал, из которого П. Т. Клеве в 1879 г. выделил оксид нового элемента, был найден близ столицы Швеции.

В природе имеется один стабильный нуклид ^{165}Ho . В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы гольмия с массовыми числами от 140 до 175 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{163}Ho (период полураспада $T_{1/2} = 4570$ лет).

Содержание гольмия в земной коре: $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $2,2 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он находится в минералах: монаците, бастнезите, эвксените, апатите, гадолините.

Эрбий (элемент Z 68, Er) (также от названия селения Иттербю в Швеции; лат. *Erbium*) открыт К. Мозандером

в 1843 г. В природе имеет шесть стабильных изотопов: ^{162}Er (0,14%), ^{164}Er (1,61%), ^{166}Er (33,6%), ^{167}Er (22,95%), ^{168}Er (26,8%), ^{170}Er (14,9%). В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы эрбия с массовыми числами от 143 до 177 а.е.м., самым устойчивым из которых является нуклид ^{169}Er ($T_{1/2} = 9,4$ дня). Содержание эрбия в земной коре составляет $3,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в морской воде — $6 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в минералах: ксенотим, эвксенит, монацит, бастнезит, лопарит, ортит и др.

Тулий (элемент Z 69, Tm) открыт шведским химиком П. Т. Клеве в 1879 г. Назван в честь древнего названия Скандинавии (римляне так называли северную часть Европы; лат. *Thulium*, греч. — *Thule*).

В природе находится один стабильный нуклид ^{169}Tm . В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы эрбия с массовыми числами от 145 до 179 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{171}Tm ($T_{1/2} = 1,92$ года). Содержание его в земной коре $2,7 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, в морской воде — $1 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами тулий содержится в следующих минералах: в ксенотиме, эвксените, монаците, бастнезите, лопарите, ортите и некоторых других.

Иттербий (элемент Z 70, Yb) (от названия селения Иттербю в Швеции) открыт Ж.-Ш. Мариньяком в 1878 г. Природный иттербий состоит из семи стабильных изотопов ^{168}Yb (0,14%), ^{170}Yb (3,03%), ^{171}Yb (14,31%), ^{172}Yb (21,82%), ^{173}Yb (16,13%), ^{174}Yb (31,84%) и ^{176}Yb (12,73%). В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы иттербия с массовыми числами от 148 до 181 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{169}Yb ($T_{1/2} = 32$ дня).

Иттербий — один из наименее распространенных редкоземельных элементов, его содержание в земной коре составляет $3,3 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, в морской воде — $5,2 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится в следующих минералах: бастнезите, монаците, фергусоните, ксенотиме, гадолините, талените, эвксените и др.

Лютеций (элемент Z 71, Lu) открыли (в виде оксида) в 1907 г. французский химик Ж. Урбен, австрийский минералог К. А. фон Вельсбах и американский химик Ч. Джеймс. Они независимо друг от друга обнаружили лютеций в виде примеси к оксиду иттербия. Приоритет открытия принад-

лежит Ж. Урбену. Название элемента его первооткрыватель Ж. Урбен произвел от латинского названия Парижа — *Lutetia Parisorum*. В 1914 г. название элемента было принято Международной комиссией по атомным весам в латинской форме *Lutecium*. В 1949 г. оно было изменено на *Lutetium*. Русское название не изменялось.

Природный лютеций состоит из двух изотопов ^{175}Lu (97,40%) и ^{176}Lu (2,6%); ^{176}Lu радиоактивен ($T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^{10}$ лет). В настоящее время искусственно получены радиоактивные изотопы лютеция с массовыми числами от 150 до 184 а.е.м., самым устойчивым из которых является радионуклид ^{174}Lu ($T_{1/2} = 3,3$ года). Лютеций — редкий элемент, его содержание в земной коре менее $8 \cdot 10^{-5}\%$ по массе, в морской воде — $1,2 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с другими редкоземельными элементами он содержится: в ксенотиме, фергюсоните, эвксените и других иттриевых минералах. Основные промышленные минералы лютеция: ксенотим, эвксенит, бастнезит.

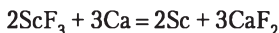
По имени местечка Иттербю в Швеции, где были найдены иттриевые «земли», в Периодической системе элементов названы четыре редкоземельных химических элемента: иттрий, тербий, эрбий, иттербий.

Считают, что общее содержание редкоземельных элементов в том числе лантанидов, в земной коре составляет от $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ по массе до $4,0 \cdot 10^{-3}\%$ по массе (по разным источникам), что значительно больше содержания, например, меди, цинка, йода или сурьмы. Всего известны около 70 минералов редкоземельных элементов и до 200 минералов, в которых они присутствуют как примеси. Причем элементы с четными номерами в природе встречаются значительно чаще, чем с нечетными, что сказывается на объемах их производства и на ценах. Наиболее труднодоступными считаются тербий, туллий, лютеций, которые стоят дороже золота и платины.

Получение простых веществ

Скандий, преимущественно в виде оксидов, извлекают попутно при гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамовых, оловянных, титановых, урановых руд и бокситов. После многостадийного процесса обработки (обжиг, растворение в H_2SO_4 , осаждение $\text{Sc}(\text{OH})_3$, снова нагревание, освобождение от примесей с помощью фракционного осаждения и т.д.) оксид скандия переводится во фторид

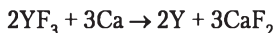
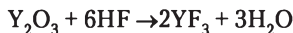
ScF₃. Последний восстанавливается металлическим кальцием в танталовых тиглях (температура 1600°C):



Заключительной стадией является вакуумная дистилляция металла при 1650—1750°C под разрежением 10⁻⁵—10⁻⁶ мм рт.ст. с получением металлического скандия 95%-ной чистоты. Для достижения 99%-ной чистоты применяют дополнительно ряд операций.

Примеси **иттрия** в рудах достаточно велики и составляют 1—5%, но его извлечение осложнено присутствием кальция, циркония, гафния, урана и тория. Вскрытие минералов осуществляется серной кислотой. Для разделения присутствующих ионов используют ионообменные колонки, заполненные катионообменной смолой. Избирательная способность катионита не слишком высока: он улавливает почти все трехвалентные положительно заряженные ионы. Следовательно, на этой стадии иттрий отделяется лишь от «неродственных» элементов, а редкоземельные остаются в колонне вместе с ним. Извлечение иттрия из колонки проводят в виде комплексного соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Отобрав иттриевую фракцию и подвергнув ее дополнительной очистке (на нее воздействуют щавелевой кислотой), получают оксалат иттрия. Его прокаливают, превращая в оксид. Этим способом на 12 колоннах (высотой 3 м и диаметром 0,75 м) за два месяца получают 225 кг Y₂O₃ с чистотой 99,9%. Очевидно, что процесс очень длителен и трудоемок.

Получение металла иттрия из оксида протекает при нагревании в две стадии:



танталовый
тигель

Процесс очистки металла аналогичен получению скандия (вакуумная дистилляция).

Металлический **лантан** впервые получили при нагревании трихлорида LaCl₃ с металлическим калием. В минерале давидите содержится до 8,3% La₂O₃ и только 1,3% Ce₂O₃. Получение лантана, в том числе, с чистотой до 99%, аналогично выделению чистых скандия и иттрия.

Получение лантанидов. Основными источниками получения редкоземельных элементов цериевой подгруппы служат минералы: монацит, бастнезит и лопарит, а для так называемой подгруппы иттрия («тяжелые» редкоземельные элементы) минералы — эвксенит, фергусонит, ксенотим (иттропаризит) и гадолинит.

Для извлечения редкоземельных элементов монацитовые и бастнезитовые концентраты после флотации разлагают (вскрывают) концентрированной серной кислотой при нагревании до 200°C с последующим выщелачиванием массы водой. Из сернокислых растворов первоначально выделяют торий, а затем осаждают редкоземельные элементы в виде оксалатов, двойных сульфатов или других соединений. Для разложения монацитовых концентратов используют обработку растворами щелочи, растворяя образующуюся при этом смесь гидроксидов в хлороводородной (соляной) или азотной кислотах. Концентраты сначала обжигают при 400—800°C с целью частичного или полного разложения минерала, сопровождающегося выделением CO_2 . Твердый продукт обжига далее обрабатывают хлороводородной или азотной кислотами. Из раствора осаждают редкоземельные элементы в виде фторидов или двойных сульфатов, или извлекают их экстракцией трибутилфосфатом. Сложное сырье хлорируют в присутствии угля при 700—800°C. Летучие хлориды титана, ниобия и тантала удаляются с газами. В печи остается сплав хлоридов редкоземельных элементов. Хлориды растворяют в воде, выделяя затем оксалаты редкоземельных элементов для последующего разделения.

Методы разделения лантанидов основаны на небольших различиях в свойствах их соединений. Ранее для этой цели использовали дробную кристаллизацию солей (например, двойных нитратов и др.), дробное осаждение (гидроксидов, сульфатов, оксалатов и др.). В настоящее время основными являются экстракционные методы разделения, в которых используется различие коэффициентов распределения между водным раствором и органическим растворителем. Эти методы в сочетании с ионообменной хроматографией обеспечивают получение всех лантанидов высокой степени чистоты. В схемах разделения, кроме того, используют способность некоторых лантанидов к окислению до четырехвалентного состояния (применяется для отделения Ce) или восстановлению элементов до двухвалентного состояния (Sm, Eu, Yb).

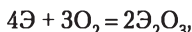
Для получения металлов применяют металлотермию или электролиз в расплавах. Металлотермический метод основан на восстановлении безводных хлоридов или фторидов чистым кальцием. Процесс ведут в стальных бомбах, футерованных оксидом кальция, или в тиглях из тантала в атмосфере чистого аргона. Этим способом могут быть получены все лантаниды, кроме Sm, Eu и Yb. Последние можно восстановить из их оксидов лантаном с последующей дистилляцией образующихся металлов.

Все лантаниды можно получить электролизом их соединений в солевых расплавах. Металлы подгруппы Се выделяют электролизом безводных хлоридов в расплавах $KCl + CaCl_2$ или $KCl + NaCl$. В случае металлов иттриевой подгруппы (более тугоплавких) электролиз ведут с жидким катодом из кадмия или цинка, которые затем отгоняют в вакууме. Электролитически полученные металлы менее чисты, чем металлотермические.

Химические свойства

Простые вещества

Редкоземельные элементы отличаются высокой химической активностью. При нагревании они реагируют с водородом (ЭН_2 , ЭН_3), углеродом ($\text{Э}_2\text{C}_3$, ЭС_2), серой (ЭС , $\text{Э}_2\text{S}_3$), кремнием (ЭСi_2), азотом (ЭN), фосфором (ЭP , ЭP_2), углеводородами, оксидами углерода (I) и (II), галогенами (ЭHal_2 , ЭHal_3 , ЭHal_4) и другими неметаллами; разлагают воду, растворяются в хлороводородной (соляной), серной и азотной кислотах; быстро окисляются на воздухе ($\text{Э}_2\text{O}_3$, ЭO , ЭO_2). В состоянии металлов редкоземельные элементы быстро взаимодействуют с кислородом:

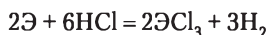
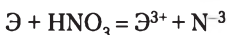


а с водой реагируют только при нагревании:



с образованием сильных оснований. Отметим, что скандий с водой не реагирует.

Все элементы легко взаимодействуют с разбавленными кислотами (кроме HF и H_3PO_4), причем разбавленную HNO_3 они восстанавливают максимально:



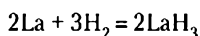
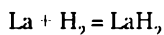
Для всех редкоземельных элементов характерна **валентность 3**. Некоторые из них проявляют, кроме того, валентность 4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) и 2 (Sm, Eu, Tm и Yb). **Оксиды** редкоземельных элементов тугоплавки. **Гидроксиды** $\text{Э}(\text{OH})_3$ имеют основной характер и нерастворимы в щелочах. В ряду Sc — Y — La основные свойства оксидов и гидроксидов усиливаются от Sc к La. Так, гидроксид скандия $\text{Sc}(\text{OH})_3$ **амфотерен**, а гидроксид лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ — довольно сильное основание. **Хлориды, сульфаты и нитраты** растворимы в воде и кристаллизуются большей частью в виде кристаллогидратов различного состава. **Фториды, оксалаты, фосфаты, карбонаты и ферроцианиды** малорастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах. Трехзарядные катионы Ce, Gd, Tb, Yb, Lu бесцветны, катионы Pr, Eu, Er имеют розовый цвет; Sm, Dy, Ho — желтый; Pr и Tm — зеленый; Nd — фиолетово-красный. Большинство простых солей редкоземельных элементов склонно к образованию двойных солей с солями щелочных металлов, аммония, магния. Редкоземельные элементы дают **комплексные соединения** со многими органическими веществами. Среди них важное значение имеют комплексы, образуемые с лимонной кислотой и рядом аминополнуксусных кислот: нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной кислотой и др. Эти соединения используются в процессах разделения редкоземельных элементов.

По химическим свойствам к редкоземельным элементам близко примыкает **актиний** (элемент Z 89), но, так как он радиоактивен (не имеет стабильных изотопов), его принято рассматривать отдельно.

Важнейшие соединения редкоземельных элементов

Соединения с водородом

Гидриды редкоземельных элементов ЭH_2 (дигидрид) и ЭH_3 (тригидрид) получают прямым синтезом:

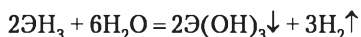


Дигидриды синтезируют в мягких условиях (20°C , $p = 0,1$ МПа). Реакции протекают с выделением тепла. В синтезе тригидридов проникновение H_2 в металл затруднено образующейся на поверхности пленкой гидроксида ЭH_3 .

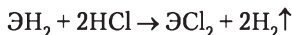
Поэтому металл предварительно расплавляют без доступа воздуха, а водород подают под давлением свыше 2 МПа. В обоих гидридах лантан трехвалентен. В молекуле дигирида LaH_2 имеется металлическая связь $\text{La} - \text{La}$, водород в гидридах находится в форме гидрид-иона. Гидриды электропроводны, имеют ионную структуру, окрашены (LaH_2 — черного цвета, YH_3 — синий и т.д.).

До последнего времени предполагалось, что эти металлы непосредственно соединяются с водородом, образуя гидриды, имеющие вышеуказанные формулы, но в настоящее время имеется много данных, указывающих на то, что эти «гидриды» являются промежуточными соединениями, в которых водород (в атомарной или в ионной форме) помещается в промежутках между атомами металла кристаллической решетки. Это поглощение водорода протекает медленно при комнатной температуре и быстро при 300°C . Получающиеся соединения — аморфные хрупкие вещества, устойчивые в сухом воздухе, но загорающиеся в присутствии воды. Водород удаляется из них полностью нагреванием до 1000°C в вакууме. Возможно, что эти «гидриды» в отношении природы химической связи являются переходными между определенными соединениями, образуемыми щелочными металлами и соединениями неопределенного состава, в которых водород содержится в различном количестве.

Гидриды гидролизуются водой:



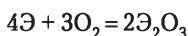
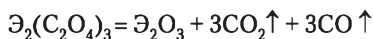
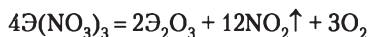
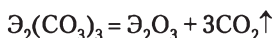
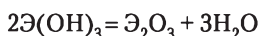
растворяются в минеральных кислотах, являясь сильными восстановителями:



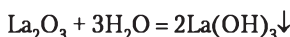
Соединения с кислородом

Оксиды общей формулы $\text{Э}_2\text{O}_3$ (степень окисления +3) образуют все редкоземельные элементы: Pr_2O_3 — желтый, Nd_2O_3 — голубоватый, Er_2O_3 — розовый, остальные белого цвета. Температуры плавления $\text{Э}_2\text{O}_3$ падают в ряду $\text{Sc} - \text{Pr}$, а затем нерегулярно повышаются в ряду $\text{Pr} - \text{Lu}$.

Все $\text{Э}_2\text{O}_3$, исключая оксиды Ce , Pr , Tb , получают прокаливанием на воздухе гидроксидов или солей кислородсодержащих кислот (кроме H_3PO_4) или окислением металлов.

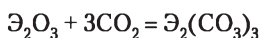
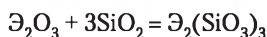
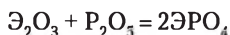


Все $\text{Э}_2\text{O}_3$ плохо растворяются в воде и в щелочных растворах. Процесс гидратации оксида лантана экзотермичен вплоть до вскипания воды.

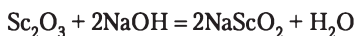


Основность $\text{Э}_2\text{O}_3$ с увеличением атомного номера падает, что снижает реакционную способность. Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ взаимодействуют с CO_2 воздуха с образованием **оксо- и оксогидроксокарбонатов** переменного состава, а при нагревании они реагируют с галогенами, CCl_4 , COCl_2 , NH_4HF_2 , HF .

При отсутствии осаждающих ионов оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ растворяются в сильных минеральных кислотах с образованием кристаллогидратов соответствующих солей. При взаимодействии $\text{Э}_2\text{O}_3$ с кислотными оксидами неметаллов (P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 и т.д.) получают неокрашенные соли металлов группы 3: **фосфаты, силикаты, карбонаты** и т.д.

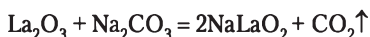


Оксид скандия проявляет **амфотерные** свойства:



$\text{Э}_2\text{O}_3$ также реагируют с неметаллами: с серой с образованием **сульфидов** $\text{Э}_2\text{S}_3$ (в основном), с азотом — **нитридов** общей формулы ЭN , с фосфором — **фосфидов** ЭP , с углеродом — **карбидов**.

В твердофазной реакции:

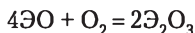


образуется солеобразное соединение — лантанат натрия, который считают **смешанным оксидом**, в котором ионы

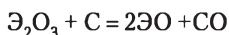
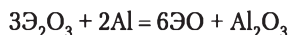
O^{2-} в равной степени принадлежат катионам Na^+ и La^{+3} . С другими редкоземельными металлами этой группы реакция протекает аналогично, причем предпочтение отдается наличию катиона щелочного металла меньшего размера, который электростатически взаимодействует с анионом EO_2^- .

При нагревании оксидов редкоземельных элементов с оксидами трехвалентных металлов (Al, Ga, Fe и др.) образуется соединение со структурой минерала перовскита EO_3 .

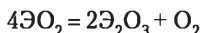
Монооксиды ЭО (степень окисления +2) в кристаллическом состоянии образуют Sm, Eu, Yb, Tm и Nd. При нагревании на воздухе они превращаются в оксиды общей формулы $Э_2O_3$:



Монооксиды ЭО получают восстановлением $Э_2O_3$ металлами или углеродом в вакууме:



Диоксиды EO_2 (степень окисления +4) образуют Ce, Pr, Tb и Dy. Желтоватый CeO_2 , черного цвета PrO_2 и красный TbO_2 способны образовывать между собой твердые растворы. При нагревании оксиды EO_2 разлагаются с частичным отщеплением O_2 :

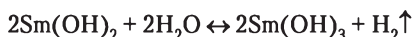


Диоксиды EO_2 растворяются в HNO_3 , а при нагревании взаимодействуют с восстановителями. Они образуют соединения и твердые растворы с триоксидами $Э_2O_3$. Их получают прокаливанием гидроксидов или солей редкоземельных элементов в присутствии O_2 .

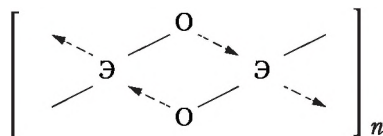
Системы Э — О имеют очень сложную фазовую диаграмму. В системе Ce — О обнаружены кристаллические фазы Ce_nO_{2n-2} ($n = 6, 7, 9, 10, 11$), в системе Pr — О фазы: Pr_6O_{11} , Pr_7O_{12} , $Pr_{10}O_{17}$, $Pr_{10}O_{18}$ и др., в системе Tb — О фазы: Tb_7O_{12} и $Tb_{11}O_{20}$. Выделены фазы $EuO_{1.5-d}$, нестехиометрические фазы: $GdO_{1.495}$, $ErO_{1.498}$, $LuO_{1.485}$ и др.

Гидроксиды европия, самария, иттербия, тулия и неодима $Э(OH)_2$ со степенью окисления +2 проявляют основные свойства. Гидроксид европия(II) в отличие от прочих гидроксидов редкоземельных элементов растворим в воде. Соединения лантанидов в степени окисления +2 являются

сильными восстановителями. Так, гидроксид самария(II) восстанавливает даже воду:

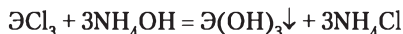
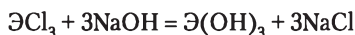


Гидроксиды Э(OH)₃ (степень окисления +3) — аморфные или кристаллические (с гексагональной решеткой) вещества. При нагревании они разлагаются до оксигидроксидов (ЭООН) и оксидов (Э₂O₃). Гидроксиды редкоземельных элементов плохо растворимы в воде, поскольку образуют мостиковые связи и имеют полимерную структуру:



Такие гидроксиды имеют желеобразную консистенцию. Они быстро поглощают CO₂ из воздуха, легко растворяются в минеральных кислотах.

Гидроксиды получают из водорастворимых растворов солей, осаждая их водными растворами щелочей или аммиака, например:



В ряду гидроксидов Sc(OH)₃ — La(OH)₃ усиливаются основные свойства и возрастает растворимость оснований в воде. Чем меньше радиус положительно заряженного иона, тем прочнее связываются с ним отрицательно заряженные ионы гидроксида. Поэтому в ряду гидроксидов La(OH)₃ — Lu(OH)₃ связь Э³⁺ — OH с увеличением атомного номера лантанида в соответствии с уменьшением ионного радиуса усиливается и понижается основной характер гидроксидов. В том же направлении понижается и их растворимость.

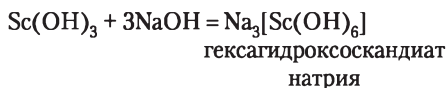
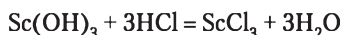
При осаждении водными растворами щелочей в составе осадка присутствуют основные соли, имеющие в составе катионы [Э(OH)_{*n*}]³⁺, в результате гидролиза которых получают гидроксоионы:



Благодаря уменьшению ионных радиусов в ряду La³⁺ — Lu³⁺ склонность солей к гидролизу увеличивается. Поэтому

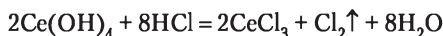
растворы солей одинаковой концентрации при переходе от лантана к лютецию будут все более кислыми.

При нагревании $\text{La}(\text{OH})_3$ со щелочами получают лантанат натрия NaLaO_2 , что формально относят к амфотерности этого гидроксида. Амфотерность $\text{Sc}(\text{OH})_3$ проявляется в реакциях с кислотами и с водными растворами щелочей:



При действии пероксида водорода (H_2O_2) на $\text{Ce}(\text{OH})_3$ образуется гидрат пероксида церия $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OON}$ красно-оранжевого цвета. Эта очень чувствительная реакция применяется для открытия церия.

Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_4$ со степенью окисления +4 являются сильными окислителями, но слабыми основаниями. Они, например, способны окислять концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту до хлора:



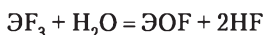
Другие важнейшие соединения редкоземельных элементов

Основными имеющими практическое значение солями редкоземельных элементов являются: галогениды, нитраты, сульфаты, фосфаты, карбонаты, оксалаты, ацетаты, смешанные соли и др. Соли $\text{Ce}(\text{OH})_4$ очень сильно гидролизуются и существуют в растворимой форме только в подкисленных растворах.

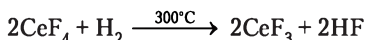
Галогениды. В настоящее время получены следующие фториды редкоземельных элементов: дифториды ЭF_2 , где $\text{Э} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$; фториды составов ЭF_x , где $2 < x < 3$, $\text{Э} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$; трифториды ЭF_3 или $\text{ЭF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (для всех редкоземельных элементов); тетрафториды ЭF_4 , где $\text{Э} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Pr}$. Существуют также оксофториды — ЭOF и $\text{Э}_4\text{O}_3\text{F}_6$, где Э — любой редкоземельный элемент и многочисленные комплексные фториды (фторометаллаты), например $\text{Li}[\text{YF}_4]$, $\text{Ba}[\text{Y}_2\text{F}_8]$, $\text{NH}_4[\text{EuF}_4]$, $\text{Na}_7[\text{Pr}_6\text{F}_{31}]$.

Ди- и трифториды очень плохо растворимы в воде и в органических растворителях. Гидратированные трифториды обезвоживаются при 200—400°C; безводные триф-

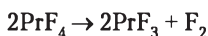
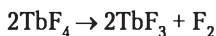
ториды выше 500–550°C взаимодействуют с парами влаги, образуя оксофториды:



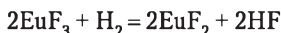
Тетрафториды обладают окислительными свойствами, гидролизуются водой и ее парами. Наиболее реакционноспособен CeF_4 , который может быть восстановлен водородом при 300°C:



Термическое разложение TbF_4 и PrF_4 протекает с выделением F_2 .

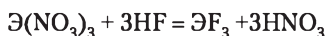


Дифториды получают из соответствующих оксидов редкоземельных элементов аналогично синтезу трифторидов, а также (в том числе, ЭF_x) восстановлением водородом при нагревании трифторидов редкоземельных элементов, например:



Трифториды получают:

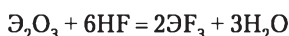
1) осаждением из растворов солей редкоземельных элементов действием фтористоводородной (плавиковой) кислоты с последующей дегидратацией образовавшихся кристаллогидратов брутто-формулы $\text{ЭF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



2) взаимодействием оксидов или солей редкоземельных элементов с трилоном-Б (дигидратом динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты) при 100–200°C с последующим термическим разложением фторометаллатов аммония при 300–400°C:



3) реакцией оксидов или карбонатов редкоземельных элементов с газообразным HF при 400–700°C:

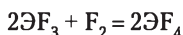
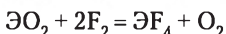
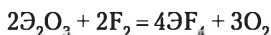


Безводные **трихлориды** чувствительны к влаге воздуха. Они растворяются в воде с гидролизом и образованием

растворов, имеющих рН 1–2. При комнатной температуре в ряду редкоземельных элементов растворимость уменьшается от 3,89 моль/л для LaCl_3 до 3,57 моль/л для TbCl_3 , а затем увеличивается до 4,10 моль/л для LuCl_3 . Трихлориды растворимы в этаноле. При нагревании на воздухе взаимодействуют с O_2 , парами влаги с образованием оксхлоридов; с NH_3 дают аммиакаты.

Трихлориды получают: взаимодействием металлов с газообразным Cl_2 или HCl ; реакцией оксидов редкоземельных элементов с CCl_4 (при 400–600°C), COCl_2 , S_2Cl_2 , смесями Cl_2 с восстановителями, с NH_4Cl ; водные растворы — растворением оксидов или карбонатов редкоземельных элементов в хлороводородной (соляной) кислоте. Хлориды редкоземельных элементов со степенью окисления ниже +3 получают взаимодействием трихлоридов с восстановителями, например, с H_2 .

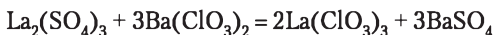
Тетрафториды получают взаимодействием сильных фторирующих реагентов, например с F_2 , с оксидами или трифторидами редкоземельных элементов при 300–500°C:



Комплексные фториды синтезируют спеканием смесей исходных фторидов и взаимодействием со фторирующими реагентами, реакцией оксидов с NH_4HF_2 .

Из хлоридов редкоземельных элементов в настоящее время получены: дихлориды ЭCl_2 , где $\text{Э} = \text{Sc}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$; хлориды составов ЭCl_x , где $2 < x < 3$, $\text{Э} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$; трихлориды ЭCl_3 или $\text{ЭCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (для всех редкоземельных элементов); в водном растворе существует тетрахлорид CeCl_4 . Существуют также оксхлориды ЭOCl , комплексные хлориды (хлорометаллаты), например $\text{Li}_3[\text{ScCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{LaCl}_5]$ и др.

Хлораты редкоземельных металлов иттрия и лантанидов были получены посредством добавления хлората бария к растворам сульфатов этих элементов.



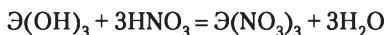
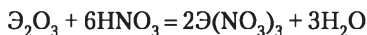
Таким же образом приготовлены броматы и йодаты.

Из бромидов и йодидов редкоземельных элементов в настоящее время получены: сесквибромид Sc_2Br_3 ; дибро-

миды ЭBr_2 , где $\text{Э} = \text{Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb}$; бромиды состава ЭBr_x , где $2 < x < 3$, $\text{Э} = \text{Pr, Sm}$; трибромиды ЭBr_3 (для всех редкоземельных элементов); оксобромиды ЭOBr ; дийодиды ЭI_2 (кроме $\text{Sc, Y, Tb, Ho, Eu, Lu}$); йодиды состава ЭI_x , где $2 < x < 3$, $\text{Э} = \text{Sc, La, Ce, Pr}$; ЭI_3 (для всех редкоземельных элементов); оксйодиды ЭOI . В водном растворе существуют тетрагалогениды CeBr_4 , CeI_4 . Известны комплексные бромиды и йодиды, например $\text{Na}_3[\text{GdBr}_6]$, $\text{Na}_3[\text{CdI}_6]$. Трибромиды и трийодиды сильно гигроскопичны, образуют кристаллогидраты и хорошо растворимы в воде. Их получают взаимодействием металлов с безводными HBr , HI или взаимодействием с Br_2 , I_2 , реакцией оксидов редкоземельных элементов с NH_4Br , NH_4I , тригалогенидов — с HBr , HI ; в водных растворах — растворением оксидов или карбонатов редкоземельных элементов в соответствующей галогеноводородной кислоте.

При переходе от фторидов редкоземельных элементов к йодидам происходит снижение ионности связи металл — галоген; так, в ряду $\text{ЭF}_3 - \text{ЭCl}_3 - \text{ЭBr}_3 - \text{ЭI}_3$ температура кипения плавно понижается. Растворимость в воде и гигроскопичность в ряду тригалогенидов при переходе от фторидов к йодидам увеличиваются. В то же время фториды заметно отличаются от других галогенидов. Например, при переходе от ЭF_3 к ЭCl_3 температура плавления резко падает, а при переходе от ЭCl_3 к ЭBr_3 и ЭI_3 несколько повышается. Устойчивость высших валентных состояний при переходе от фторидов редкоземельных элементов к другим галогенидам снижается. Например, существование тетрагалогенидов надежно установлено лишь у фторидов.

Нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ получают нитрованием оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ или гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$:



Растворенные в воде нитраты выкристаллизовывают из растворов в виде гексакристаллогидратов $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отщепление воды при их нагревании не приводит к полному обезвоживанию, образуются основные нитраты $\text{Э}(\text{NO}_3)_{3-x}(\text{OH})_x \cdot (n-x)\text{H}_2\text{O}$, а при сильном и быстром нагревании в итоге получают соответствующие оксиды элементов. Поэтому безводные нитраты элементов группы 3 могут образоваться только в неводной среде, например

в диоксане или тетрагидрофуране (эфирах циклического строения) при непосредственном действии на элемент димером N_2O_4 на холоду ($11,2^\circ C$), так как чернобурые пары димера N_2O_4 при нагревании легко переходят в мономер:

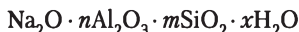


У димера азота(IV) N_2O_4 к $140^\circ C$ протекает полная диссоциация — пары димера целиком превращаются в диоксид NO_2 . Димер N_2O_4 является сильным окислителем, например, в реакции:



Безводные нитраты гигроскопичны и легко гидролизуются. В связи с хорошей растворимостью нитратов редкоземельных элементов растворы солей этих элементов используют в катионном обмене ионов натрия в структуре цеолитов на катионы элементов группы 3, получая активнейшие катализаторы в процессах нефтепереработки.

По формульному составу цеолиты в виде оксидов являются аналогами глины, но имеют кристаллическое строение с высокоразвитой внутренней пористой структурой (1 г цеолита может иметь поверхность внутренних пор до 1500 м^2):



При ионном обмене при $20^\circ C$ катионы натрия цеолита замещаются на катионы другого металла, в том числе редкоземельной и платиновой групп, включающихся на атомарном уровне в структуру цеолита, что и делает такой катализатор высокоэффективным даже при концентрации в них редкоземельных элементов в несколько процентов, в отличие от катализаторов на основе алюмосиликатных носителей, на поверхность которых сначала напыляют водные растворы солей, затем гидрированием при $500^\circ C$ проводят восстановление до металлов.

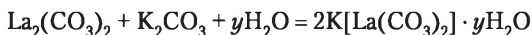
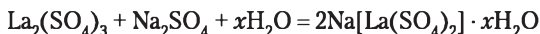
Редкоземельные элементы подобно квасцам алюминия образуют двойные соли типа $Me_2^I [Э(NO_3)_5]$:



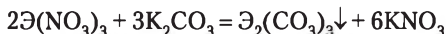
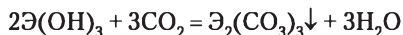
Сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ мало растворимы в горячей воде. Их растворимость в воде уменьшается с повышением температуры. Получают их по аналогии с нитратами. Из водной среды они легко кристаллизуются в виде октакристаллоги-

дратов $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, которые при нагревании до 900°C образуют оксосульфаты $\text{Э}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, а при температуре выше 1000°C — оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$. Если при получении сульфатов применяется избыток серной кислоты, то образуются гидросульфаты $\text{Э}(\text{HSO}_4)_3$, которые при нагревании разлагаются с образованием нормальных солей. Были получены также **сульфиды**, **сульфиты**, **тиосульфаты** редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы подобно квасцам алюминия образуют двойные соли типа $\text{Me}^I[\text{Э}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}^I[\text{Э}(\text{CO}_3)_2]$ что иногда записывают как координационную структуру, например:



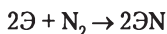
Относительно высокая основность редкоземельных элементов доказывается их способностью к образованию **карбонатов** $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$. Кристаллические карбонаты получают при пропускании углекислоты в суспензию гидроксидов или посредством добавления щелочного карбоната к нейтральным растворам солей редкоземельных элементов:



Растворимость карбонатов в углекислом аммонии увеличивается с ростом атомного номера редкоземельного элемента. Двойные карбонаты как натрия, так и аммония менее растворимы, чем соответствующие соединения калия. Это обстоятельство часто используется в методах фракционной кристаллизации.

Фосфаты редкоземельных элементов различного строения получают действием концентрированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 на оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ в различных условиях для разных целей. Метафосфаты общей формулы $\text{Me}^I\text{Э}(\text{PO}_3)_4$, где Me^I — ион щелочного металла, используют в производстве лазеров. Дигидрофосфаты $\text{Э}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot (2 \text{ или } 3)\text{H}_2\text{O}$ являются компонентами вяжущих материалов в производстве строительных материалов. Получены также гипофосфиты ЭPO_2 , пирофосфаты $\text{ЭНР}_2\text{O}_7$ и различные сложные фосфаты.

Нитриды редкоземельных элементов типа ЭN получают прямым соединением металлов с азотом при высоких температурах (около 1000°C):



Нитриды тугоплавки, имеют черный цвет. Нитрид скандия является полупроводником *n*-типа. Среди нитридов металлов третьей группы есть и диэлектрики, и соединения с ионной связью. Многие нитриды ЭN окрашены в связи с дефектами кристаллической структуры. Их свойства не изучены.

Карбиды скандия ScC и его аналогов получают прямым синтезом или восстановлением Sc₂O₃ углем при 2000°C в вакууме, либо в атмосфере инертного газа. Известны, кроме того, карбиды составов: ЭC₂, ЭC₃, Э₄C₃. Они обладают высокой твердостью. Перспективно их применение в металлокерамике. Карбиды ЭC₂ разлагаются водой аналогично карбиду кальция CaC₂ до ацетилена и водорода.

Долгое время считалось, что редкоземельные элементы не способны к комплексообразованию из-за отсутствия орбиталей, которые центральный ион мог бы предоставить лиганду для образования донорно-акцепторных связей. Действительно Э(III) подобно Ca(II) образуют с обычными (монодентатными) лигандами (аммиак, цианид-, нитрат-, сульфат-, тиосульфат-, галогенид-ионы) очень неустойчивые комплексы — **двойные соли**.



Однако редкоземельные элементы все же способны образовывать устойчивые комплексные соединения, но лишь с **полидентатными лигандами**, образуя **хелаты**, например, с трехосновой лимонной кислотой



или с комплексом этилендиаминтетрауксусной кислоты Н₄(ЭДТА), содержащим два донора электронной плотности — два атома азота и восемь доноров — атомов кислорода, который может быть десятидентатным лигандом. Аналоги скандия образуют комплексные соединения, отличающиеся константами устойчивости, что используется для отделения скандия методом ионообменной хроматографии.

Практическое применение

Редкоземельные элементы используют в различных отраслях техники: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии и др.

В цветной и черной металлургии лантаниды и их соединения применяют в качестве легирующих добавок (в легких сплавах с магнием, алюминием, титаном), повышающих механическую прочность металлов, чугуна, сталей. Примесь Се к вольфраму облегчает его прокатку для получения проволоки. Добавка Се (около 0,2%) повышает электропроводность, улучшает механические свойства. В качестве микроприсадок применяют оксиды, главным образом оксид иттрия Y_2O_3 , и другие соединения редкоземельных элементов, поскольку они дешевле, чем иные металлы примерно в 3–4 раза. Редкоземельные элементы применяют в производстве некоторых взрывчатых веществ, специальных сталей и сплавов как газопоглотители. Добавки церия очищают сталь от неметаллических включений (сера, газы).

Большое значение получили редкоземельные элементы и их соединения в химической промышленности, например в производстве пигментов, лаков и красок, в нефтяной промышленности как цеолитсодержащие катализаторы для крекинга нефти и нефтяных фракций. Как катализатор SeO_2 применяют при дегидрировании спиртов. Это соединение считают перспективным катализатором, ускоряющим окисление SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты.

Широко применяют La, Ce, Nd, Pr в стекольной промышленности в виде оксидов и других соединений. Эти элементы повышают светопрозрачность стекла. Редкоземельные элементы входят в состав стекол специального назначения, пропускающих инфракрасные лучи и поглощающих ультрафиолетовые лучи, кислотно- и жаростойких стекол. Монокристаллические соединения редкоземельных элементов (а также стекла) применяют для создания лазерных, оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике.

В атомной технике применяют светло-желтого цвета стекла, содержащие церий; под действием радиации они не темнеют и не тускнеют. При полировке оптического стекла применяют порошок полирит, на 45% состоящий из SeO_2 . Съемка кинофильмов не обходится без дуговых ламп, а чтобы сделать свет их ярче, в состав углей, между которыми вспыхивает электрическая дуга, вводят трифторид цезия CeF_3 . Интерметаллическое соединение $CeMg$ используется в качестве материала для «магниевого вспышки» при фотографировании. Из сплава железа с 30% церия изготавливают кремни зажигалок. На основании

изучения спектральных данных определены стабильные полосы излучения ряда лантанидов, что было заложено в основу проектирования и создания компьютеров нового поколения. На основании использования нескольких стабильных полос в спектрах атомов европия и других редкоземельных элементов уже созданы компьютеры нового поколения высочайшего быстродействия с очень большим объемом памяти.

Оксиды редкоземельных элементов применяют как диэлектрики, отличающиеся минимальными коэффициентами теплового расширения. К области их использования относят производство керамики, стекла, глазурей. Празеодим Pr применяют для окрашивания цирконовой керамики, неодим Nd — для окрашивания стекол в фиолетовый цвет.

Радиоактивный нуклид прометия-147 ($T_{1/2} = 2,64$ года) используют в миниатюрных атомных батареях, в радиоизотопных стимуляторах сердечной деятельности, слуховых аппаратах и часах. Из интерметаллического соединения самария с кобальтом SmCo_5 возможно изготовление сильных постоянных магнитов.

Важная область применения редкоземельных элементов — изготовление **аккумуляторов водорода** на основе интерметаллидов, в состав которых, кроме указанных элементов, входят переходные $3d$ -металлы (например, LaNi_5). Эти сплавы могут поглотить в 1,5—2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объеме жидкого или твердого водорода. Способность поглощать очень большие количества водорода у таких сплавов возникает потому, что атомы редкоземельных элементов делают структуру переходного металла менее прочной, более подвижной. Аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов, содержащих редкоземельные элементы, успешно прошли испытания при создании **водород-кислородных топливных элементов**, которые в перспективе могут заменить современные двигатели внутреннего сгорания.

Физиологическое воздействие

Элементы группы 3 не считаются жизненно необходимыми, но Sc, Y, La и другие обнаружены в организме человека. Их биологическая роль не выяснена. Загрязнение окружающей среды отходами производств повышает вероятность попадания редкоземельных элементов в организм человека. В растениях эти элементы обнаружены в опреде-

ляемом количестве (свекла, бобовые и др.). По химическим свойствам редкоземельные элементы близки к щелочноземельным элементам, но заряд ядра у них больше, что делает возможным осуществление замещения двухзарядных ионов в животных и растительных объектах.

Редкоземельные элементы входят как примеси в состав важнейших в агрохимии минералов — фосфоритов типа апатита $\text{Ce}_2\text{Ca}_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})[\text{PO}_4]_3$ с различными разновидностями, где кальций изоморфно замещается различными редкоземельными элементами. Удалось установить в экспериментах с различными культурами, что введение лантанидов способствует нормальному развитию растений. Выявлены растения, содержащие повышенные количества редкоземельных элементов. Например, зола из листьев южного ореха гикори содержит до 2,5% лантанидов; повышена их концентрация в сахарной свекле и люпине. В почве тундры содержится до 0,5% редкоземельных элементов. Понятно, что эти химические элементы могут оказывать значительное влияние не только на растения.

В настоящее время на основе редкоземельных элементов созданы лекарственные препараты для лечения онкологических заболеваний, а также разработаны препараты — антикоагулянты крови, применяемые в лечении тромбозов.

14.2. Актиний и актиниды

Актиний и группа, состоящая из 14 химических элементов с атомными номерами 90—103, расположенных в седьмом периоде Периодической системы элементов за актинием Ac и относящихся, как и актиний, к группе 3 Периодической системы, называются **актинидами**. К актинидам принадлежат: торий Th (Z 90), протактиний Pa (Z 91), уран U (Z 92), нептуний Np (Z 93), плутоний Pu (Z 94), амерций Am (Z 95), кюрий Cm (Z 96), берклий Bk (Z 97), калифорний Cf (Z 98), эйнштейний Es (Z 99), фермий Fm (Z 100), менделевий Md (Z 101), нобелий No (Z 102) и лоуренсий Lr (Z 103). Все актиниды радиоактивны. Как известно, радиоактивные элементы начинаются от полония Z 82, когда число нейтронов в ядре значительно превышает число протонов.

Только актиний ($_{89}\text{Ac}$), торий ($_{90}\text{Th}$), протактиний ($_{91}\text{Pa}$) и уран ($_{92}\text{U}$) встречаются в природе. Остальные актиниды, часто называемые **трансурановыми элементами**, полу-

чены в 1940—1963 гг. искусственным путем при помощи ядерных реакций. Из них только Np и Pu обнаружены в ничтожно малых количествах в некоторых радиоактивных рудах. Более «тяжелые» актиниды (т.е. актиниды с большими атомными номерами и массами) в природе не найдены.

Выделение актинидов в отдельную группу связано со схожестью химических свойств этих элементов между собой и с актинием, что объясняется сходным строением наружных электронных оболочек их атомов. **Актиний по электронному строению относится к d -элементам** ($\text{Ac} - [\text{Rn}]6d^1 7s^2$), а **группа актинидов — к f -элементам**. Отличие актинидов от других элементов состоит в том, что при переходе от первого актинида — Th (Z 90) ко второму — Pa (Z 91) и т.д. вплоть до последнего актинида — Lr (Z 103) каждый новый электрон, появляющийся в атомах параллельно с увеличением атомного номера, попадает не на предвнешние оболочки или энергетические подуровни (шестой предвнешний или седьмой внешний относительно ядра), как это бывает обычно у d -элементов, а заполняет более близкий к ядру $5f$ -подуровень. Таким образом, происходит заполнение третьего снаружи электронного подуровня, а строение двух наружных оболочек (подуровней) оказывается сходным. Число электронов на этих наружных подоболочках у актинидов, как правило, не отличается более чем на 1.

Важнейшие характеристики, включая размеры атомов, катионов и степени окисления приведены в табл. 14.3, где в скобках отмечены нестабильные степени окисления.

Актинидная концепция рассматривает элементы с 89 по 103 как переходную серию. Первым членом в такой серии является актиний (Z 89). Элементы с номерами 89—103 являются аналогами серии лантанидов. На сегодняшний день актинидная концепция получила почти всеобщее признание с точки зрения положения трансурановых элементов в Периодической системе элементов. Рассмотрим ее основные принципы.

В актинидной серии добавление четырнадцати $5f$ -электронов происходит последовательно начиная формально, с тория (Z 90) и заканчивая лоуренсием (Z 103). Под словом «формально», подразумевается, что не существует доказательств, подтверждающих наличие у металлического тория или его соединений $5f$ -электронов, хотя протактиний

Таблица 14.3
Электронная конфигурация, атомные, ионные радиусы и степени окисления актиноидов

Атомный номер	Элемент	Электронная конфигурация	Радиусы атомов и катионов, нм						Степень окисления
			Э^0	Э^{2+}	Э^{3+}	Э^{4+}	Э^{5+}	Э^{6+}	
89	Ac	$6d^1s^2$	0,203		0,112				0; +3
90	Th	$6d^2s^2$	0,179			0,094			0; (+3); +4
91	Pa	$5f^26d^17s^2$ или $5f^16d^27s^2$	0,163		0,104	0,090	0,078		0; +3; (+4); +5
92	U	$5f^36d^17s^2$ или $5f^46d^07s^2$	0,156		0,102	0,089	0,076	0,073; 0,045	0; (+3); +4; +5; +6
93	Np	$5f^46d^17s^2$ или $5f^56d^07s^2$	0,155	0,11	0,101	0,087	0,075	0,072	0; (+3); +4; +5; +6; +7
94	Pu	$5f^66d^07s^2$	0,159		0,100	0,086	0,074	0,071	0; (+3); +4; +5; +6; +7
95	Am	$5f^76d^07s^2$	0,173	0,121	0,097	0,085			0; (+2); +3; +4; +5; +6; (+7)
96	Cm	$5f^76d^17s^2$	0,174		0,097	0,085			0; (+2); +3; +4; +5; +6
97	Bk	$5f^86d^17s^2$ или $5f^96d^07s^2$	0,170		0,096	0,083			0; (+2); +3; +4; +5; +6
98	Cf	$5f^{10}6d^07s^2$ или $5f^96d^17s^2$	0,186		0,095	0,082			0; (+2); +3; +4
99	Es	$5f^{11}6d^07s^2$	0,186		0,092				0; +2; +3; +4
100	Fm	$5f^{12}6d^07s^2$	0,29	0,194	0,092				0; +2; +3
101	Md	$5f^{13}6d^07s^2$	0,287	0,117	0,093				0; +1; +2; +3
102	No	$5f^{14}6d^07s^2$	0,285	0,11					0; +2; +3
103	Lr	$5f^{14}6d^17s^2$ или $5f^{14}6d^07s^27p^1$	0,282		0,092				0; +3

содержит два $5f$ -электрона, предполагаемых для третьего члена актинидной серии. Повышенной устойчивостью конфигураций обладают элементы с наполовину заполненными f -оболочками. Вследствие этого наблюдается их сходство с аналогами — лантанидами. $5f$ -Электроны по сравнению с $4f$ -электронами обладают меньшим эффектом экранирования и более низкой энергией связи, чем и объясняются принципиальные различия между двумя переходными сериями. f -Электроны актинидов могут образовывать в соединениях химические связи. Поэтому у америция и кюрия, имеющих семь $5f$ -электронов, степень окисления достигает семи.

$5f$ -Электроны ряда актинидов в химических реакциях аналогичны d -электронам переходных d -элементов. Поэтому химические свойства протактиния схожи со свойствами предшествующих в шестом периоде $5d$ -элементов (Ta и т.д.). Торий, не имеющий $5f$ -электронов, по химическим свойствам более похож на цирконий и гафний, поскольку имеет характерную степень окисления +4, присущую элементам четвертой группы Периодической системы элементов. Степень окисления +3 начинает быть устойчивой с америция и далее до лоуренсия, что аналогично лантанидам. Ионные радиусы при увеличении порядкового номера актинидов с увеличением степени окисления катионов последовательно уменьшаются. Поэтому можно говорить об **актинидном сжатии** при окислении $\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+}$ и далее.

Основные физические характеристики актинидов представлены в табл. 14.4.

Таблица 14.4

Некоторые основные физические свойства актинидов

Металл	Температура, $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Температура, $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Электро- отрицатель- ность	Электродный потенциал, В
Ac	1047	3197	10,07	665,5	1,1	-2,13
Th	1755	4787	11,78	670,4	1,3	—
Pa	1840	4027	15,37	568,3	1,5	-1,83
U	1132	3745	19,05	686,4	1,38	-1,66
Np	640	3902	20,25	597,2	1,36	-1,79

Окончание табл. 14.4

Металл	Температура, $T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Температура, $T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Электро- отрицатель- ность	Электродный потенциал, В
Pu	641	3232	19,84	491,9	1,28	-2,00
Am	994	2607	13,67	577,9	1,3	-2,07
Cm	1067	3200	13,51	581,6	1,3	-2,06
Bk	1050	2630	14,80	601,1	1,3	-2,01
Cf	900	1227	15,1	607,8	1,3	-2,1
Es	860	1130	13,5	619,0	1,3	-2,2
Fm	1527	—	—	627,0	1,3	-2,37
Md	1100	—	—	635,0	1,3	-2,40
No	827	—	—	640,0	1,3	-2,50
Lr	1627	—	—	470,0	1,3	-2,06

Все актиниды являются тугоплавкими радиоактивными металлами белого цвета. Как видно из предшествующей табл. 14.4, атомные радиусы актинидов уменьшаются от актиния к плутонию, а затем возрастают к фермию, что определенно связано с отсутствием закономерности в изменении температуры плавления и кипения актинидов. Это может быть объяснено наличием взаимодействия электронов $7s$ -, $6d$ -подуровней и зависимостью от числа и энергетического состояния $5f$ - и $6d$ -электронов этих металлов, а также наличием полиморфизма кристаллических структур. Например, у плутония, имеющего самую низкую температуру плавления — 640°C , имеются шесть полиморфных модификаций в зависимости от температуры плавления.

Одной из главных характеристик радиоактивности являются периоды полураспада радиоактивных элементов. У актинидов они сильно различаются. Для радионуклида тория ^{232}Th период полураспада составляет $1,139 \cdot 10^{10}$ лет, для америция — ^{243}Am — 7370 лет, для берклия ^{247}Bk — 914 сут., а для наиболее тяжелого радионуклида лоуренсия ^{260}Lr — всего 3 мин.

Нахождение в природе и изотопный состав

Актиний (элемент Z 89, Ac) (от греч. *aktis*, род. п. *aktinos* — луч, сверкание, сияние; лат. *Actinium*) — радиоактивный серебристо-белый металл, слабо светящийся в темноте голубым цветом. Открыт в 1899 г. французским химиком А. Дебьерном при изучении отходов от переработки урановой руды.

Стабильных изотопов не имеет. Известны 23 изотопа с массовыми числами 221—231 а.е.м.; наиболее долгоживущие: ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21,8$ года, испускает α - (1,2%) и β -частицы (98,8%)) и ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,13$ ч, испускает β -частицы), встречающиеся в природе в рудах урана и тория как члены радиоактивных рядов ^{235}U и ^{232}Th .

Содержание Ac в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-10}\%$ по массе В 1 т урановой руды содержится ~0,15 мг ^{227}Ac . Вероятность распада ^{227}Ac с испусканием α -частиц невелика, а энергия его β -частиц очень мала (46 кЭв), поэтому обнаружить какое-либо излучение, которое бы сопровождало радиоактивный распад ^{227}Ac , долгое время не удавалось. До 1935 г. считалось, что радиоактивный распад ^{227}Ac не сопровождается излучением. Современные приборы позволили идентифицировать такое мягкое β -излучение, но проводить его количественные измерения и сейчас довольно трудно, поэтому в опытах с микроколичествами ^{227}Ac за его поведением следят, как правило, по измерению активности «дочерних» продуктов.

Торий (элемент Z 90, Th) — природный слабо радиоактивный металл, открытый в 1828 г. шведским химиком Й. Берцелиусом при исследовании редкого минерала торита — силиката тория (ThSiO_4) из Норвегии, содержащего до 77% оксида тория ThO_2 . Новый элемент Й. Берцелиус назвал в честь Тора, бога войны скандинавских народов. Получить чистый металлический торий Й. Берцелиусу не удалось. Чистый препарат тория был получен лишь в 1882 г. другим известным шведским химиком, первооткрывателем скандия Л. Ф. Нильсоном.

Природный торий стабильных изотопов не имеет. Известны 24 изотопа с массовыми числами 213—236 а.е.м. Наиболее долгоживущие изотопы ^{230}Th ($T_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$ лет, испускает α -частицы) и ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет, что почти в три раза превышает возраст Земли, испускает α -частицы), являющийся родоначальником радиоактивного ряда ^{232}Th .

В природе распространен радионуклид ^{232}Th ; его содержание в земной коре составляет $8 \cdot 10^{-4}\%$ мас., в морях и океанах 10^{-9} г/л. Известны около 120 минералов тория, из которых основные: торит ThSiO_4 , торианит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$; промышленный источник — монацит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{PO}_4$ (содержит до 12% ThO_2). Торий содержится также в ильменитовых, рутиловых, касситеритовых рудах и рудах редкоземельных элементов. В природе встречается ^{230}Th — один из продуктов распада U . Промышленные запасы тория оцениваются в 1 млн т. Основные месторождения расположены в Индии, Канаде, США, Норвегии, Бразилии. Большинство из «короткоживущих» изотопов тория намного более радиоактивны, чем ^{232}Th , хотя в массовом отношении их содержание ничтожно мало.

Протактиний (элемент Z 91, Pa) (от греч. *protos* — первый и актиний; лат. *Protactinium*). Протактиний почти одновременно обнаружили в 1918 г. О. Ган и Л. Майтнер в Германии и Ф. Содди и Дж. Крэнстон в Англии. Новый элемент был открыт при химической переработке минералов урана, точно так же, как полоний, радий, актиний. Протактиний нашли в одной из фракций урановой смолки, содержавшей тантал. Так как протактиний служит родоначальником актиния (при α -распаде из ^{231}Pa образуется ^{227}Ac), ему было присвоено это современное название.

Стабильных изотопов протактиния не имеет. Известны 29 изотопов с массовыми числами 212–240 а.е.м. Наиболее «долгоживущий» радионуклид — ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,28 \cdot 10^4$ лет), входит в радиоактивный ряд ^{235}U .

В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (специальное название последнего уран-зет, символ UZ), а также ^{234m}Pa (уран-икс-2, UX_2). Содержание протактиния в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-10}\%$ по массе, в урановых рудах, из которых он добывается, — $3 \cdot 10^{-7}$ частей на 1 часть U . Таким образом, в 1 т урана содержится около 0,3 г протактиния-231. О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало. В морской воде концентрация ^{234}Pa составляет около $1 \cdot 10^{-19}$ г/л, в грунтах его значительно больше. Искусственный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными. Его коэффициент накопления (т.е. отношение концентрации протактиния в организме к концентрации во внешней среде) составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* 1 000 000, у донной *Ulva rigida* — 2000, у крабов и мидий (жабры) — 3000.

Уран (элемент Z 92, U) был открыт в 1789 г. немецким химиком М. Г. Клапротом и назван им в честь планеты Уран, открытой В. Гершелем в 1781 г. В металлическом состоянии уран получен в 1841 г. французским химиком Э. Пелиго при восстановлении тетрахлорида UCl_4 металлическим калием. Длительное время уран представлял интерес только для узкого круга химиков. С открытием явления радиоактивности урана в 1896 г. французским физиком А. Беккерелем началась промышленная переработка урановых руд. С 1942 г. после открытия в 1939 г. явления деления ядер, уран стал основным ядерным топливом.

Природный уран состоит из смеси трех изотопов: ^{238}U — 99,2739% ($T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U — 0,7024% ($T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ лет) и ^{234}U — 0,0057% ($T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ лет). Последний нуклид является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U . Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и ^{235}U , в равновесии их удельные активности равны. Удельная активность радионуклида ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U . Известны 11 искусственных радиоактивных изотопов урана с массовыми числами от 227 до 240 а.е.м. Наиболее долгоживущий из них — ^{233}U ($T_{1/2} = 1,62 \cdot 10^5$ лет) получается при облучении тория нейтронами. Изотопы урана ^{238}U и ^{235}U являются родоначальниками двух радиоактивных рядов.

Уран — характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры. Среднее содержание урана в земной коре составляет (кларк) $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в кислых изверженных породах — $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, в глинах и сланцах — $3,2 \cdot 10^{-4}\%$, в основных породах — $5 \cdot 10^{-5}\%$, в ультраосновных породах мантии — $3 \cdot 10^{-7}\%$. Уран энергично мигрирует в холодных и горячих, нейтральных и щелочных водах в форме простых и комплексных ионов, особенно в форме карбонатных комплексов. Важную роль в геохимии урана играют окислительно-восстановительные реакции, поскольку соединения урана, как правило, хорошо растворимы в природных водах с окислительной средой и плохо растворимы в водах с восстановительной средой (например, сероводородных). Известно около 100 минералов урана; промышленное значение имеют 12 из них. Уран встречается в поверхностном слое Земли в виде четырех видов отложений. Это жилы уранинита, или урановой смолки (диоксид урана UO_2), очень богатые ураном, но редко встре-

чающиеся. Такие жилы имеются в Заире, Канаде (Большое Медвежье озеро), Чехии и Франции. Вторым источником урана являются конгломераты урановой и ториевой руды уранинит (U, Th) O_2 совместно с рудами других важных минералов. Большие месторождения этих руд находятся в Канаде, ЮАР, России и Австралии. Третьим источником урана являются осадочные породы и песчаники, богатые минералом карнотитом (уранил-ванадат калия), который содержит, кроме урана, значительное количество ванадия и других элементов. Такие руды встречаются в западных штатах США. Железоурановые сланцы и фосфатные руды составляют четвертый источник отложений. Богатые отложения обнаружены в глинистых сланцах Швеции. Некоторые фосфатные руды Марокко и США содержат значительные количества урана, а фосфатные залежи в Анголе и Центральноафриканской Республике еще более богаты ураном. Большинство лигнитов и некоторые угли обычно содержат примеси урана. Богатые ураном отложения лигнитов обнаружены в Северной и Южной Дакоте (США) и битумных углях Испании и Чехии.

Нептуний (элемент Z 93, Np) искусственно полученный радиоактивный химический элемент. Открыт в 1940 г. американскими учеными Э. М. Макмилланом и Ф. Х. Эйблсоном, которые установили, что радионуклид урана ^{239}U , образующийся при облучении ^{238}U нейтронами, быстро распадается, испуская β -частицу, и превращается в элемент с атомным номером 93, названный в честь планеты Нептун.

Стабильных изотопов не имеет. Известно 20 изотопов с массовыми числами 225–244 а.е.м. Наиболее долгоживущий нуклид — ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ лет, испускает α -частицы), являющийся родоначальником четвертого радиоактивного ряда нептуния — радона. Торий, уран-235 и уран-238 являются родоначальниками других трех природных радиоактивных рядов (семейств).

Нептуний в природе встречается в ничтожных количествах в урановых рудах. Он образуется из ядер урана под действием нейтронов космического излучения и нейтронов спонтанного деления ^{238}U . Весомые количества радионуклида ^{237}Np образуются в качестве побочного продукта при производстве плутония в ядерных реакторах за счет ядерных реакций урана с нейтронами.

Плутоний (элемент Z 94, Pu) (лат. *Plutonium*) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент.

Открыт в 1940—1941 гг. американскими учеными Г. Сиборгом, Э. Макмилланом, Дж. Кеннеди и А. Валем, которые получили изотоп ^{238}Pu в результате облучения урана ядрами тяжелого водорода — дейтонами. Назван в честь планеты Плутон.

Известны изотопы плутония с массовыми числами от 232 до 246 а.е.м. Следы изотопов ^{247}Pu и ^{255}Pu обнаружены в пыли, собранной после взрывов термоядерных бомб. Самым долгоживущим радионуклидом плутония является α -радиоактивный ^{244}Pu ($T_{1/2}$ = около $7,5 \cdot 10^7$ лет). Величины $T_{1/2}$ всех изотопов плутония много меньше возраста Земли, и поэтому весь первичный плутоний (возможно, существовавший на нашей планете при ее формировании) полностью распался. Однако ничтожные количества ^{239}Pu постоянно образуются при β -распаде ^{239}Np , который, в свою очередь, возникает при ядерной реакции урана с нейтронами (например, нейтронами космического излучения). Поэтому следы плутония обнаружены в урановых рудах.

Америций (элемент Z 95, Am) — четвертый синтезированный трансурановый элемент. Стабильных изотопов не имеет. Получен искусственно в 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Г. Сиборгом с сотрудниками в результате облучения плутония ^{239}Pu нейтронами. Элемент назван в честь Америки.

Известны изотопы америция с массовыми числами 237—246 а.е.м., ядерные изомеры $^{242\text{m}}\text{Am}$, $^{244\text{m}}\text{Am}$ и так называемые делящиеся ядерные изомеры $^{238\text{mf}}\text{Am}$, $^{240\text{mf}}\text{Am}$, $^{242\text{mf}}\text{Am}$, $^{244\text{mf}}\text{Am}$, быстрый радиоактивный распад которых (периоды полураспада $T_{1/2}$ лежат в пределах 60 мкс — 14 мс) протекает путем спонтанного деления, обнаруженного в 1962 г. группой российских физиков в г. Дубна на примере $^{242\text{mf}}\text{Am}$. Наиболее долгоживущий радионуклид ^{243}Am испускает α -частицы ($T_{1/2}$ = 7950 лет). ^{243}Am в миллиграммовых количествах получен с большими трудностями после 1960 г. Другой радионуклид америция ^{241}Am (подвергается α -распаду, $T_{1/2}$ = 458 лет) как побочный продукт образуется в атомных реакторах из ^{239}Pu и может быть выделен из отработанного ядерного горючего в количествах, доступных для взвешивания.

Кюрий (элемент Z 96, Cm) назван в честь Пьера и Марии Кюри, радиоактивный химический элемент, стабильных изотопов не имеет. Впервые получен в 1944 г. искус-

ственно американским учеными Г. Сиборгом, Р. Джеймсом и А. Гиорсо по ядерной реакции $^{239}_{94}\text{Pu}(\alpha, n) \rightarrow ^{242}_{96}\text{Cm}$.

Известны изотопы Кюрия с массовыми числами 232—252 а.е.м., из которых самый долгоживущий нуклид ^{247}Cm ($T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^7$ лет), обнаружен в земной коре в некоторых радиоактивных минералах. Он является родоначальником семейства ^{235}U . В атомных реакторах некоторые изотопы кюрия Cm (^{244}Cm , $T_{1/2} = 17,59$ лет и др.) можно накопить в килограммовых количествах за счет длительного облучения нейтронами плутония или урана.

Берклий (элемент Z 97, Bk) получен искусственно в 1949 г. группой Г. Сиборга в Калифорнийском университете в Беркли в результате облучения α -частицами на циклотроне оксида америция $^{241}\text{Am}_2\text{O}_3$. Назван в честь указанного университета.

Известны изотопы берклия с массовыми числами 235—254 а.е.м. и ядерный изомер $^{248\text{m}}\text{Bk}$. Наиболее долгоживущие изотопы берклия: ^{247}Bk ($T_{1/2} = 1380 \pm 250$ лет), испускает α -частицы, ^{249}Bk ($T_{1/2} = 314$ дней), испускает β -частицы (> 99%) и α -частицы ($2,2 \cdot 10^{-3}\%$). Радионуклид ^{249}Bk образуется с небольшим выходом при длительном (несколько лет) облучении нейтронами в атомном реакторе плутония или урана. Из облученного плутония американские ученые Б. Каннингем и С. Томпсон в 1958 г. впервые выделили берклий в количестве, доступном для взвешивания (около 0,4 мкг).

Калифорний (элемент Z 98, Cf) — радиоактивный элемент, стабильных изотопов не имеет. Впервые получен искусственно в 1950 г. американскими учеными С. Томпсоном, А. Гиорсо, К. Стритом и Г. Сиборгом по ядерной реакции $^{242}\text{Cm}(\alpha, n) \rightarrow ^{245}\text{Cf}$. Назван по месту открытия (штат Калифорния, США).

Известны изотопы Калифорния с массовыми числами 238—256 а.е.м. Из них следующие относительно устойчивы и могут быть получены в макроколичествах при длительном облучении урана или плутония нейтронами: ^{249}Cf ($T_{1/2} = 360$ лет), ^{250}Cf ($T_{1/2} = 13,2$ года), ^{251}Cf ($T_{1/2}$ более 800 лет) и ^{252}Cf ($T_{1/2} = 2,65$ года). Первые твердые соединения калифорния — $^{249}\text{Cf}_2\text{O}_3$ и $^{249}\text{CfOCl}$ были получены в 1958 г.

Эйнштейний (элемент Z 99, Es) — искусственно полученный радиоактивный химический элемент, названный в честь А. Эйнштейна. Выделен из продуктов термоядерного взрыва американскими физиками из Беркли в 1952 г.

Стабильных изотопов не имеет. Получены изотопы Es с массовыми числами от 243 до 256 а.е.м. Самые стабильные из изотопов: ^{252}Es имеет период полураспада 471,7 дня и ^{254}Es ($T_{1/2} = 275,7$ сут.).

Фермий (элемент Z 100, Fm) впервые получен в январе 1953 г. американцем А. Гиорсо и другими учеными Лос-Аламосской лаборатории в виде радионуклида ^{255}Fm с периодом полураспада $T_{1/2} = 20,1$ ч, который содержался в пыли после термоядерного взрыва, произведенного США в 1952 г. Обнаруженный радионуклид — продукт β -распада ^{255}U , образовавшегося в результате последовательного захвата 17 нейтронов ядрами ^{238}U . Назван по имени Э. Ферми. Стабильных изотопов не имеет. Известны изотопы фермия с массовыми числами от 243 до 259 а.е.м. В весовых количествах изотопы фермия пока не выделены, и потому все исследования проводились с его бесконечно малыми концентрациями. Наиболее устойчив нуклид ^{257}Fm ($T_{1/2} = 100,5$ сут.). Получение его в ядерных реакторах с большой плотностью нейтронного потока, однако, крайне ограничено, поскольку требует множества последовательных реакций захвата нейтронов. Также весьма недоступный нуклид ^{254}Fm ($T_{1/2} = 3,24$ ч) удалось идентифицировать в «металлическом» ноль-валентном состоянии при проведении эксперимента по определению магнитного резонанса в атомном пучке, что позволило установить электронную структуру атомов фермия в основном состоянии ($5f^{12}7s^2$). Предполагается, что такую электронную структуру имеют атомы фермия и в газообразном состоянии.

Менделевий (элемент Z 101, Md) назван в честь Д. И. Менделеева — первооткрывателя Периодической системы элементов. Первые данные о существовании нуклида менделевия ^{256}Md с $T_{1/2} = 75$ мин были получены в 1955 г. группой американских ученых под руководством Л. Филлипса.

Стабильных изотопов не имеет. В настоящее время известны 13 изотопов с массовыми числами 247–252, 254–260 а.е.м., среди которых наиболее «долгоживущие»: ^{256}Md (электронный захват и α -распад, $T_{1/2} = 75$ мин), ^{257}Md (электронный захват и α -распад, $T_{1/2} = 5$ ч), ^{258}Md (источник α -частиц, $T_{1/2} = 56$ сут.), ^{260}Md ($T_{1/2} = 32$ сут.).

Нобелий (элемент Z 102, No) впервые получен на ускорителе в г. Дубна в 1963–1967 гг. группой Г. Н. Флерова

и независимо в Беркли (США). Российские исследователи предложили назвать новый элемент J1 (жолиотий) в честь Ф. Жолио-Кюри, американцы — нобелий (No) в честь А. Нобеля. Согласно решению ИЮПАК этот элемент получил название нобелий.

До 1974 г. изотопы нобелия получены в микроколичествах с массовыми числами 250—260 и 262 а.е.м. Наиболее долгоживущий радионуклид ^{259}No ($T_{1/2}$ около 1,5 ч) синтезирован в 1970 г. в Ок-Ридже (США).

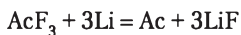
Лоуренсий (элемент Z 103, Lr) — последний из ряда актинидов. Является самым труднодоступным и наименее изученным. Элемент 103 впервые получен на ускорителе в г. Дубна в 1961—1965 гг. группой Г. Н. Флерова и независимо в Беркли (США). Российские исследователи предложили назвать новый элемент резерфордий (Rf), в честь Э. Резерфорда, американцы — лоуренсиум (Lr), в честь изобретателя циклотрона физика Э. Лоуренса. Согласно решению ИЮПАК этот элемент получил название лоуренсий.

Стабильных изотопов не имеет. Известно восемь радиоактивных изотопов с массовыми числами 251—266 а.е.м. Наиболее устойчивые изотопы: ^{264}Lr и ^{265}Lr ($T_{1/2} = 10$ ч).

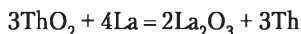
Тяжелые актиниды, начиная с менделевия, были получены искусственно в количествах от десятков до сотен атомов, что оказалось достаточным для изучения их радиоактивного излучения, но не подробного изучения химических свойств. Хотя химия этих элементов интенсивно изучается, многие результаты исследований не публикуются. В частности, о свойствах берклия Bk и следующих за ним актинидов пока почти ничего не известно.

Получение актиния и актинидов

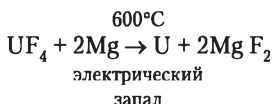
В металлическом состоянии актиниды получают в основном восстановлением их оксидов или фторидов металлами (Ca, La, Li, Mg и др.) при нагревании (металлотермически). Так, например, при металлотермическом способе получения актиний восстанавливают из фторида в паровой фазе литием:



торий — лантаном:

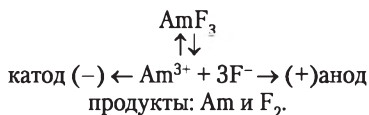


а уран — магнием:

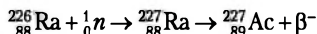


В последнем случае реакционная смесь нагревается до высокой температуры и целиком плавится. Тяжелый жидкий уран (температура плавления 1132°C) стекает на дно аппарата. Восстановление оксидов является предпочтительным способом для получения от миллиграммовых до граммовых количеств Ac, Am, Cm, Bk, Cf и Es.

Другим способом получения актинидов является электролиз расплавов их галогенидов. Например, электролиз расплава фторида америция происходит по следующей схеме:



Металлический актиний, уран, торий и плутоний могут быть получены в достаточных количествах в результате ядерных реакций. Например, одним из методов получения чистого металлического актиния считается облучение радия-226 нейтронами:



Многие современные исследования металлического состояния требуют очень чистых металлов. В зависимости от природы примесей металлические актиниды могут быть очищены отгонкой примесей в очень высоком вакууме, отгонкой самого металла с образованием пленки очень чистого металла или путем электроосаждения из расплавов солей. Очень чистые металлы могут быть получены с помощью процесса Ван Аркеля, который состоит из превращения неочищенного металла в летучий йодид за счет реакции с элементарным йодом при повышенной температуре с последующим разложением газообразного йодида на раскаленной нити. При этом образуется чрезвычайно чистый металл, который используется для таких целей, как измерение сверхпроводимости, которое требует металл высочайшей чистоты.

Ядерное горючее на основе актинидов

Процесс деления атомных ядер относится к физическим явлениям. Деление атомных ядер урана было открыто

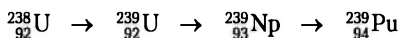
в 1938 г. К. А. Петержаком и Г. Н. Флеровым под руководством И. В. Курчатова. Они открыли спонтанное (самопроизвольное) деление ядер урана на два «осколка» со сравнительно близкими массами, разлетающимися с кинетической энергией около 160 МэВ. В атомных реакторах образуются быстрые нейтроны, замедляемые введением в реактор графитовых стержней высокой степени чистоты, в присутствии которых происходит радиоактивный распад атомных ядер изотопов ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu и ^{241}Pu на два «осколка», примерно равных по массе. Это приводит к высвобождению энергии за счет суммарного дефекта массы образующихся элементов. Экзотермический эффект этой реакции на несколько порядков выше эффекта химических реакций. Так, в расчете на 1 г ядерного горючего выделяется $7,4 \cdot 10^7$ кДж, что соответствует примерно 180 МэВ и примерно в 10^5 раз больше энергии любой химической реакции. Главным элементом ядерной энергетики и сырьем для получения плутония — другого главного энергетического элемента — является уран.

При работе ядерного реактора на нуклиде урана ^{235}U в нем происходит накопление нептуния и плутония, что сопровождается β^- -распадом. Это практически не меняет массу «осколков», поскольку при распаде нейтрон превращается в протон, а заряд ядра возрастает на единицу.

Материалы, применяемые для создания ядерных реакторов, должны быть высокой степени чистоты, не содержать примесей, способных погасить цепную реакцию, поглощающих нейтроны и замедляющих реакцию деления.

Реакторы изготавливают из бериллия и циркония (стенки и тепловыделяющие элементы — ТВЭЛ'ы). Стержни из урана или UO_2 , или UC_2 высокой степени чистоты размещают между высокочистыми графитовыми кирпичами и покрывают их защитной оболочкой из циркония, алюминия или нержавеющей стали. Не допускается присутствие в цирконии гафния, который сильно поглощает нейтроны. Для понижения концентрации нейтронов, предотвращения ядерных взрывов в реакторах имеются «стержни регулирования», выполненные из кадмия или редкоземельных элементов (самарий, гадолиний) для быстрого захвата нейтронов.

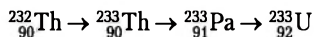
^{238}U , на долю которого в смеси природных изотопов приходится 99,28%, не способен поддерживать цепную ядерную реакцию. Его превращают в плутоний-239 по следующей схеме:



Для реакции превращения в атомных реакторах балластного урана в энергетический ${}^{239}\text{Pu}$ не требуются тепловые затраты (в этом процессе энергия производится). Процесс протекает в реакторах, работающих на тепловых нейтронах, скорость которых порядка 200 м/с, а энергия — доли эВ. Либо природную смесь изотопов урана стремятся обогатить ${}^{235}\text{U}$, способным делиться тепловыми нейтронами.

Разделение ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{238}\text{U}$ разработано методом газовой диффузии пропусканием через пористую перегородку смеси фторидов урана, через которую гексафторид более легкого элемента ${}^{235}\text{UF}_6$ проходит быстрее, что осуществляется на установках, состоящих из нескольких тысяч диффузионных ступеней (площадь в несколько десятков гектаров). Разделение происходит в центрифугах (сепараторах), где с большой скоростью к центру собираются более летучие молекулы ${}^{235}\text{UF}_6$.

В качестве сырья для атомных реакторов доступен радионуклид ${}^{233}\text{U}$. Его получают, облучая торий нейтронным потоком с дальнейшим β^- -распадом:



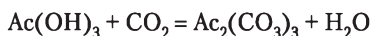
В реакторах с ураном-233 происходит расширенное воспроизводство ядерного горючего. При выгорании в ториевом реакторе урана-233 в нем же должно накопиться до 1,1 кг нового урана-233 в результате захвата нейтронов ядрами тория. Поэтому к числу стратегических материалов отнесен не только уран, но и торий. В современных тепловых атомных реакторах медленно сгорает уран-233 без дыма и без пламени.

Химические свойства актиния и актинидов

Простые вещества

Химические свойства актиния и элементов семейства актинидов в свободном состоянии более или менее детально описаны лишь для актиния, тория и урана. Имеются отрывочные данные о том, что близкими к ним химическими свойствами обладают и другие актиниды.

В присутствии даже следов влаги воздуха актиний образует гидроксид $\text{Ac}(\text{OH})_3$ и затем средний карбонат $\text{Ac}_2(\text{CO}_3)_3$, реагируя на воздухе с оксидом углерода(IV):



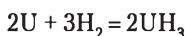
По отношению к воздуху и воде торий при обычных условиях устойчив, тогда как уран окисляется с поверхности и медленно разлагает воду. В кислотах уран растворяется гораздо легче тория. Щелочи на оба металла не действуют.

При повышенной температуре эти элементы энергично соединяются не только с галогенами, кислородом и серой, но также и с азотом и углеродом. Весьма характерно для них поглощение больших количеств водорода.

Соединения актинидов

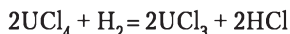
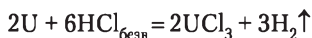
В соединениях актиниды проявляют гораздо большее разнообразие валентных состояний, чем лантаниды. Известные для них валентности сопоставлены в табл. 14.3. Как видно из данной таблицы, первоначально (от Th до U) имеется возрастание наиболее характерной валентности, а затем (от урана U до кюрия Cm) — ее снижение.

Степень окисления +3 наиболее характерна для актиния и тяжелых актинидов. Катионы Th^{3+} , Pa^{3+} , U^{3+} , Np^{3+} , Pu^{3+} , Am^{3+} , Cm^{3+} являются сильными восстановителями. Свойства актиния подобны во многом лантану. С лантанидами имеют сходство в химическом отношении только самые тяжелые актиниды (после менделевия). Так, Lr подобен Lu. Актиниды(III) так же, как лантаниды(III) в растворах проявляют очень высокое КЧ (до 12) с преобладанием образующихся связей ионного характера. Сходство актиния(III) и актинидов (III) с соединениями лантанидов(III) состоит в растворимости солей, в сходных значениях температуры плавления, в тождественных составах гидратных солей (кристаллогидратах — декагидратах). Например, $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделяют из водных растворов аналогично оксалатам редкоземельных элементов. Актиниды можно рассматривать как члены соответственно групп титана (Ti, Zr, Hf) и ванадия (V, Nb, Ta). Уран легко разлагает воду; свободный атомарный водород вступает в реакцию, образуя **гидрид урана** H_3U :

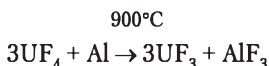


При 350°C протекает распад гидрида: $2\text{UH}_3 = 2\text{U} + 3\text{H}_2$ с образованием пирофорного урана.

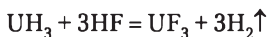
Производные трехзарядных актинидов получают из металлов или из их соединений в других степенях окисления:



Известны все **тригалогениды урана** UHal_3 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Они не летучи и имеют полимерное строение. Безводный трифторид урана получают из тетрафторида:



либо из гидрида урана:



Галогениды урана используют в технологии производства ядерного горючего.

Беркелий по характерным для него валентным состояниям похож на церий. Так, хлором в солянокислой среде Bk(III) не окисляется до Bk(IV) , но окисление это может быть осуществлено с помощью NaBrO_3 в азотнокислой среде. Для калифорния (и следующих за ним актинидов) пока установлено наличие только трехвалентного состояния.

Трехвалентное состояние наиболее характерно для кюрия, америция и отчасти плутония. Производные Pu(III) устойчивы сами по себе, но в растворах медленно окисляются кислородом воздуха. При дальнейшем переходе к Np(III) и U(III) восстановительная активность возрастает настолько, что растворимые соединения трехвалентного урана разлагают воду с вытеснением водорода (т.е. подобно активным металлам, окисляются ионами H^+).

Малорастворимые гидроксиды Э(ОН)_3 имеют основной характер и с сильными кислотами образуют соли, подвергающиеся лишь незначительному гидролизу. По растворимости эти соли похожи на соответствующие соединения лантанидов.

Действием амальгамы натрия (т.е. сплава натрия со ртутью) на растворы соединений америция последний может быть восстановлен до двухвалентного состояния. Ни для какого другого актинида такое восстановление осуществить не удастся. Растворы Am(II) обладают очень сильными вос-

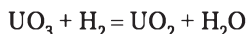
становительными свойствами и быстро окисляются кислородом воздуха. Однако путем осаждения труднорастворимого AmSO_4 окисление может быть сильно замедлено.

Степень окисления +4 характерна для актинидов от Th до Cm. Соединения в этой степени окисления проявляют восстановительные свойства до +6 (процесс окисления).

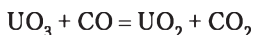
Валентность 4 типична для тория. Для нептуния и плутония эта валентность является одной из наиболее характерных. Соединения U(IV), которые могут быть получены действием Zn в кислой среде на соли уранила, также обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами. Производные тория в подавляющем большинстве бесцветны, а соединения других четырехвалентных актинидов характеризуются наличием той или иной окраски (чаще всего — зеленой).

Оксиды EO_2 представляют собой твердые вещества, практически нерастворимые в воде. Последнее относится и к гидроксидам $\text{E}(\text{OH})_4$, которые имеют основной характер. Их соли с различными кислотами подвергаются в растворах довольно значительному гидролизу.

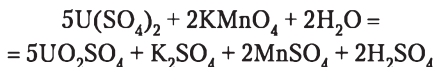
Диоксид урана UO_2 в виде минерала ураниита встречается в природе и имеет температуру плавления 2850°C , температуру кипения 3450°C . При нагревании часть атомов, по-видимому, смещается в полости структуры кристаллов минерала и состав его соответствует $\text{UO}_{2.25}$. Чистый оксид урана(IV) получают восстановлением **триоксида урана** водородом при 500°C :



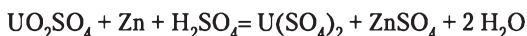
либо действием оксида углерода(II):



Уран(IV), проявляя восстановительные свойства, окисляется водным раствором перманганата калия до **урана(VI)** в соли уранила:

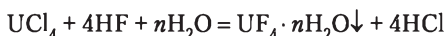


Восстановление уранила цинком в кислой среде либо действием SO_2 или гидразином $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ приводит к сульфату урана(IV) $\text{U}(\text{SO}_4)_2$:

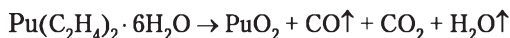


В кислой среде (рН 2,5–3,5) гидроксид урана $U(OH)_4$ проявляет основные свойства, реагируя с кислотами и образуя соли урана(IV), которые гидролизуются.

Известны все **тетрагалогениды** $UHal_4$ ($Hal = F, Cl, Br, I$), из которых UF_4 плохо растворим в воде и, осаждаясь в кислой среде в присутствии воды, образует гидратированную структуру:

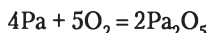


Степень окисления +4 характерна для плутония. Из диоксида PuO_2 получают плутоний. Исходным в синтезе PuO_2 служит кристаллогидрат оксалата $Pu(IV)$, который, в свою очередь, получают при переработке ядерного топлива, осаждая $Pu(IV)$ щавелевой кислотой:



Степень окисления +5 наиболее типична для протактиния и нептуния, иногда проявляется у урана, плутония и америция. Актиниды в степени окисления +5 имеют сходство по химическим свойствам с элементами подгруппы ванадия.

Белый тугоплавкий оксид протактиния(V) Pa_2O_5 образуется при нагревании Pa в кислороде:



Отвечающий ему формульно гидрат $HPaO_3 [PaO_2(OH)]$ или гидроксид $[Pa(OH)_5]$ нерастворим в воде и характеризуется очень слабо выраженными основными свойствами. Из производных Pa известны лишь немногие, в частности $PaCl_5$. Соединения протактиния, как правило, бесцветны.

Из производных других пятивалентных актинидов в индивидуальном состоянии получены только немногие соединения урана: U_2O_5 , UF_5 и UCl_5 , а также **полуосновные хлориды**: UO_2Cl , NoO_2Cl , PuO_2Cl и **фториды** комплексной структуры $K[ЭF_6]$ с $KЧ = 6$. Возможность существования в кислых средах ионов $ЭO_2^+$ установлена для U , Np и Pu , причем наиболее устойчив NpO_2^+ . Окислительные свойства в пятивалентном состоянии характерны лишь для плутония.

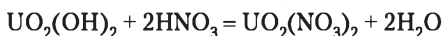
Восстановительная способность соединений в степени окисления +5 характерна в ряду от Th до Cm и максимальна у тория. Из соединений урана достаточно изучен UF_5 (пентафторид урана), который получают по реакции



Эта реакция обратима при снижении температуры.

Степень окисления +6 характерна в соединениях U, Np, Pu, Am, Cm. Известны также соединения в степени окисления +7 у Np(VII), Pu(VII). Наиболее устойчив в степени окисления +6 уран. Остальные представители этого ряда устойчивы в степени окисления +6 только в присутствии сильных окислителей в щелочной среде.

Оранжевого цвета высший оксид урана (UO_3) при кипячении с водой переходит в почти нерастворимый желтый гидроксид $UO_2(OH)_2$ или H_2UO_4 , имеющий *амфотерный характер* с преобладанием основных свойств над кислотными. Под действием щелочей в раствор он не переходит, так как все соли H_2UO_4 (уранаты) труднорастворимы. Напротив, кислоты растворяют $UO_2(OH)_2$ с образованием зеленовато-желтых солей иона UO_2^{2+} (уранила):



Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ и аналогичные соли других актинидов неустойчивы и легко восстанавливаются электролитически вплоть до металлов. Уранилнитрат(VI) используют для отделения урана от тория(VI), переводя уран(VI) в растворимый в воде карбонатный комплекс:



Торий(IV) при этих условиях выпадает в нерастворимый осадок $Th(OH)_4$.

Окислительные свойства для производных шестивалентного урана нехарактерны. Соединения U ядовиты.

Высшие оксиды ($ЭO_3$) для Np и Pu не получены. Отвечающие им коричневого цвета гидроксиды $ЭO_2(OH)_2$ или $H_2ЭO_4$ имеют *амфотерный характер*. От них производятся, с одной стороны, нептулаты и плутонаты, с другой — соли нептунилы (NpO_2^{2+}) и плутонила (PuO_2^{2+}).

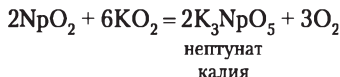
По ряду U — Np — Pu характерность шестивалентного состояния уменьшается. Высшими оксидами, которые удастся получить, являются: для урана — UO_3 , для нептуния — Np_3O_8 (т.е. $NpO_2 \cdot 2NpO_3$), а для плутония — PuO_2 . Образование производных Np(VI) и Pu(VI) в растворах возможно лишь под действием наиболее сильных окислителей, причем нептуний окисляется легче плутония. Производные Np(VI) и Pu(VI) являются в кислой среде настолько сильными

окислителями, что окисляют хлороводородную (соляную) кислоту (Np(VI) — медленно, Pu(VI) — довольно быстро).

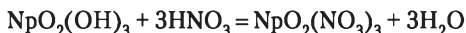
Важнейший минерал урана U_3O_8 содержит наряду с U(IV) также U(VI).

Для U, Np и Pu получены твердые, но легколетучие фториды $ЭF_6$, из которых PuF_6 очень неустойчив. **Гексафторид урана UF_6** получают, предварительно удаляя влагу, поскольку UF_6 бурно реагирует с водой. При температуре $56,4^\circ C$ UF_6 возгоняется и легко удерживается в газовой фазе. Методом газовой диффузии изотопов фторида урана(VI) получают отдельно изотопы ^{235}U и ^{238}U (разработка и внедрение А. Ф. Капустинского). Аналогичный хлорид (UCl_6) известен только для урана.

Более высокая степень окисления +7 проявляется в соединениях Np(VII) и Pu(VII), в основном в структуре солей, например K_3NpO_5 , обладающих свойствами сильных окислителей. Такие соли получают в растворах и в твердофазных системах:



Соединения плутония(VII) и нептуния(VII) впервые были получены в России (Институт физической химии АН СССР) окислением шестизарядных элементов озоном в щелочной среде. Был получен также оксогидрохлорид нептуния $NpO_2(OH)_3$ черно-бурого цвета, обладающий амфотерными свойствами:



Известны оксонептуваты(VII) и оксоплутонаты(VII), существующие в качестве кристаллогидратов: $Ba_3(NpO_5)_2 \cdot nH_2O$ и $Ba_3(PuO_5)_2 \cdot nH_2O$. Имеются предположения о наличии у актинидов более высоких степеней окисления.

Практическое применение

Из всех актинидов к настоящему времени практическое применение находят, главным образом, Th, U и Pu. Изотопы ^{233}U , ^{235}U и ^{239}Pu служат в качестве ядерного горючего в атомных реакторах и играют роль взрывчатого вещества

в атомных бомбах. Таким образом, основным применением актинидов является производство ядерной энергии. Однако неожиданно обнаружились иные возможности практического применения актинидов. Некоторые изотопы актинидов (^{238}Pu , ^{242}Cm и др.), испускающие α -частицы высокой энергии, могут служить для создания источников тока со сроком службы до 10 лет и более, необходимых, например, для питания навигационной радиоаппаратуры спутников. В таких источниках тока тепловая энергия, выделяющаяся при радиоактивном распаде, при помощи специальных устройств преобразуется в электрический ток. Короткоживущие изотопы актинидов используются в ионизационных детекторах дыма, при лечении рака, нейтронной радиографии, разведке минералов и нефтеразработке, как нейтронные источники в пускателях ядерных реакторов и во множестве аналитических методов, наиболее важными из которых являются нейтронно-активационный анализ и десорбционная масс-спектрометрия тяжелых ионов.

Радионуклид америций-241 нашел применение в диагностике нарушений щитовидной железы. Миниатюрные электрические генераторы, использующие ^{238}Pu , разработаны для применения в кардиостимуляторах. Сам кардиостимулятор — это устройство, соединенное в грудной клетке с сердечной мышцей, периодически испускающее запрограммированный электрический импульс, который обеспечивает ритмичность сердцебиения. Кардиостимуляторы на химических батареях имеют ограниченный срок службы и должны периодически заменяться хирургическим способом. Ядерный источник тока увеличивает время между перезарядками по крайней мере в 5 раз. Обычный ядерно-энергетический кардиостимулятор содержит около 160 мг нуклида ^{238}Pu , заключенного в корпус из сплава тантала, иридия и платины. В мире широко используются несколько тысяч таких приборов.

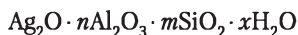
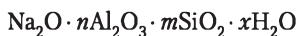
Калифорний-252 давно привлек внимание как возможный терапевтический реагент для лечения рака. Общее впечатление, складывающееся из первых публикаций на эту тему, таково, что нейтронная терапия хуже рентгеновской. Однако многие последние работы показывают, что нейтронное облучение в некоторых случаях более эффективно, чем рентгеновское или гамма облучение. За 1976—1982 гг. были подвергнуты нейтронному облучению калифорнием-252 несколько сотен людей, больных раком.

Нейтронное облучение оказывается особенно полезным при лечении опухолей, в которых нарушено снабжение тканей кислородом и которые поэтому относительно не восприимчивы к рентгеновским и гамма-лучам. В настоящее время использование нейтронов для лечения рака находится еще в стадии эксперимента, однако не исключена возможность, что при дальнейших клинических исследованиях нейтроноизлучающие изотопы калифорния смогут найти хорошее применение в терапии

Физиологическое воздействие

Все актиниды радиоактивны, поэтому они значительно опаснее лантанидов в биологическом отношении. Попадая в организм человека, плутоний, например, концентрируется в костных тканях и вызывает нарушения костного мозга и кроветворных органов. Все работы с актинидами выполняются в специальных лабораториях, обеспеченных соответствующим оборудованием.

Бомбы, начиненные ураном-235 или плутонием-239 и хранящиеся в арсеналах, не должны угрожать человеческой жизни на Земле. Здесь естественно встает вопрос об ответственности ученых. При взрыве атомной бомбы образуются радиоактивные «осколки» меньшей атомной массы, чем расщепляющийся материал, называемые радионуклидами. Одним из наиболее опасных «осколков» ядерных взрывов и возможных аварий является радионуклид ^{127}I с периодом полураспада 8 суток. Как известно, йод летуч, поэтому этот тяжелый радионуклид долго содержится в окружающем воздухе. Наиболее эффективным для его удаления признано распыление адсорбентов с включением в их структуру серебра, например, в состав цеолитов, содержащих вместо обычных ионов натрия замещающие их ионы серебра:



Кристаллические цеолиты могут поглощать (адсорбировать) до 25—27% по массе веществ от своего веса, имеют развитую внутреннюю поверхность, хотя формально по составу почти аналогичны глине. Таким образом, при распылении модифицированного таким образом цеолита радионуклид ^{127}I может быть адсорбирован

и связан в твердый AgI (работы биохимика и генетика Н. В. Тимофеева-Рясовского). Период полураспада другого опаснейшего радионуклида стронция-90 (β^- -излучатель) составляет 27,7 года. Он поражает костную ткань и костный мозг, нарушает структуру клеток и обмен веществ в тканях живых организмов. Излучение электронов влияет на молекулы ДНК и наследственность. Стронций-90 попадает в организм при вдыхании радиоактивной пыли, образующейся при взрыве и разносимой ветром на большие расстояния. Источниками радиоактивного заражения могут явиться питьевая вода, растительная и молочная пища. При взрыве стронций выделяется в виде оксида SrO , растворимость которого в жидкостях организма, однако, ограничена. Испытания атомного и водородного оружия в трех средах в настоящее время запрещены.

Физиологическое воздействие актинидов прежде всего вызывает их радиоактивность. α -Распад плутония-239 (долгоживущего изотопа) не ослабевает во времени и вызывает нарушения работы костного мозга. Все работы с радиоактивными элементами выполняют с максимальными предосторожностями, с соблюдением всех обязательных правил работы при тщательном дозиметрическом контроле (счетчик Гейгера — Мюллера). Для извлечения радионуклидов используют процесс комплексообразования до водорастворимых комплексных соединений, устойчивых с определенными лигандами.

Глава 15

ГРУППА 4

В четвертую группу входят *d*-элементы, являющиеся металлами: титан $_{22}\text{Ti}$, цирконий $_{40}\text{Zr}$, гафний $_{72}\text{Hf}$, поддающиеся ковке, вальцовке, прокатке почти так же легко, как медь; и сравнительно недавно открытый новый радиоактивный элемент — резерфордий $_{104}\text{Rf}$.

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

Открытие диоксида TiO_2 сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот. У. Грегор, исследуя состав магнитного железистого песка (Крид, Корнуолл, Англия, 1789 г.), выделил новую «землю» (по-старому, окись) неизвестного металла, которую назвал менакеновой. В 1795 г. немецкий химик М. Г. Клапрот открыл в минерале рутиле новый элемент и назвал его **титаном** в честь царицы фей Титании за необычайную «легкость» — малую плотность (с Титанами, сыновьями древнегреческой богини Геи, название никак не связано). Спустя два года М. Г. Клапрот установил, что рутил и менакеновая земля — оксиды одного и того же элемента, за которым осталось название «титан», предложенное М. Г. Клапротом. Через десять лет открытие титана состоялось в третий раз. Французский ученый Л. Воклен обнаружил титан в минерале анатазе и доказал, что рутил и анатаз — идентичные оксиды титана. Первый образец металлического титана получил в 1825 г. Й. Я. Берцелиус. Из-за высокой химической активности титана и сложности его выделения и очистки чистый образец Ti получили только в 1925 г. голландские химики А. ван Аркель и И. де Бур посредством термического разложения паров тетраиодида титана TiI_4 .

В 1789 г. немецкий химик М. Г. Клапрот в результате анализа другого минерала — циркона выделил другой

оксид металла этой же группы химических элементов — оксид циркония(II). Происхождение слов циркон и цирконий неясно. Возможно, они происходят от арабского *zarkûn* (киноварь) или от персидского *zargun* (золотистый цвет). Ювелирные украшения, привозимые в Средние века из места Матаре (о. Цейлон), были выполнены из драгоценного минерала — монокристаллов циркона самой различной окраски: от бесцветного до кроваво-красного. Наиболее драгоценным у ювелиров был красный циркон.

Порошкообразный цирконий как химический элемент впервые был получен в 1824 г. Й. Я. Берцелиусом, а пластичный в 1925 г. нидерландскими учеными А. ван Аркелом и И. де Буром в результате термической диссоциации йодидов циркония.

Существование гафния было предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 г. В 1921 г. Н. Бор показал, что элемент Z 72 должен иметь строение атома, подобное цирконию, и что, следовательно, его надо искать не среди редкоземельных элементов, как думали раньше, а среди минералов циркония. Венгерский химик Д. Хевеши и голландский физик Д. Костер систематически исследовали минералы циркония методом рентгеноспектрального анализа и в 1922 г. обнаружили новый химический элемент Z 72, назвав его **гафний** по месту открытия — городу Копенгагену (лат. *Hafnia*).

Элемент Z 104 впервые был синтезирован в 1964 г. учеными Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне под руководством Г. Н. Флерова, которые предложили ему название курчатовий (*Kurchatovium*, Ku) в честь И. В. Курчатова. В 1969 г. этот же элемент, но по иной методике был получен группой ученых в университете Беркли (Калифорния), которые утверждали, что не смогли повторить эксперименты российских ученых. Название для нового элемента **резерфордий** было дано в честь выдающегося английского физика Э. Резерфорда и принято ИЮПАК в 1997 г.

Элементы группы 4, основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 15.1, представляют собой серебристо-белые тугоплавкие металлы с общей электронной формулой валентных подуровней атомов $(n-1)d^2ns^2$.

Характерная и высшая степень окисления элементов группы 4 равна +4. Титан имеет также степень окисления +3. Для циркония и гафния степени окисления +2 и +3

Таблица 15.1

Важнейшие физико-химические характеристики металлов группы 4

Элемент	$_{22}\text{Ti}$	$_{44}\text{Zr}$	$_{72}\text{Hf}$	$_{104}\text{Rf}$
Радиус атома и иона, нм Э^0 Э^{4+}	0,145 0,06	0,160 0,072	0,159 0,071	0,16 0,078
Потенциалы ионизации, эВ I_1 I_2 I_3 I_4	6,81 13,58 27,49 43,27	6,84 13,13 22,59 34,34	6,78 14,9 23,3 33,3	—
Электроотрицательность по Полингу	1,32	1,22	1,23	—
Степени окисления*	0; +4; +3; (+2)	0; +4; (+3); (+2)	0; +4; (+3); (+2)	+4
Плотность, г/см ³	4,50	6,45	13,1	—
Температура плавления, °C	1800	1857	2227	По оценке 2100
Температура кипения, °C	3330	4330	4620	По оценке 5500
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{ЭO}_2^{2+}/\text{Э}}$, В	−0,88	−1,57	−0,70	—

* В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

менее характерны. С ростом радиусов атомов и катионов металлов уменьшается их поляризующее воздействие и поэтому валентные электроны у циркония и гафния удерживаются слабее. По группе сверху вниз металлические свойства усиливаются.

В табл. 15.1 в нижней строке приведены значения стандартных электродных потенциалов $E^0_{\text{ЭO}_2^{2+}/\text{Э}}$ для титана, циркония и гафния, так как эти величины отражают окислительно-восстановительную способность элементов. По значениям $E^0_{\text{ЭO}_2^{2+}/\text{Э}}$ можно видеть, как почти в два раза возрастает восстановительная способность гафния по сравнению с титаном. Исходя из приведенных данных, можно

сделать вывод, что все указанные элементы должны выделять водород при взаимодействии с разбавленными кислотами, кроме азотной, а из водных растворов их нельзя выделить на катоде методом электролиза, так как в этом случае на катоде проходит процесс восстановления воды с выделением H_2 и осаждение $Э(OH)_4$.

Нахождение в природе

Титан — один из распространенных элементов, среднее содержание его в земной коре (кларк) составляет 0,57% по массе (он среди конструкционных металлов по распространенности занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию), в морской воде его содержание $10^{-7}\%$. В свободном виде титан в природе не встречается. Известно более ста его минералов. Важнейшие из них: рутил TiO_2 , ильменит $FeTiO_3$, титаномagnetит $FeTiO_3 + Fe_3O_4$, перовскит $CaTiO_3$ и титанит (сфен) $CaTiOSiO_4$. Различают коренные руды титана — ильменит-титано-магнетитовые и россыпные — рутил-ильменит-циркониевые. До 90% добываемого титана используется для производства диоксида титана TiO_2 . Мировое производство диоксида титана составляет около 4,5 млн т в год. Подтвержденные запасы диоксида титана (без учета российских) составляют около 800 млн т. По оценке Геологической службы США, в пересчете на диоксид титана (без учета российских) запасы ильменитовых руд составляют 603–673 млн т, а рутиловых — 49,7–52,7 млн т. Таким образом, при нынешних темпах добычи мировых разведанных запасов титана (без учета России) хватит более чем на 150 лет.

Россия обладает вторыми в мире после Китая запасами титана. Несмотря на это, в настоящее время добыча титана в России не ведется. Минерально-сырьевую базу титана в России составляют 20 месторождений (из них 11 коренных и 9 россыпных), достаточно равномерно рассредоточенных по территории страны. Самое крупное из разведанных месторождений находится в 25 км от г. Ухты (Республика Коми). Запасы месторождения оцениваются в 2 млрд т.

Среднее содержание **циркония** в земной коре (кларк) $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе; в гранитах, песчаниках и глинах несколько больше ($2 \cdot 10^{-2}\%$), чем в основных породах ($1,3 \cdot 10^{-2}\%$). Максимальные концентрации циркония — в щелочных породах ($5 \cdot 10^{-2}\%$). В морской воде содержится 0,00005 мг/л циркония. В свободном виде цирконий

не встречается. Известно 27 минералов циркония. Промышленное значение имеют бадделейт ZrO_2 , циркон ZrSiO_4 и эвдиалит $(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrOH}(\text{Si}_3\text{O}_9)_2(\text{OH}, \text{Cl})_2$. Основные типы месторождений циркония: щелочные породы с малаконом и цитролитом; магнетит-форстерит-апатитовые породы и карбонатиты с бадделейтом; прибрежно-морские и элювиально-делювиальные россыпи. Цирконием богаты отмели и наносные отложения в Австралии, США, Индии и Бразилии, промышленные его запасы оцениваются более 250 тыс. т.

Гафний не имеет собственных минералов и в природе обычно сопутствует цирконю. В земной коре содержится $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ по массе гафния. В большинстве циркониевых минералов его содержание составляет от 1–2% до 6–7%, во вторичных минералах — иногда до 35%. Наиболее ценным промышленным типом месторождений гафния являются морские и аллювиальные россыпи (Австралия) минерала циркона, в котором содержатся не только цирконий, но и гафний. В мире в год в среднем добывается около 70 т гафния. Объемы его добычи пропорциональны объемам добычи циркония. Интересна особенность скандиевого минерала тортвейтита: в нем содержится гафния в процентном отношении гораздо больше, чем циркония, и это обстоятельство очень важно при переработке тортвейтита и концентрировании гафния из него. Мировые ресурсы гафния в пересчете на диоксид гафния несколько превышают 1 млн т. Структура распределения этих ресурсов выглядит приблизительно следующим образом: Австралия — более 630 тыс. т, ЮАР — почти 287 тыс. т, США — чуть более 105 тыс. т, Индия — около 70 тыс. т, Бразилия — 9,88 тыс. т. Подавляющая часть сырьевой базы гафния в зарубежных странах представлена цирконом прибрежных морских россыпей. Запасы гафния в России и СНГ, по оценкам независимых специалистов, весьма велики. В этом отношении при развитии гафниевой промышленности Россия способна стать безусловным лидером на мировом рынке гафния. Стоит также в этой связи упомянуть весьма значительные ресурсы гафния на Украине. Основные гафнийсодержащие минералы в России и СНГ представлены лопаритом, цирконом, бадделейтом, редкометалльными щелочными гранитами.

Резерфордий — искусственно полученный, не встречающийся в природе, радиоактивный химический элемент

группы 4 Периодической системы элементов. Он явился первым трансактинидом. Электронная конфигурация атомов резерфордия в газовой фазе $5f^{14}6d^{27}s^2$ аналогична конфигурации первого транслантанида гафния $4f^{14}5d^26s^2$. Это подтверждается аналогией химических свойств Rf и Hf. Так, безводный хлорид резерфордия(IV) по летучести близок к тетрахлориду гафния ($T_{\text{возг}} = 313^\circ\text{C}$) и намного более летуч, чем хлориды актинидов. Воспользовавшись этим свойством, чехословацкий ученый И. Звара и другие осуществили в г. Дубне в 1966 г. химическое отделение атомов Rf от сопутствующих радиоактивных актинидов. Таким образом, было подтверждено, что резерфордий принадлежит к группе 4 Периодической системы элементов. Позже американские исследователи пришли к такому же выводу на основании сравнения химического поведения Rf, Hf и актинидов в водных растворах. Все исследования выполнялись с несколькими десятками атомов Rf, так как выход реакции ядерного синтеза был очень мал; работы осложнялись чрезвычайно коротким временем жизни радионуклидов Rf, т.е. периодом полураспада.

Простые вещества. Получение

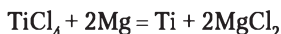
Природный **титан** (элемент Z 22, Ti) состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{46}Ti (7,95%), ^{47}Ti (7,75%), ^{48}Ti (73,45%), ^{49}Ti (5,51%), ^{50}Ti (5,34%). Известны искусственные радиоактивные изотопы ^{45}Ti ($T_{1/2} = 3,09$ ч), ^{51}Ti ($T_{1/2} = 5,79$ мин) и др. Высокочистый титан (99,9%) обладает пластичностью, его можно ковать, прокатывать в листы и тончайшую фольгу, вытягивать в проволоку. Титан почти вдвое легче железа (плотность титана $4,5 \text{ г/см}^3$, железа $7,9 \text{ г/см}^3$), однако по прочности он превосходит многие стали. По сравнению с алюминием титан оказался всего в полтора раза тяжелее, но в шесть раз прочнее алюминия, сохраняя прочность до 500°C (а при добавке легирующих элементов — до 650°C), в то время как прочность алюминиевых и магниевых сплавов резко падает уже при 300°C . Титан в 12 раз тверже алюминия, в четыре раза прочнее железа и меди. Он отличается значительным электросопротивлением (электропроводность в 25 раз меньше серебра и меди и примерно в 3,5—4 раза меньше, чем у железа и платины.). Предел текучести у титана почти в 18 раз выше, чем у алюминия. Чем выше этот показатель, тем лучше детали из данного металла сопротивляются эксплуатации.

онным нагрузкам, тем дольше они сохраняют свои формы и размеры. Титан устойчив к коррозии. Так, на пластинке из этого металла за десять лет пребывания в морской воде не появилось и следов коррозии. За такой же срок от железной пластинки не осталось бы ничего.

Дорогая цена на этот металл связана со сложностями технологического процесса извлечения его из руд. Концентрат титановых руд подвергают сернокислотной или пирометаллургической переработке. Продукт сернокислотной обработки — порошок диоксида титана TiO_2 . Пирометаллургическим методом, разработанным в 1940 г. американским ученым У. Кролем, руду спекают с коксом и обрабатывают хлором (другой вариант — хлорирование в расплаве солей щелочных металлов NaCl и KCl), получая пары тетрахлорида титана TiCl_4 :

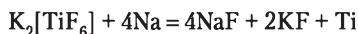


Процесс проводят при температуре 800—1250°C в шахтных электропечах. Образующиеся пары TiCl_4 при 850°C восстанавливают Mg:



В результате образуется так называемая титановая губка, пропитанная магнием и хлоридом магния. Их испаряют в герметичном вакуумном аппарате при 950°C, а «титановую губку» затем спекают или переплавляют в чистый металл.

Натриетермический метод получения металлического титана мало чем отличается от магниетермического. В этом методе титан восстанавливается натрием из фторидного комплекса по следующей реакции:



Эти два метода наиболее широко применяются в промышленности.

Ильменитовые концентраты восстанавливают в электроугольных печах с последующим хлорированием возникающих титановых шлаков. Рафинируют титан электролизом или йодидным способом, предложенным голландскими учеными А. ван Аркемем и И. де Буром. При этом металлотермический губчатый титан превращают в йодид TiI_4 , который затем возгоняют в вакууме. На своем пути пары йодида титана встречают раскаленную до 1400°C титановую про-

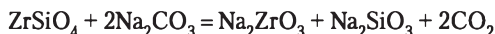
волоку. При этом йодид разлагается, и на проволоке нарастает слой чистого титана. Этот метод производства титана малопроизводителен и дорог, поэтому в промышленности он применяется крайне ограниченно. Кроме того, для получения титановых слитков применяют дуговую, электронно-лучевую или плазменную переработку.

Цирконий (элемент Z 40, Zr) — серебристо-белый металл с характерным блеском. Известно пять природных изотопов циркония: ^{90}Zr (51,46%), ^{91}Zr (11,23%), ^{92}Zr (17,11%), ^{94}Zr (17,4%), ^{96}Zr (2,8%). Из искусственных радионуклидов важнейший ^{95}Zr ($T_{1/2} = 65$ сут.); используется в качестве изотопного индикатора. Чистый цирконий пластичен, легко поддается холодной и горячей обработке (прокатке, ковке, штамповке).

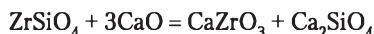
Основным промышленным источником получения циркония является минерал циркон ZrSiO_4 . Циркониевые руды обогащаются гравитационными методами с очисткой концентратов магнитной и электростатической сепарацией. Концентрат вначале разлагают. Для этого применяют:

1) хлорирование в присутствии угля при 900–1000°C (иногда с предварительной карбидизацией при 1700–1800°C для удаления основной части кремния в виде легколетучего SiO); при этом получается ZrCl_4 , который возгоняется и улавливается (процесс аналогичен получению титана);

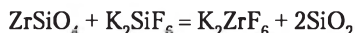
2) сплавление с гидроксидом натрия при 500–600°C или с карбонатом натрия при 1100°C:



3) спекание с негашеной известью (CaO) или карбонатом кальция (с добавкой CaCl_2) при 1100–1200°C:



4) сплавление с фторосиликатом калия при 900°C:



Из спека или плава, полученного в случаях щелочного вскрытия (2, 3), вначале удаляют соединения кремния выщелачиванием водой или разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой, а затем остаток разлагают хлороводородной (соляной) или серной кислотами. При этом образуются соответственно оксихлорид и сульфаты циркония. Фтороцирконатный спек (4) обрабатывают подкис-

ленной водой при нагревании. При этом в раствор переходит фтороцирконат калия, 75—90% которого выделяется при охлаждении раствора.

Для выделения соединений циркония из кислых растворов применяют следующие способы:

1) кристаллизацию оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при выпаривании кислых растворов;

2) гидролитическое осаждение основных сульфатов циркония $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{SO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ из сернокислых или солянокислых растворов;

3) кристаллизацию сульфата циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ при добавлении концентрированной серной кислоты или при выпаривании сернокислых растворов.

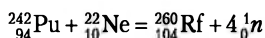
В результате прокаливании сульфатов и хлоридов получают ZrO_2 .

Соединения циркония, полученные из рудного сырья, всегда содержат примесь гафния. Цирконий отделяют от этой примеси фракционной кристаллизацией K_2ZrF_6 , экстракцией из кислых растворов органическими растворителями (например, органическим соединением трибутилфосфатом), ионообменными методами, избирательным восстановлением тетрахлоридов (ZrCl_4 и HfCl_4).

Цирконий в виде порошка или губки получают металлотермическим восстановлением ZrCl_4 , K_2ZrF_6 и ZrO_2 . Хлорид восстанавливают магнием или натрием, гексафтороцирконат калия — натрием, а оксид циркония(IV) — кальцием или его гидридом. Электролитический порошкообразный цирконий получают из расплава смеси солей галогенидов циркония и хлоридов щелочных металлов. Компактный ковкий цирконий получают плавлением в вакуумных дуговых печах спрессованных губки или порошка, обычно служащих расходуемым электродом. Цирконий высокой степени чистоты производят электроннолучевой плавкой слитков, полученных в дуговых печах, или прутков после йодидного рафинирования.

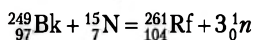
Гафний (элемент Z 72, Hf) — серебристо-белый металл. В состав природного гафния входят 6 стабильных изотопов: ^{174}Hf (0,2%), ^{176}Hf (5,2%), ^{177}Hf (18,6%), ^{178}Hf (27,1%), ^{179}Hf (13,7%), ^{180}Hf (35,2%). Соединения гафния обычно выделяют в конце технологического цикла производства соединений циркония из рудного сырья. Металлический гафний в настоящее время получают восстановлением HfCl_4 магнием или натрием.

Для синтеза элемента Z 104 **резерфордия** (Rf) в циклотроне Объединенного института ядерных исследований в г. Дубна была выбрана реакция



Радионуклид, полученный в этой ядерной реакции, имел $T_{1/2} = 0,3$ с.

Позже в г. Беркли (США, Калифорния) был получен более долгоживущий радионуклид ($T_{1/2} = 70$ с) этого элемента ${}^{261}\text{Rf}$ при бомбардировке ядер берклия-97 ускоренными ядрами атомов азота ${}^{15}_7\text{N}$:

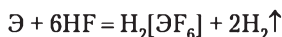


На начало 2008 г. известны 16 изотопов резерфордия (а также пять изомеров) с массовыми числами от 253 до 268 а.е.м. и периодом полураспада от долей микросекунд до 13 ч (${}^{265}\text{Rf}$). Этот элемент не может где-либо использоваться и про него мало что известно, поскольку он никогда не был получен в макроскопических количествах.

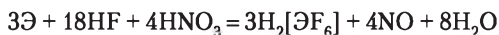
Химические свойства

Простые вещества

В виде **чистых металлов** все элементы группы 4 Периодической системы элементов обладают высокой стойкостью по отношению к различным химическим воздействиям. Более реакционноспособны они в мелкодробленном состоянии. При обычной температуре из всех кислот они легко взаимодействуют лишь со фтороводородом HF с выделением водорода и образованием гексафторидного комплекса:



Лучшим растворителем для них является смесь плавиковой (фтороводородной) и азотной кислот. Реакция протекает по следующей схеме:

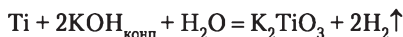


При высоких температурах Ti, Zr и Hf становятся химически очень активными. В этих условиях они энергично соединяются не только с галогенами, кислородом и серой, но также с атомами углерода и азота. Их порошки способны поглощать большие количества водорода. При общей высо-

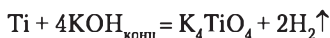
кой устойчивости чистых металлов к различным химическим воздействиям указанные элементы проявляют и некоторые индивидуальные особенности. Так, по отношению к хлороводородной (соляной) или серной кислотам цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или «царской водке» (смеси концентрированных азотной (1 часть) и хлороводородной (соляной, 3 части) кислот) наоборот. Под действием фтороводорода HF титан переходит в трехвалентное состояние, а цирконий и гафний — в четырехвалентное. При наличии ионов F^- все три металла постепенно реагируют даже со слабыми кислотами. Концентрированной азотной кислотой титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой титановой (метатитановой) кислоты:



В крепких растворах сильных щелочей порошок титана растворяется с выделением водорода и образованием солей метатитановой кислоты:



При длительном нагревании в этих условиях образуются соли ортитановой кислоты:



Цирконий и гафний по отношению к щелочам очень устойчивы.

При сплавлении со щелочами титан образует так называемые **метасоли** (K_2TiO_3), которые не являются настоящими титанатами, т.е. солями H_2TiO_3 . Структуры подобных солей ($FeTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $CoTiO_3$ и т.д.), а также **шпинелей** (Mg_2TiO_4 , Co_2TiO_4 и т.д.) содержат в углах кристаллических решеток определенные оксоанионы титана. Скорее их относят к смешанным оксидам, где присутствуют оба катиона, например $Fe(II)$ и $Ti(IV)$; $Ca(II)$ и $Ti(IV)$ и т.д. В минералогии шпинелями называют минералы класса оксидов, которые причисляют к двойным оксидам.

Взаимодействие титана со фтором наступает уже при $150^\circ C$, с другими газами — при $300-400^\circ C$. В кислороде порошок титана загорается при температуре выше $500^\circ C$, в азоте — выше $800^\circ C$. Порошок циркония воспламеняется на воздухе уже при $250^\circ C$. Сжиганием его в кислороде может быть получена температура до $4650^\circ C$. Обычно

поверхность металлического циркония и титана покрыта очень тонкой, но плотной оксидной пленкой, полностью изолирующей металл от внешних воздействий. При некоторых условиях (например, при контакте Zr с очень влажным воздухом) пленка может стать толстой, рыхлой и легко отделяющейся в результате того или иного случайного воздействия (например, сотрясения). Внезапно освобожденная от нее металлическая поверхность начинает энергично реагировать с кислородом и влагой воздуха, что иногда ведет к самовозгоранию металла. Следует отметить, что горящий на воздухе цирконий потушить практически невозможно.

Каждый моль Ti, Zr или Hf способен сорбировать до 1 моля водорода, но эта сорбция быстро осуществляется лишь при высоких температурах (приблизительно с 400°C для Ti и с 700°C для Zr). Значительно легче устанавливается равновесие, если металл был предварительно прокален в атмосфере H₂. Простейшим методом синтеза гидридов этих металлов является достаточное нагревание и затем медленное охлаждение металла в атмосфере водорода под тем или иным его давлением. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид металла существенно не изменяется, но при большем он превращается в серый или черный порошок (с плотностью 3,8 г/см³ для TiH₂ и 5,5 г/см³ для ZrH₂). Образование **гидридов** ЭH₂ из элементов идет с довольно значительным выделением тепла: соответственно около 125 кДж/моль для Ti и 167 кДж/моль для Zr. В обычных условиях эти гидриды устойчивы на воздухе (но при поджигании загораются). Они довольно инертны также по отношению к большинству веществ, не являющихся сильными окислителями. Все это указывает как будто на образование уже при сорбции водорода определенных химических соединений. Однако подобные соединения должны быть чрезвычайно неустойчивы, так как поглощенное металлом количество водорода меняется в зависимости от его давления и последовательно уменьшается при нагревании. Интересно, что образование гидрида титана наблюдалось также при длительном действии на металл крепкой хлороводородной (соляной) кислоты. Основная реакция протекает по уравнению:



При нагревании Ti и Zr способны сорбировать также кислород (до 30% по массе), причем поглощение сопровожда-

ется лишь очень небольшим увеличением объема металла. Но при температуре ниже 250°C невидимая глазом оксидная пленка является надежным щитом, который гарантирует высокую химическую стойкость этих металлов. В меньших количествах они сорбируют и другие газы (N_2 и пр.).

Все исследования свойств Rf и его соединений выполнены с использованием ультрамалых количеств его атомов. Установлено, что в степени окисления +4 он образует летучие при температурах 250–300°C галогениды $RfCl_4$ и $RfBr_4$. При экстракционных процессах с участием сложных комплексных ионов поведение Rf значительно отличается от поведения ионов трехвалентных актинидов и свидетельствует о существовании в этих системах иона Rf^{4+} .

Важнейшие соединения элементов группы 4

В своих важнейших и наиболее характерных производных элементы группы 4 Периодической системы элементов четырехвалентны. Сам титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трехвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны и весьма неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония и гафния, соединения которых по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям титана. Таким образом, по ряду $Ti - Zr - Hf$ идет понижение устойчивости низших валентностей.

Соединения с водородом

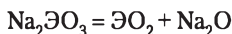
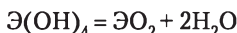
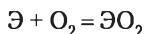
Гидриды Ti , Zr и Hf — хрупкие металлоподобные порошки нестехиометрического состава, приближающегося в богатых водородом фазах к $ЭH_2$. Так, в системе $Ti - H$ получены гидриды переменного состава TiH_{1+x} ($x = 1,0 - 1,98$). Известен газообразный тетрагидрид титана TiH_4 , который горит на воздухе. Его получают электролизом раствора H_2SO_4 при 40°C с титановыми электродами при силе тока 0,2 А и при напряжении 240 В.

Разложение гидридов используется для получения металлов в порошкообразном состоянии и для нанесения металлов на поверхность изделий.

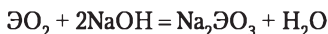
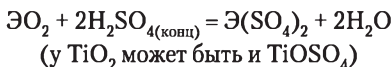
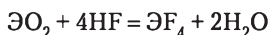
Соединения с кислородом

Оксиды $ЭO_2$ (со степенью окисления элементов +4) являются бесцветными тугоплавкими кристаллическими веществами. Их получают при нагревании металла в атмо-

сфере кислорода, а также прокаливанием соответствующих гидроксидов или солей кислородосодержащих кислот:

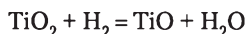
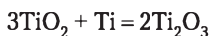
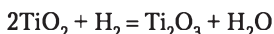


Последние очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. Лишь при длительном нагревании ЭO_2 медленно взаимодействуют с кислотами, а при сплавлении — со щелочами:



От TiO_2 к HfO_2 наблюдается усиление основных свойств и ослабление окислительной активности.

У титана известны также **оксиды TiO и Ti_2O_3** со степенями окисления +2 и +3 соответственно, которые могут быть получены восстановлением TiO_2 водородом или титаном при высокой температуре:



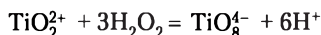
В ряду $\text{TiO}_2 - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{TiO}$ усиливаются основные свойства. Золотисто-желтый TiO и темно-фиолетовый Ti_2O_3 взаимодействуют с разбавленными HCl и H_2SO_4 . С кислотами-окислителями оба оксида реагирует как восстановители.

При нагревании Ti_2O_3 диспропорционирует:



Для элементов группы 4 Периодической системы элементов характерны **пероксидные соединения**. Например, пероксид титана даже в ничтожных концентрациях сооб-

щает водному раствору интенсивную желтую окраску. Его образованием (в сильнокислой среде) пользуются как чрезвычайно чувствительной реакцией и на титан, и на пероксид водорода. Ответственным за окраску является ион TiO_2^{2+} , содержащий пероксидную группу в трехзвенном цикле с титаном. Отвечающий ему сульфат был выделен в виде красного трикристаллогидрата $\text{TiO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Связь между устойчивым в кислой среде пероксокатионом и устойчивым в щелочной среде пероксоанионом может быть представлена уравнением



Гидроксиды, кислоты и их производные

Отвечающие диоксидам ЭO_2 *гидроксиды* $\text{Э}(\text{OH})_4$ могут быть получены действием щелочей на соединения типа ЭCl_4 . Они представляют собой студенистые осадки, почти нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы). Свежеполученный студневидный осадок (золь) имеет переменный состав $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Переходу в полимер (гель) способствует нагревание, щелочная среда и выдержка во времени. Вследствие амфотерности гидратированные диоксиды $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ иногда записывают в виде кислот. Например, форму, где $n = 2$, называют α -формой (у титана ортотитановая кислота, H_4TiO_4). При нагревании она дегидратируется до $\text{ЭO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$). Эту форму называли β -формой (метатитановая кислота, H_2TiO_3), в которой OH -группы замещены на O -мостики (рис. 15.1):

Можно представить состав ортотитановой кислоты: $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или H_4TiO_4 , или $\text{Ti}(\text{OH})_4$, метатитановой кислоты: $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, или H_2TiO_3 , или $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Эти кислоты отличаются разным содержанием воды. Переход $\text{Zr}(\text{OH})_4$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$ к более бедной водой форме $\text{ЭO}(\text{OH})_2$ осуществляется при 140 и 155°C соответственно.

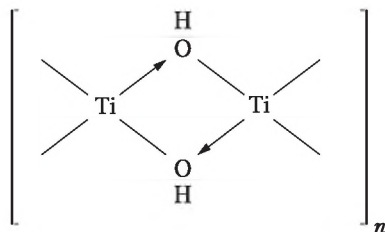
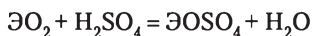
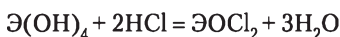
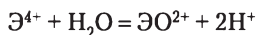


Рис. 15.1. Фрагмент структуры β -формы метатитановой кислоты

Гидрат оксида титана(IV) имеет *амфотерный характер*, причем и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо. При переходе к Zr и Hf кислотные свойства еще более ослабевают, а основные усиливаются. Так, гидроксид титана(IV) растворим в концентрированных щелочах; гидроксиды циркония(IV) и гафния(IV) со щелочами практически не взаимодействуют. Все гидроксиды элементов группы 4 растворяются в сильных кислотах. При этом образуются не средние соли, а так называемые *полуосновные соли* или *оксопроизводные*:



Так как основные свойства выражены сильнее кислотных, то в воде соли бесцветных катионов Э^{4+} устойчивее в последовательности: титанатов, цирконатов и гафнатов. Но гидролиз этих солей очень значителен и даже в крепких растворах ведет к образованию двухвалентных катионов титанила (TiO^{2+}), цирконила (ZrO^{2+}) и гафнила (HfO^{2+}) по схеме:



Многие соли элементов группы 4 Периодической системы элементов являются производными именно радикалов, а не Э^{4+} . Таковы $(\text{TiO})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ЭOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (где Э — Zr или Hf) и др. Дальнейший их гидролиз (особенно производных титана) идет хотя в меньшей, но все же сильной степени.

Разбавленные щелочи почти не действуют на $\text{Ti}(\text{ОН})_4$. Растворение гидроксидов в крепких растворах сильных щелочей ведет к образованию гидроксокомплексов: $[\text{Э}(\text{ОН})_6]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{ОН})_8]^{4-}$. Первый образуется при концентрации NaOH до 10 г-экв./л, например $\text{Na}_2[\text{Ti}(\text{ОН})_6]$, второй — при более высокой концентрации. При применении концентрации 15 г-экв./л раствора NaOH был выделен комплексный октагидроксигафнат натрия $\text{Na}_4[\text{Hf}(\text{ОН})_8]$.

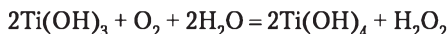
Соли гидратов диоксидов с металлами — титанаты, цирконаты и гафнаты — получают сплавлением диоксидов с оксидами элементов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы $\text{Me}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{Me}_4\text{ЭO}_4$ (где Me — одновалентный металл). Большинство их нераство-

римо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу по следующей схеме:



Золь $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ коагулирует.

Гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_3$ образуется в виде темно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трехвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при pH 4, проявляет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. При стоянии переходит в гель состава $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Твердофазные реакции (сплавление) позволяют получать производные от HTiO_2 титаниты металлов (Li, Na, Mg, Mn). Известна также синечерная «титановая бронза» состава $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$. Гидроксид титана(III) легко окисляется кислородом воздуха. Реакция протекает по уравнению



Азотнокислые соли $\text{Ti}(\text{OH})_3$ восстанавливает до аммиака.

Основные свойства гидроксидов элементов группы 4 Периодической системы элементов со степенью окисления +2 плохо изучены.

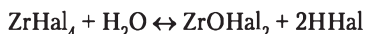
Получаемый действием щелочи на раствор TiCl_2 черный осадок *гидроксида* титана(II) $\text{Ti}(\text{OH})_2$ на воздухе исключительно легко окисляется до $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Галогениды

Из других производных Ti, Zr и Hf наибольшее значение имеют галогениды типа ЭHal_4 , где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Получают их обычно прокаливанием смеси диоксида элемента с углем в атмосфере галогена. Реакция происходит по схеме:

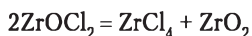


Характер галогенидов при переходе от Ti к Zr существенно изменяется. Так, TiCl_4 представляет собой при обычных условиях жидкость, а ZrCl_4 является типичной солью. За исключением ZrF_4 (и HfF_4) галонегиды ЭHal_4 хорошо растворимы в воде. Гидролиз галогенидов ЭHal_4 протекает, в основном, по схемам:

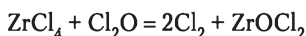


Образующийся в результате гидролиза диоксид титана начинает осаждаться уже при pH 1,5. Исключением являются фториды, образующие с водой комплексные кислоты типа $\text{H}_2[\text{ЭOF}_4]$ и поэтому почти не подвергающиеся гидролизу даже при нагревании растворов, из которых могут выделяться ди- и трикристаллогидраты $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В последнем из них установлено наличие димерных молекул со фторидными мостиками по типу $\text{F}_3\text{Zr} - \text{F} - \text{F} - \text{ZrF}_3$.

Оксохлориды циркония и гафния выделены из растворов в виде кристаллогидратов $\text{ЭOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При температуре около 150°C хлорид циркониила ZrOCl_2 обезвоживается, а выше 250°C разлагается по схеме



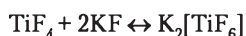
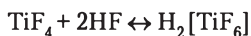
Прямым синтезом безводный цирконилхлорид был получен при -15°C в CCl_4 по схеме



Он представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в неполярных растворителях и сильно гидролизуемое водой. Его кристаллическая решетка складывается из полимеризованных структур путем образования связей $-\text{Zr} - \text{O} - \text{Zr} - \text{O}-$, анионов $[\text{ZrOCl}_4]^{2-}$ и катионов $[\text{ZrO}]^{2+}$.

Весьма характерным свойством большинства галогенидов ЭNa_4 является их сильно выраженная склонность к реакциям присоединения. Общим примером для всех трех рассматриваемых элементов могут служить желтые (Ti) или бесцветные (Zr, Hf) двойные соединения составов $\text{ЭCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ и $\text{ЭCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, плавящиеся соответственно при 104 и 105°C (Ti), 205 и 185°C (Zr) или 222 и 198°C (Hf).

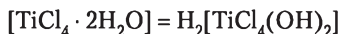
Для всех рассматриваемых соединений очень характерно комплексообразование с соответствующими галогеноводородными кислотами и особенно с их солями. Наиболее типичны комплексные производные с общей формулой $\text{Me}_2\text{ЭNa}_6$ (где Me — одновалентный металл), например:



Они хорошо кристаллизуются и подвергаются гидролизу гораздо меньше, чем исходные галогениды ЭNa_4 . Это

указывает на устойчивость комплексных ионов $[\text{ЭHal}_6]^{2-}$ в растворе. В то время, как почти все комплексные соли Zr и Hf бесцветны, окраска производных титана сильно зависит от природы входящего в них галогена. Так, комплексная кислота $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ — бесцветна; $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ — желтая; $\text{H}_2[\text{TiBr}_6]$ — красная; $\text{H}_2[\text{TiI}_6]$ — темно-красная. Устойчивость солей комплексных кислот типа $\text{H}_2\text{ЭHal}_6$, в общем, возрастает в ряду Ti — Zr — Hf и уменьшается в ряду галогенов F — Cl — Br — I. Координационное число комплексообразователей здесь 6. Комплексные соли хорошо кристаллизуются, в водных растворах являются сильными электролитами и мало подвергаются гидролизу в отличие от галогенидов металлов.

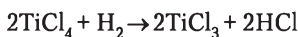
Процесс гидролиза TiCl_4 можно представить с образованием дигидрата $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с вхождением гидроксид-иона в качестве лиганда в комплексный ион:



т.е. с образованием сильной кислоты комплексного строения. Координационное число Ti(IV) здесь равно шести. Точно также реагируют *тетрагалогениды* циркония и гафния, гидролизуясь в различной степени, но медленнее чем соединения титана, вступая в реакции комплексообразования до $\text{H}_2\text{ЭHal}_6$ при подавлении гидролиза под действием концентрированных кислот HHal ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Продуктами промежуточных стадий гидролиза являются катионы ЭO^{2+} называемые соответственно титанил (TiO^{2+}), цирконил (ZrO^{2+}) и гафнил (HfO^{2+}).

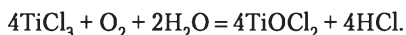
Перхлораты $\text{ЭO}(\text{ClO}_4)_2$ известны в виде кристаллогидратов (с $6\text{H}_2\text{O}$ для Ti и с $8\text{H}_2\text{O}$ для Zr). Интересно, что соль титанила, плохо растворимая в воде, бензоле, CCl_4 и диоксане, хорошо растворима в спирте и ацетоне.

Тригалогениды ЭHal_3 . Производные трехвалентных элементов группы 4 характерны лишь для титана. Фиолетовый порошок TiCl_3 может быть получен пропусканием смеси паров TiCl_4 с избытком водорода сквозь нагретую до 650°C трубку:



Интересно, что уже при обычных условиях тетрахлорид титана постепенно восстанавливается металлической медью, образуя черное соединение состава CuTiCl_4 (т.е. $\text{CuCl} \cdot \text{TiCl}_3$). Треххлористый титан образуется также 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 $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известен и малоустойчивый зеленого цвета кристаллогидрат того же состава, выделяющийся из насыщенного хлороводородом раствора TiCl_3 . Структуре обеих форм отвечают формулы $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При стоянии в открытом сосуде раствор TiCl_3 постепенно обесцвечивается ввиду окисления Ti^{3+} до Ti^{4+} кислородом воздуха по реакции

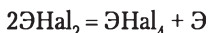


Ион Ti^{3+} является одним из очень немногих восстановителей, довольно быстро восстанавливающих (в кислой среде) перхлораты до хлоридов. В присутствии платины Ti^{3+} окисляется водой (с выделением водорода).

Все ЭHal_2 (равно как и черный самовоспламеняющийся на воздухе HfBr_2) образуются при нагревании соответствующих галогенидов ЭHal_3 без доступа воздуха за счет их разложения по схеме



При несколько более высоких температурах галогениды ЭHal_2 подвергаются дисмутации по схеме



(например, дисмутация ZrI_3 идет при 310°C , а ZrI_2 — при 430°C).

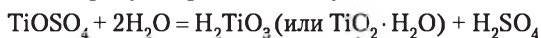
Двуххлористый титан может быть получен восстановлением TiCl_4 водородом при 700°C . Он хорошо растворим в воде и спирте (этаноле). Раствор TiCl_2 получается при восстановлении TiCl_4 амальгамой натрия. В результате окисления кислородом воздуха бесцветный раствор TiCl_2 быстро буреет, затем становится фиолетовым (Ti^{3+}) и, наконец, вновь обесцвечивается (Ti^{4+}).

Другие важнейшие соединения элементов группы 4

Сульфаты Э^{4+} в водной среде гидролизуются, поэтому безводные сульфаты, например титана, получают, проводя реакцию действием оксида серы(VI) в качестве сульфировющего реагента в растворе тионилхлорида SO_2Cl_2 в отсутствие воды:



Сульфат титана(IV) представляет собой бесцветное, чрезвычайно гигроскопичное вещество. Его термическое разложение (при температуре выше 150°C в атмосфере сухого аргона) идет с отщеплением SO_3 и образованием TiOSO_4 или (при температуре выше 430°C) TiO_2 . В водной среде может быть получен только дигидрат сульфата титанила — $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его формульная структура не отражает кристаллического строения, где титанил-ионы $(\text{TiO})^{2+}$ образуют цепи $(\text{TiO})_n^{2n+}$, связанные с ионами SO_4^{2-} и с молекулами воды. При нагревании TiOSO_4 с последующим прокаливанием продукта реакции получают безводный TiO_2 :

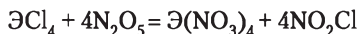


β-титановая
кислота

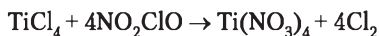
прокаливание
→ TiO_2

Сульфаты четырехвалентных циркония и гафния известны как в безводном состоянии, так и в виде тетракристаллогидратов $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В образуемых сульфатами Ti, Zr и Hf комплексах с другими сульфатами координационное число центрального атома при переходе от Ti к Zr и Hf повышается. Так, комплексы типа $\text{Me}_2[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]$ известны для всех трех элементов, а типа $\text{Me}_4[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]$ — только для циркония и гафния. При одновременном наличии избытка KSCN сульфат титанила (TiOSO_4) медленно растворяется в жидком аммиаке. Из образующегося красного раствора был выделен комплексный роданид состава $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{NH}_3$.

Нитраты $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ получают в безводной среде действием оксида азота(V):



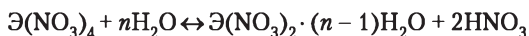
Нитрат титана(IV) получается в реакции, если нитрующим реагентом является нитронилгипохлорит: NO_2ClO , имеющий нитронил-катион NO_2^+ с зарядом +1:



Нитрат титана(IV) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 58^\circ\text{C}$), возгоняющееся в вакууме при 40°C. 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. Без-

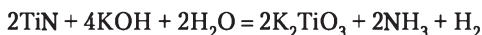
водные $Zr(NO_3)_4$ и $ZrO(NO_3)_2$ по большинству свойств аналогичны соответствующим производным титана. Однако в водных растворах нитраты циркония значительно устойчивее. Для них известны ди- и пентакристаллогидраты $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$. Последняя соль легко отщепляет часть воды и переходит в нитрат цирконила. Для гафния известны кристаллогидраты $HfO(NO_3)_2$ с 2 и 6 молекулами воды и летучий аддукт $HfO(NO_3)_2 \cdot N_2O_5$.

Аналогично сульфатам нитраты гидролизуются в водной среде:



Сульфиды ($ЭS_2$), **нитриды** ($ЭN$) и **карбиды** ($ЭC$) синтезируют, исходя из простых веществ. Известны сульфиды строения $ЭS_3$, $Э_2S_3$. Сульфиды не реагируют с водой и с кислородом воздуха. Сгорая, они образуют $ЭO_2$, и разлагаются при нагревании с концентрированной H_2SO_4 и с 40%-ными водными растворами щелочей. Сульфид TiS_2 проводит электрический ток; сульфид циркония ZrS_2 — полупроводник, а HfS_2 — диэлектрик. Двусернистый титан представляет собой желтые кристаллы, ZrS_2 — темно-коричневый порошок.

При высоких температурах элементы группы 4 Периодической системы элементов соединяются с азотом. Получающиеся при этом металлического вида желтые **нитриды** Ti , Zr и Hf имеют состав, отвечающий формуле $ЭN$. Они образуются из элементов со значительным выделением тепла (соответственно 334, 364 и 368 кДж/моль) и представляют собой очень твердые, тугоплавкие ($T_{пл} = 2930, 2950$ и $2980^\circ C$), при обычных условиях химически инертные вещества, проводящие электрический ток значительно лучше соответствующих свободных металлов. Нагреванием до красного каления $ZrCl_4$ в токе аммиака может быть получен коричневый нитрид состава Zr_3N_4 (промежуточными продуктами при этом являются $ZrCl_4 \cdot 4NH_3$ и $Zr(NH_2)_4$). Титан в тех же условиях образует TiN , который ввиду своей чрезвычайной твердости применяется иногда (вместо алмазной пыли) для шлифовки драгоценных камней и т.д. Взаимодействие его с горячим раствором щелочи протекает по уравнению



Известен и двойной нитрид Li_5TiN_3 , аналогичный производным кремния и германия.

При высоких температурах элементы группы 4 соединяются с углеродом, образуя **карбиды** типа ЭС. Реакции протекают с выделением тепла: 192 (Ti), 200 (Zr) и 217 кДж/моль (Hf). Карбиды Ti, Zr и Hf представляют собой металлического вида кристаллы со структурой типа NaCl, очень твердые и тугоплавкие (соответственно $T_{пл} = 3250, 3735$ и 3890°C). Сплав состава $\text{HfC} \cdot 4\text{TiC}$ является самым тугоплавким из всех известных веществ ($T_{пл} = 3990^\circ\text{C}$). В противоположность карборунду эти карбиды хорошо проводят электрический ток (лишь немногим хуже соответствующих металлов). При достаточном нагревании карбиды элементов группы 4 реагируют с галогенами, кислородом и азотом.

Для **фосфидов** элементов группы 4 характерны соединения типа $\text{Э}_2\text{P}$, ЭP и ЭP_2 . Это твердые серые вещества, термически устойчивые и не реагирующие с HCl , H_2SO_4 или HNO_3 (но растворяющиеся в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3$). Известны также двойные соединения состава Li_5TiP_3 и Li_5TiAs_3 .

Комплексные соединения титана и его аналогов образуются из катионов металлов в степенях окисления +4, +3, +2, координирующих лиганды (галогенид-ионы, гидроксид-, сульфат-, нитрат-, роданид- и другие ионы), поскольку имеют свободные орбитали для возникновения по методу валентных связей донорно-акцепторных химических связей или по методу молекулярных связей — связывающих молекулярных орбиталей. Более всего изучены комплексные соединения со фторид-ионами в качестве лигандов. Известны соединения с $\text{Э}^{4+}[\text{Э}^{4+}\text{F}_8]^{4-}$ и другие с координационными числами для титана 6, для циркония и гафния — 8.

Комплексные соединения элементов группы 4 применяют для защиты металлов от коррозии или для придания прочности керамическим изделиям, используя некоторые полидентатные лиганды, нанося их и разлагая при $100\text{--}200^\circ\text{C}$ прямо на поверхности защищаемого металла или керамики. Например, из тетраацетилацетоната циркония(IV) улетучиваются органические фрагменты при нагревании и на поверхности остается бесцветная и инертная защитная пленка состава ЭO_2 .

Практическое применение

Практическое значение титана и циркония особенно велико для металлургии специальных сталей. Оба металла используются и в качестве самостоятельных конструктив-

ных материалов. Например, монумент в честь покорителей космоса, воздвигнутый в 1964 г. в Москве, облицован отполированными до блеска листами титана.

Соединения Ti и Zr находят применение в различных отраслях промышленности. В металлургии титаном и цирконием пользуются в виде сплавов с железом — ферротитана и ферроциркония, содержащих 15–50% Ti или Zr. Выработка этих сплавов производится обычно путем прокаливания природных минералов Ti или Zr с углем в присутствии железной руды. Добавка к стали 0,1% титана придает ей твердость и эластичность, что делает такую сталь очень хорошим материалом для изготовления рельсов, вагонных осей, колес и т. д. Введением в сталь 0,1% Zr сильно повышает ее твердость и вязкость, что особенно ценно для изготовления броневых плит и щитов. Как Ti, так и Zr нередко вводят также в различные сплавы меди и алюминия. Как конструкционный материал титан имеет очень благоприятное соотношение прочности к массе в сочетании с высокой термической и коррозионной стойкостью. Он используется в самолетостроении.

Цирконий (освобожденный от примеси гафния) является одним из важнейших конструкционных материалов при сооружении атомных реакторов. У него малое сечение захвата нейтронов (0,18 барна). Чем больше эта величина, тем больше нейтронов поглощает материал и тем сильнее препятствует развитию цепной реакции. Для реакционной зоны выбирают материал с минимальным сечением захвата нейтронов. К тому же цирконий имеет высокую температуру плавления 1860°C.

Порошок металлического циркония применяется иногда в составах для патронных запалов. Этот же порошок в смеси с нитратом циркония используется для изготовления световых сигналов, дающих при сгорании много света почти без дыма. Титан иногда применяется в качестве катализатора при различных реакциях, протекающих с участием свободного азота и водорода. Из титана и циркония делают протезы в ортопедии и стоматологии.

Диоксиды титана и циркония находят разнообразное практическое применение. В частности, диоксид титана служит для изготовления очень хорошей белой краски («титановые белила»). В стекольной промышленности диоксид титана применяется для изготовления тугоплавких стекол, 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 в некоторых органических реакциях. Очень тугоплавкий и в сплавленном состоянии чрезвычайно устойчивый по отношению к различным химическим воздействиям диоксид циркония широко применяется, главным образом, для изготовления огнеупорных изделий (тигли для плавки кварца и т.п.).

Проводящие электрический ток путем переноса ионов O^{2-} твердые растворы в ZrO_2 некоторых других оксидов (например, Y_2O_3) используются как твердые электролиты при конструировании высокотемпературных топливных элементов. Введение ZrO_2 в эмаль сообщает последней большую крепость и эластичность, а также устойчивость по отношению к температурным и химическим воздействиям. Содержащие ZrO_2 стекла являются особенно устойчивыми по отношению к действию щелочей.

Гидрид титана является хорошим катализатором некоторых реакций гидрирования органических соединений. Он находит использование в порошковой металлургии как восстановитель.

Гидрид циркония представляет интерес для ядерной энергетики (как замедлитель нейтронов). Термическим разложением обоих гидридов циркония могут быть получены тонкие пленки соответствующего металла на различных материалах, что важно для ряда областей техники.

В противоположность карборунду **карбиды титана и циркония** хорошо проводят электрический ток (лишь немногим хуже соответствующих металлов), с чем связано использование карбида титана при изготовлении дуговых ламп. Его часто вводят в состав сплавов керметов, используемых для изготовления разнообразных термостойких конструкций (лопаток газовых турбин и др.). Ввиду высокой твердости TiC и ZrC иногда применяются в качестве шлифовального материала.

Титанат бария используется для получения электрических конденсаторов исключительно большой емкости и генерации мощных ультразвуковых волн. В принципе, с его помощью механическая энергия (например, океанических волн) может быть непосредственно превращаема в электрическую.

Гафний и его соединения пока используются мало. Так, гафний применяется в ядерной энергетике (регулирующие стержни реакторов, экраны для защиты от нейтронного излучения) и в электронной технике (катоды, геттеры, электроконтакты).

Перспективно применение гафния в производстве жаропрочных сплавов для авиации и ракетной техники. Твердый раствор карбидов гафния и тантала, плавящийся при температуре выше 4000°C , — самый тугоплавкий керамический материал; из него изготавливают тигли для плавки тугоплавких металлов, детали реактивных двигателей.

Сплав циркония с 8,5—20% гафния по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру, но почти вдвое дешевле. Из него делают ювелирные украшения. Предположительно, из него могут быть отчеканены монеты.

Резерфордий вследствие высокой радиоактивности и малого периода полураспада нигде не применяется.

Физиологическая активность

Титан постоянно присутствует в тканях растений и животных. В наземных растениях его концентрация — около $10^{-4}\%$, в морских — от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-2}\%$, в тканях наземных животных — менее $2 \cdot 10^{-4}\%$, морских — от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$. Титан накапливается у позвоночных животных преимущественно в роговых образованиях, селезенке, надпочечниках, щитовидной железе, плаценте; плохо всасывается из желудочно-кишечного тракта.

У человека суточное поступление титана с продуктами питания и водой составляет 0,85 мг; выводится с мочой и калом (0,33 и 0,52 мг соответственно). Титан относительно малотоксичен.

Цирконий не играет биологической роли в организмах. Жителям России памятли пресловутые циркониевые браслеты, якобы снижающие артериальное давление, но реального терапевтического действия они не оказывают. О воздействии соединений циркония на организм человека практически ничего не известно. Пыль циркония представляет собой вещество с большой пожаро- и взрывоопасностью, поскольку может самовоспламениться на воздухе. Цирконий и его сплавы разрешены к применению в пищевой промышленности для изготовления технологического оборудования и посуды, а также в медицине для изготовления хирургических инструментов, имплантантов и эндопротезов.

Важным свойством циркония является его антисептическое (обеззараживающее) действие. Цирконий и его сплавы не оказывают раздражающего воздействия на кожный покров и мышечную ткань организма человека. Известно, что при ношении сережек из циркония заживление ранки мочки уха после прокалывания происходит на 2—3 дня раньше, чем при ношении сережек из золота. Установлено, что у людей, постоянно носящих бижутерию из циркония, улучшается общее состояние. Положительный эффект наблюдается более чем у 95%.

Практических сведений о физиологической активности **гафния** в настоящее время не имеется.

Резерфордий обладает радиоактивностью. Поэтому в работе с ним и его соединениями тщательно соблюдают технику безопасности. Он не играет биологической роли вследствие малого временного периода полураспада.

Глава 16

ГРУППА 5

В пятой группе элементов имеются не изменяющиеся на воздухе *d*-металлы: **ванадий** $_{23}^{51}\text{V}$, **ниобий** $_{41}^{93}\text{Nb}$, **тантал** $_{73}^{181}\text{Ta}$ и радиоактивный элемент **дубний** $_{105}^{261}\text{Db}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация. Реакционная способность

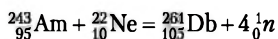
Ванадий был открыт в 1801 г. мексиканским минералогом А. М. дель Рио в мексиканской бурой свинцовой руде и был назван первоначально по красивому красному цвету нагретых солей эритронием (от греч. *erythros* — красный). В 1831 г. шведский химик Н. Г. Сефстрем, профессор Горного института в Стокгольме, обнаружил новый элемент в железной руде из города Таберга (Швеция) и назвал его ванадием в честь древнескандинавской богини красоты Фрей Ванадис. В работе принимал участие И. Я. Берцелиус, являвшийся в то время учеником Г. Сефстрема. Позже английский химик Г. Роско в 1869 г. получил порошкообразный металлический ванадий 96%-ной чистоты восстановлением VCl_2 водородом. Впервые чистый ванадий был получен в 1927 г. В промышленном масштабе ванадий добывается с начала XX в.

Элемент Z 41 **ниобий** был открыт дважды. Первый раз в 1801 г., когда английский ученый Ч. Хатчет исследовал образец минерала, присланного в Британский музей из Америки. Из этого минерала он выделил оксид неизвестного прежде элемента. Новый элемент Ч. Хатчет назвал колумбием, отмечая тем самым его заокеанское происхождение. А исходный черный минерал получил название колумбита. Через год шведский химик А. Г. Экеберг выделил из колумбита оксид еще одного нового элемента, названного танталом. Сходство соединений колумбия и тантала было так велико, что в течение 40 лет большинство химиков считало тантал и колумбий одним и тем же элементом. В 1844 г.

немецкий химик Г. Розе исследовал образцы колумбита, найденные в Баварии. Он вновь обнаружил оксиды двух металлов. Один из них был оксидом известного уже тантала. Оксиды были похожи по свойствам, и, подчеркивая их сходство, Г. Розе назвал элемент, образующий второй оксид, ниобием по имени Ниобы, дочери мифологического Тантала. Впрочем, Г. Розе, как и Ч. Хатчет, не сумели получить этот элемент в свободном состоянии. Металлический ниобий (еще не вполне чистый) впервые был получен лишь в 1866 г. шведским ученым К. В. Бломстрандом при восстановлении водородом хлорида ниобия. Открытие тантала, таким образом, оказалось тесно связанным с открытием ниобия.

Год спустя, в 1802 г., после того как Ч. Хатчет открыл ниобий, химик из Упсалы А. Г. Экеберг занялся исследованием некоторых минералов из северных стран, в частности из местностей Иттерби, а также Кимито (Финляндия). Он выделил из этих минералов оксид нового элемента, оказавшийся чрезвычайно устойчивым по отношению к кислотам и растворимым в щелочах. А. Г. Экеберг назвал металл, содержащийся в этом оксиде, *танталом*, по имени мученика из древнегреческой мифологии Тантала, из-за трудностей получения его в чистом виде. Минералы, в которых был открыт тантал, А. Г. Экеберг наименовал танталитом и иттротанталитом. Пластичный чистый металлический тантал впервые был получен значительно позже немецким ученым В. Больтеном в 1903 г.

К открытию нового химического элемента с атомным номером 105 параллельно шли два больших научных коллектива: Лаборатория ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в г. Дубне и Радиационная лаборатория имени Эрнста Лоуренса в Беркли (США). В г. Дубне элемент сумели получить раньше и назвали нильсборием в честь Н. Бора. Американские физики, получившие элемент Z 105 двумя месяцами позже, предложили для него свое название — ганий, в честь химика-исследователя О. Гана. Как и все другие элементы тяжелее фермия (Z 100), элемент Z 105 был получен в ядерных реакциях слиянием ядер двух тяжелых элементов, ускоренных в циклотроне до энергии около 120 МэВ. Первые опыты по синтезу 105-го элемента начались в г. Дубне в 1967 г. под руководством академика Г. Н. Флерова. Была выбрана реакция полного слияния ионов нуклида неона-22 (Z 10) с америцием-243 (Z 95):



Полученный радионуклид имел период полураспада $1,8 \pm 0,6$ с. Всего в этих опытах было зарегистрировано более 400 ядер нового элемента. Первая публикация о нем в «Сообщениях Объединенного института ядерных исследований» была принята к печати 18 февраля 1970 г. Согласно окончательному решению ИЮПАК в 1997 г. этот элемент получил название **дубний** — в честь г. Дубны и химиков, создавших этот химический элемент.

Нейтральные изолированные атомы элементов пятой группы имеют пять валентных электронов (табл. 16.1). Максимальная положительная степень окисления их равна +5, что численно совпадает с номером группы и числом валентных электронов. Но имеющиеся валентные подуровни $(n-1)d$ - и ns - заполнены электронами у атомов этих элементов по-разному:

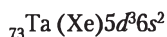
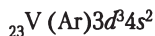


Таблица 16.1

Некоторые важнейшие физико-химические свойства элементов группы 5

Элемент	${}_{23}\text{V}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{105}\text{Db}$
Электронная конфигурация	$3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$	$5s^2 5p^6 5d^3 6s^2$	$6s^2 6p^6 6d^3 7s^2$
Радиус атома и иона, нм				
Э^0	0,136	0,146	0,146	0,139
Э^{3+}	0,064	0,072	0,072	—
Э^{4+}	0,058	0,067	0,068	—
Э^{5+}	0,054	0,064	0,064	—
Потенциал ионизации, эВ				
I_1	6,74	6,88	7,89	6,63
I_2	14,65	14,32	16,2	—
I_3	29,31	25,04	~22,3	—
I_4	46,71	38,2	~33,1	—
I_5	65,28	50,55	~44,81	—

Окончание табл. 16.1

Элемент	$_{23}\text{V}$	$_{41}\text{Nb}$	$_{73}\text{Ta}$	$_{105}\text{Db}$
Электроотрицательность по Полингу	1,45	1,23	1,33	—
Степени окисления*	+5; +4; (+3); (+2); 0	+5; +4; (+3); 0	+5; +4; (+3); 0	—
Плотность, г/см ³	5,96	8,57	16,6	39
Температура плавления, °C	1900 ±25	2500	2996	—
Температура кипения, °C	3400	4930	~5500	—
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{Э}^{5+}/\text{Э}^0}$, В	-0,25	-0,65	-0,81	—

* В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

У атомов ниобия наблюдается «проскок» одного электрона с $5s$ - на $4d$ -подуровень, что свидетельствует об энергетической близости $4s$ - и $5d$ -подуровней. У ванадия $_{23}\text{V}$ и у тантала $_{73}\text{Ta}$ этого явления не наблюдается. У тантала (элемент пятого периода) сказывается эффект лантанидного сжатия. Лантаниды заканчиваются элементом Z 71 ($_{71}\text{Lu}$) и танталу предшествует также гафний ($_{72}\text{Hf}$), размеры атомных радиусов которых соответственно 0,1747 нм и 0,159 нм, а у тантала — 0,146 нм. Атомные и ионные радиусы у ниобия и тантала почти одинаковы вследствие лантанидного сжатия, поэтому по химическим свойствам ниобий и тантал близки друг к другу и ближе, чем к ванадию. Эффект сжатия радиусов от Э^0 до Э^{5+} проявляется у всех элементов пятой группы. Почти одинаковы их рассчитанные ионные радиусы в степенях окисления +3; +4 и +5. Предполагаемые радиусы катионов Э^{5+} очень малы, а потенциал ионизации I_5 весьма велик у всех элементов этой группы. Стабилизация этого состояния заключается в образовании ковалентных связей в структуре оксоанионов в кислородосодержащих соединениях (в гидроксидах,

солях), в галогенидах по аналогии с элементами группы 4. Это явление наблюдается также и далее у элементов шестой и седьмой групп.

Наименьшим стандартным электродным потенциалом $E^0_{\text{Э}^{5+}/\text{Э}^0}$ обладает тантал, что является показателем его большей химической активности.

Простые вещества Э^0 проявляют типично металлические свойства. Два внешних валентных ns^2 -электрона участвуют в образовании катионов Э^{2+} , а d -электроны — в переходе к более высоким степеням окисления.

Элементы группы 5 имеют относительно низкую заполненность электронами d -подуровня и, вследствие этого, малую деформируемость электронных оболочек. Они образуют термодинамически устойчивые соединения. Соединения со степенями окисления атомов 0 (металлы), +2 и +3 проявляют сильнейшие восстановительные свойства. Соединения со степенью окисления атомов +4, например $\text{VO}(\text{OH})_2$, уже *амфотерны*, а соединения с Э^{5+} являются окислителями. При переходе от V к Ta возрастает устойчивость состояния со степенью окисления +5. Природные соединения содержат металлы группы 5 в степени окисления +5 в виде оксоанионов, что подтверждает рентгеноструктурный фазовый анализ. Наиболее стабильны и достаточно хорошо изучены соединения элементов ванадиевой группы со степенью окисления +5.

Нахождение в природе

Из наблюдений известно, что элементы четных групп, например, 2, 4, 6 более распространены в природе, нежели элементы нечетных групп, которые к тому же имеют малое количество стабильных изотопов. Наиболее распространенным среди d -металлов группы 5 является *ванадий*. В земной коре ванадия намного больше ($1,5 \cdot 10^{-2}\%$ по массе), чем хрома, никеля, свинца, цинка и даже меди. Однако минералы, богатые ванадием, встречаются редко. Ванадий накапливается в некоторых рудах металлов — свинца, меди, цинка, урана, а также в угле, нефти, сланцах. Один из немецких заводов, например, получал от сжигания вене-суэльской нефти золу, которая содержала до 10% ванадия. Некоторое время зола из топок, сжигавших эту нефть, была исходным сырьем для получения ванадия. В 1902 г. в Испании было открыто первое месторождение минерала ванадинита $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3 \cdot \text{Cl}$. В 1925 г. ванадинит обнаружили

в Южной Африке. Он встречается также в Чили, Аргентине, Мексике, Австралии, США. Исключительны, по своему значению, месторождения ванадия в Перу. Они находятся в горах, на высоте 4700 м над уровнем моря. Главное богатство перуанских месторождений — минерал патронит — простое соединение ванадия с серой $VS_{2-2.5}$. При обжиге патронита получаются концентраты с очень высоким содержанием V_2O_5 — до 20—30%. На территории бывшего СССР ванадий впервые был найден в Киргизии — Ферганской долине у перевала Тюя-Муюн (в переводе с киргизского Верблюжий горб). Из этих руд «Ферганское общество по добыче редких металлов» извлекало в небольших количествах соединения ванадия и урана и продавало их за границу. Большую же часть ценных компонентов руды, в том числе радий, извлекать не умели. Позднее ванадий обнаружили в керченских железных рудах, и было налажено производство отечественного феррованадия. Богатейшими источниками ванадия оказались уральские титаномagnetиты. В 1927 г. ванадий был обнаружен в Сулейман-Сае, около нынешнего г. Джамбула (Казахстан). В наши дни поставщиками ванадия стали месторождения центрального Казахстана, Киргизии, Красноярского края, Оренбургской области (гора Качканар).

Колумбит $(Fe, Mn)(NbO_3)_2$ был первым минералом **ниобия**, известным человечеству. На долю оксидов ниобия и тантала приходится до 85% веса колумбита. Гораздо меньше ниобия в пирохлоре $(Ca, Na)_2(Nb, Ta, Ti)_2O_6(O, OH, F)$ — до 65% и в лопарите $(Na, Ce, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6$ около 8—10%. Среднее содержание ниобия в земной коре (кларк) составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Только в щелочных изверженных породах содержание ниобия повышено до 10^{-2} — $10^{-1}\%$. В морской воде содержится лишь около $1 \cdot 10^{-9}\%$ по массе ниобия. В минералах Nb связан с редкоземельными элементами и с Ta, Ti, Ca, Na, Th, Fe, Ba (тантало-ниобаты, титанаты и др.).

Из шести промышленных минералов наиболее важны пирохлор и колумбит. Промышленные месторождения ниобия связаны с массивами щелочных пород (например, на Кольском полуострове есть большие запасы лопарита, также на Урале) и их выветриванием (минералы мурманит, герасимовскит и др.). Ниобий извлекается из гранитных пегматитов. Важное промышленное значение имеют и россыпи танталониобатов. Всего известно больше ста минера-

лов, в состав которых входит ниобий. Значительные месторождения таких минералов есть в разных странах: США, Канаде, Норвегии, Финляндии, но крупнейшим поставщиком концентратов ниобия на мировой рынок стало африканское государство Нигерия.

Среднее содержание **тантала** в земной коре (кларк) составляет $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. Он является характерным элементом гранитной и осадочной оболочек (среднее содержание достигает $3,5 \cdot 10^{-4}\%$); в глубинных частях земной коры и особенно в верхней мантии тантала мало (в ультраосновных породах $1,8 \cdot 10^{-6}\%$). В большинстве магматических пород и биосфере тантал рассеян; его содержание в гидросфере и живых организмах не установлено. Известно около 20 собственно минералов тантала (серия колумбит — танталит, воджинит, лопарит и др.) и более 60 минералов, содержащих тантал. Все они образовались в связи с магматической деятельностью (танталит, колумбит, лопарит, пироклор и др.). В минералах тантал всегда находится совместно с ниобием вследствие сходства их физических и химических свойств. Тантал — типично рассеянный элемент, так как изоморфен со многими химическими элементами. Месторождения тантала приурочены к гранитным пегматитам, карбонатитам и щелочным расслоенным интрузиям, а также к россыпям, которые имеют наибольшее практическое значение. Основным сырьем для производства тантала и его сплавов служат танталитовые (Fe, Mn)Ta₂O₆ и лопаритовые концентраты, содержащие около 8% Ta₂O₅, 60% и более Nb₂O₅.

Простые вещества. Получение

Как простые вещества элементы группы 5 — это серебристо-серые блестящие тугоплавкие и высококипящие металлы, имеющие объемноцентрированную кубическую решетку. Сверху вниз по группе сильно увеличиваются температуры плавления (на 400—500°C) и очень сильно возрастают температуры кипения металлов (на 500—1000°C). По-видимому, при этом возрастает доля ионной составляющей в структурах кристаллов металлов, т.е. более положительно заряженные ядра металлов (заряды увеличиваются по группе от +23 до +73) сильнее взаимодействуют с отрицательно заряженными электронными оболочками. Наличие примесей неметаллов (H, C, N, O) в структурах металлов повышает твердость, но ухудшает пластичность.

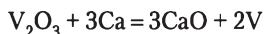
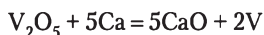
В порошкообразном состоянии металлы поглощают значительные количества водорода, азота и кислорода с образованием твердых соединений внедрения. Неметаллы диссоциируют на атомы и их неспаренные электроны участвуют в заполнении *d*-орбиталей металлов (см. табл. 16.1). Это предположение можно считать верным, поскольку металлы при этом нагреваются. Отжиг при 900–1000°C с целью дегазации целесообразно проводить в высоком вакууме в среде очищенного аргона или гелия. При повышенной температуре металлы группы 5 реагируют с неметаллами, образуя карбиды, нитриды и т.д.

Ванадий (элемент Z 23, V) — металл серо-стального цвета, по внешнему виду похож на сталь, достаточно твердый, но вместе с тем пластичный. Природный ванадий состоит из двух изотопов: ^{51}V (99,75%) и ^{50}V (0,25%); последний слабо радиоактивен ($T_{1/2} = 1,5 \cdot 10^{17}$ лет). Известны 24 искусственных радиоактивных изотопа ванадия с массовыми числами от 40 до 65 а.е.м. (а также пять метастабильных состояний). Из них наиболее стабильны ^{49}V ($T_{1/2} = 330$ дней) и ^{48}V ($T_{1/2} = 15,974$ дня).

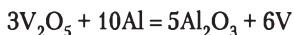
Для извлечения ванадия применяют: непосредственное выщелачивание руды или рудного концентрата растворами кислот и щелочей; обжиг исходного сырья (часто с добавками NaCl) с последующим выщелачиванием продукта обжига водой или разбавленными кислотами. Из растворов методом гидролиза (при pH 1–3) выделяют гидратированный оксид ванадия(V). При плавке ванадийсодержащих железных руд в домне ванадий переходит в чугуны, при переработке которого в сталь получают шлаки, содержащие 10–16% V_2O_5 . Ванадиевые шлаки подвергают обжигу с поваренной солью. Обоженный материал выщелачивают водой, а затем разбавленной серной кислотой. Из растворов выделяют V_2O_5 . Последний служит для выплавки феррованадия (сплав железа с 35–70% ванадия) и получения металлического ванадия и его соединений.

Ковкий металлический ванадий получают:

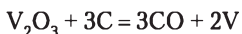
- кальцийтермическим восстановлением чистого V_2O_5 или V_2O_3 :



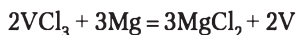
- восстановлением V_2O_5 алюминием:



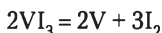
- вакуумным углестермическим восстановлением V_2O_3 :



- магниестермическим восстановлением VCl_3 :



- термической диссоциацией йодида ванадия в вакууме на горячей проволоке:



Последним способом получают металл высокой степени чистоты.

Плавят ванадий в вакуумных дуговых печах с расходуемым электродом и в электроннолучевых печах.

Ниобий (элемент Z 41, Nb) — металл серо-стального цвета. Чистый ниобий легко обрабатывается давлением на холоду и сохраняет удовлетворительные механические свойства при высоких температурах. Элемент имеет один природный изотоп ^{93}Nb .

Получение металлического ниобия стало возможным с привлечением техники последних лет. Весь технологический процесс сложен и трудоемок и делится на четыре этапа:

1) получение алюмини- или силикостермическим восстановлением концентратов феррониобия или ферротантало-ниобия;

2) вскрытие концентрата — перевод ниобия (и тантала) в какие-либо нерастворимые соединения, чтобы отделить от основной массы концентрата;

3) разделение ниобия и тантала и получение их индивидуальных соединений;

4) получение и рафинирование металлов.

Первые два этапа довольно просты и обычны, хотя и трудоемки. Степень разделения ниобия и тантала определяется третьим этапом. Стремление получить как можно больше ниобия и особенно тантала заставило изыскивать новейшие методы разделения: избирательной экстракции, ионного обмена, ректификации соединений этих элементов с галогенами и т.д.

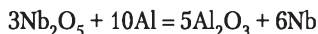
Экстракционные методы разделения и извлечения элементов группы 5 основаны на различной растворимости солей тантала и ниобия в некоторых органических раство-

рителях. Наилучшими экстракционными свойствами обладают органические кетоны: метилизобутилкетон и циклогексанон (кетон циклического строения) в присутствии третичного амина трибензиламина ($C_6H_5 - CH_2$)₃N.

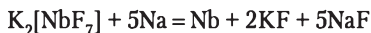
Ионообменную хроматографию проводят в сильно кислой среде для исключения образования гидроксокомплексов ниобия и тантала с последующей полимеризацией мономеров, что затруднило бы дальнейшую сорбцию их ионов. После окончания сорбции ионы Э^{5+} связывают в комплексы, например, с помощью бидентатного лиганда — щавелевой кислоты. В этих условиях комплекс с пятизарядным ниобием устойчивее и поэтому он вымывается из ионообменников в первую очередь.

Для разделения фторированных комплексов элементов группы 5 их подвергают фракционной и многократной кристаллизации, пользуясь различной растворимостью моногидрата оксофторида ниобата калия $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ и гептафторида танталата калия K_2TaF_7 , а также тем, что соединения тантала обладают более выраженными основными свойствами, нежели соединения ниобия.

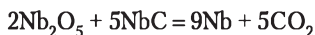
В результате проведенных операций получают либо оксид, либо пятихлориды тантала и ниобия в отдельности. Основные промышленные методы производства чистого металлического Nb — алюминотермический, натриетермический, карботермический. При использовании алюминотермического способа ниобий восстанавливают алюминием из пентаоксида Nb_2O_5 :



В натриетермическом способе ниобий восстанавливают металлическим натрием из гептафторниобата калия $K_2[NbF_7]$:



Карботермическим способом — из смеси Nb_2O_5 и сажи. Сначала получают карбид NbC при 1800°C в атмосфере водорода, затем восстанавливают металл из смеси карбида и оксида ниобия(V) в температурном интервале 1800 — 1900°C в вакууме:



По другому варианту ниобий восстанавливают непосредственно из Nb_2O_5 сажей в одну стадию при высокой

температуре в вакууме. Компактный металл производят методами порошковой металлургии, спекая спрессованные из порошков штабики в вакууме при 2300°C, либо электронно-лучевой и вакуумной дуговой плавкой. Монокристаллы Nb высокой степени чистоты получаются при бесстигельной электронно-лучевой зонной плавке.

Тантал (элемент Z 73, Ta) — синеватый металл серого цвета со слегка свинцовым оттенком, с исключительно прочной связью между атомами, что обуславливает большие значения его температур плавления (~3000°C) и кипения (~5500°C). Металл 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°C). В природе встречается в виде двух изотопов: ^{181}Ta (99,9877%) и радиоактивного нуклида ^{180}Ta (0,0123%) с $T_{1/2} = 10^{12}$ лет. Известны 15 радиоактивных изотопов тантала с массовыми числами от 172 до 186 а.е.м. и $T_{1/2}$ от 10,5 мин у ^{186}Ta до 115,1 сут. у ^{182}Ta .

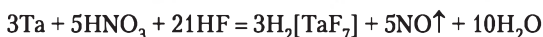
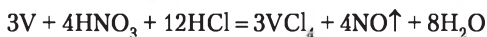
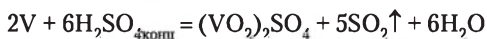
Кропотливой обработкой: обогащением, рудоразборкой, гравитационными методами с последующей флотацией, электромагнитной, электростатической или радиометрической сепарацией — создают танталовые концентраты. Они содержат до 60% (и даже больше) оксидов тантала и ниобия. Дальнейшая обработка происходит по той же технологии, как уже описано относительно ниобия. Конечными продуктами разделения обычно являются: пентаоксид тантала Ta_2O_5 , гептафторотанталат калия $\text{K}_2[2\text{TaF}_7]$ или пентахлорид тантала TaCl_5 .

Элемент **дубний** (элемент Z 105, Db) был получен в ядерных реакциях с участием ускоренных тяжелых ионов. В настоящее время известны радиоактивные изотопы с массовыми числами от 255 до 269 а.е.м. Наиболее устойчивым радионуклидом является ^{268}Db с $T_{1/2} = 32$ ч.

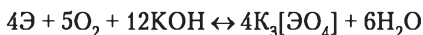
Химические свойства

Простые вещества

В обычных условиях металлы группы 5 отличаются высокой химической стойкостью. Ванадий на холоде растворяется только в концентрированных кислотах: серной, азотной, плавиковой (фтороводородной) и их смесях, в том числе «царской водке», ниобий и тантал — только в смеси HF и HNO_3 :



Металлы группы 5 не реагируют с растворами щелочей, но при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода) образуют анионные комплексы, отвечающие их высшей степени окисления:



По сравнению со свойствами ванадия реакционная способность элементов ниобия и тантала заметно сдвигается в сторону усиления металлических качеств. Степени окисления меняют свой характер и устойчивость. Низшие положительные степени окисления нестабильны, поэтому их соединения малочисленны и плохо изучены. Отличие от ванадия состоит и в том, что их единственным стабильным состоянием является не +4 (как у V), а +5. Причем характер соединений в этом случае для ниобия и тантала несколько различается (например, по кислотным свойствам оксидов). Ниобий в виде металла химически более активен, и его высший оксид обладает более выраженными кислотными свойствами, чем оксид тантала. В водных растворах ионы ниобия сравнительно легче восстанавливаются, тогда как у тантала это качество обнаруживаются в меньшей степени. В исследованиях по химии этих двух элементов указывается на существование состояний окисления +5, +4, +3, +2 и даже +1. Однако во всех опубликованных работах отмечается, что соединения ниобия и тантала низших степеней окисления образуются с трудом и не имеют большого практического значения.

Коррозионную и химическую устойчивость металлов группы 5 объясняют наличием поверхностной тонкой, прозрачной и инертной оксидной пленки.

Соединения тантала повторяют довольно близко свойства аналогичных соединений ниобия. В основном, известны соединения, где тантал имеет степень окисления +5. Однако при действии восстановителей могут возникать вещества с более низкими степенями окисления этого эле-

мента. В расплавленных щелочах тантал окисляется с образованием солей танталовой кислоты, которые скорее можно считать смешанными оксидами $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$; $4\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. В плавиковой кислоте тантал растворяется с образованием фторидных анионных комплексов: $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_8]^{3-}$. Комплексы неустойчивы и гидролизуются, в водном растворе находят продукты их гидролиза $[\text{TaOF}_5]^{2-}$, $[\text{TaOF}_6]^{3-}$.

При нагревании они реагируют с неметаллами, образуя:

1) галогениды; пентафторид ванадия получается при 20°C ; тетрахлорид VCl_4 образуется при прямом хлорировании; известен VBr_3 и аналогичные производные у ниобия и тантала EHal_5 (Hal — галогены);

2) оксиды, например: VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 (первые два проявляют основные свойства, третий амфотерен, четвертый следует отнести к кислотным оксидам);

3) соли и комплексные соединения;

4) сульфиды (ES , ES_2 , пентасульфид ванадия V_2S_5);

5) нитриды;

6) силициды и т.д.

Важнейшие соединения элементов группы 5

Соединения с водородом

Гидриды элементов группы 5 — серые или сходные с металлами вещества (в зависимости от степени измельчения). При увеличении содержания водорода возрастает хрупкость материала. Эти вещества имеют нестехиометрический состав $\sim\text{EH}_x$ ($x = 0,7-1,0$) с ромбической кристаллической решеткой. Они устойчивы на воздухе при комнатной температуре, при нагревании реагируют с кислородом, азотом, водой. Скорости реакций зависят от площади поверхности, наличия поверхностных загрязнений и других факторов. Реакции гидридов металлов группы 5 во многом похожи на реакции соответствующих металлов. Высшие гидриды ниобия и ванадия с предполагаемой стехиометрической формулой $\sim\text{EH}_2$ получают по специальной технологии. Например, NbH_2 получают путем катодного насыщения водородом компактного металла в электролитической ячейке с электролитом 6 г-экв./л H_2SO_4 . Электролиз ведут при силе тока 0,1 А и напряжении ~ 3 В. В течение 2—4 суток весь ниобий превращается в NbH_2 .

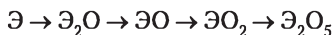
Другой способ — гидрирование металлического ниобия под давлением. Реакцию проводят в небольшом стальном автоклаве, снабженном внешним электрическим нагре-

вателем. Ниобий (в виде кусочков или спрессованного в таблетку порошка), помещенный в автоклав, сначала нагревают до 450°C в высоком вакууме и по возможности полнее обезгаживают. Затем при той же температуре подают водород под давлением ~7 бар, снижают температуру до ~350°C, выдерживают ~1 ч, нагревая до 450°C, снова откачивают. Эти операции многократно повторяют до тех пор, пока не произойдет внезапного сильного поглощения образцом водорода, что свидетельствует об активировании ниобия. После этого давление водорода повышают до ~65 бар, медленно понижают температуру до 20°C и выдерживают при этих условиях в течение нескольких часов. Ниобий полностью превращается в NbH₂.

Все гидриды металлов группы 5 при нагревании до 400—1000°C могут быть в условиях высокого вакуума разложены до металла.

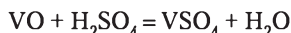
Соединения с кислородом

Оксиды простых веществ элементов группы 5 образуются по следующей схеме при прокаливании мелко раздробленных металлов в токе кислорода:



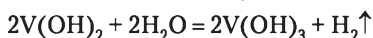
В системе ванадий — кислород взаимодействие начинается при нагревании до температуры примерно 300°C. Получено большое количество оксидов ванадия, характер которых постепенно меняется при переходе от низших оксидов к высшим. Относительно недавно обнаружен **низший оксид ванадия(I) V₂O**. Он нестоек и по своему характеру близок к металлическому состоянию. Его светло-серые кристаллы отливают металлическим блеском, хорошо проводят электрический ток.

Оксид ванадия(II) VO атмосферно стоек, нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли с двухзарядным катионом V²⁺:



Водные растворы ванадия в такой степени окисления (+2) окрашены в фиолетовый, или в бледно-голубой цвет. Растворы солей иона V²⁺ неустойчивы, так как являются очень сильными восстановителями и при стоянии выделяют водород прямо из воды, а ион ванадия переходит в более устойчивые высшие степени окисления. При добавлении к растворам любого даже слабого основания обра-

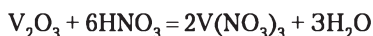
зуется бурый аморфный осадок $V(OH)_2$. В чистом виде, однако, выделить его нельзя, так как этот гидроксид ванадия легко окисляется даже водой и быстро превращается в серо-зеленый гидроксид $V(OH)_3$:



Из особенностей оксида VO можно отметить существование димера V_2O_2 при определенных концентрациях, а также совершенно особое влияние на него температуры. Оксиды обычно делаются нестойкими при высоких температурах и разлагаются. Здесь же наблюдается совершенно удивительное свойство: оксид VO устойчив лишь при высокой температуре. Даже при медленном и постепенном охлаждении он разлагается и переходит в высшие оксиды.

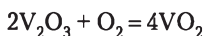
Оксид ванадия, соответствующий степени окисления +3 (V_2O_3), имеет *амфотерный характер* с преобладанием основных свойств. Как кислотные качества можно рассматривать образование им с оксидами MgO, MnO, CaO двойных соединений, а с Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , As_2O_3 непрерывный ряд твердых растворов. С оксидами же щелочных металлов Li₂O и Na₂O получаются соли $LiVO_3$, $NaVO_3$, которые можно считать солями *ванадиевой кислоты*.

Внешне оксид V_2O_3 имеет блестящие черные кристаллы ($T_{пл} = 1970^\circ C$), по структуре подобен корунду; в воде, в растворах щелочей и в кислотах не растворяется, кроме как в плавиковой и азотной кислотах (быстрее всего в кипящей HNO_3):

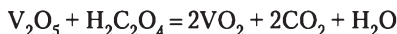


Водные растворы таких солей окрашены в зеленый цвет. Из них добавлением аммиака можно осадить рыхлый серо-зеленый осадок, который считается гидроксидом ванадия в степени окисления +3 ($V(OH)_3$). Отметим, что такое состояние менее устойчиво и менее характерно для ванадия, чем +4 и +5. Поэтому соединения ванадия со степенью окисления +3 стремятся перейти в более стабильное состояние и проявляют, следовательно, свойства восстановителей.

Сине-голубые кристаллы **оксида ванадия(IV) VO_2** на воздухе теряют свою форму, так как вещество гигроскопично. Это наиболее устойчивый оксид ванадия, поэтому его можно получить либо окислением низших оксидов:



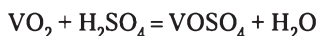
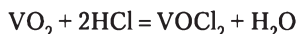
либо восстановлением высшего оксида, например щавелевой кислотой:



Оксид VO_2 *амфотерен* и одинаково легко растворяется как в водных растворах щелочей:

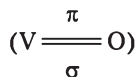


так и в кислотах, образуя *ион ванадила* VO^{2+} :



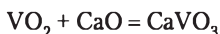
Водный раствор диоксида ванадия не изменяет цвета ни синей, ни красной лакмусовой бумажек, т.е. его амфотерность распределена поровну между кислотными и основными свойствами. Водные растворы солей содержат ванадий не в виде простого катиона, а в виде *иона ванадила*, имеющего две формы существования: VO^{2+} и $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$ и придающего синий цвет растворам.

Химическая связь в катионе кратная, состоящая из σ - и π -связей:



В щелочах образуются соли поливанадиевых кислот $\text{H}_4\text{V}_4\text{O}_9$ или $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_5$, которые называются *ванадатами* или *поливанадатами*. При величине pH 4 из растворов солей можно осадить серовато-бурый *аморфный гидроксид* $\text{VO}(\text{OH})_2$. Если щелочность увеличить до pH 8–10, гидроксид (в соответствии со своими *амфотерными* свойствами) будет растворяться, превращаясь в соли.

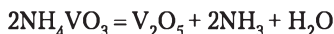
При сплавлении оксида ванадия(IV) с оксидами щелочноземельных металлов получают *ванадаты*:



При этом могут образовываться три ряда ванадатов: CaVO_3 , Ca_2VO_4 , Ca_3VO_5 со сложной структурой.

Наиболее важным и интересным, с точки зрения химика, считается мало растворимый в воде (0,4%) высший *оксид ванадия(V)* V_2O_5 , который может иметь вид красных или красно-желтых кристаллов либо оранжевого порошка.

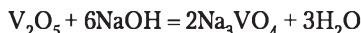
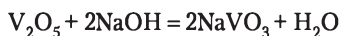
Получается он по реакции ванадия с кислородом. При 600—700°C взаимодействие протекает очень быстро, так как образующийся оксид V_2O_5 расплавляется ($T_{пл} = 675^\circ C$) и скатывается с поверхности металлического ванадия. В лаборатории его получают из метаванадата аммония:



Высший оксид ванадия имеет ярко выраженный кислотный характер и при растворении в воде образует **ванадиевую кислоту**:



Форма существования ванадия в растворе кислоты — в виде катиона VO^{2+} , цвет раствора желтовато-оранжевый. При растворении оксида ванадия(V) в основаниях получают соли изомерных ванадиевых кислот, напоминающих фосфаты:



По форме они соответствуют **мета-** (HVO_3), **орто-** (H_3VO_4) и **пированадиевым** ($H_2V_2O_7$). кислотам. В этом отношении ванадий обнаруживает сходство уже не с азотом, а с фосфором.

Особенность ванадия (в степени окисления +5) при растворении в сильных кислотах — образовывать комплексные соединения, содержащие до девяти-двенадцати атомов ванадия на молекулу. Другим отличительным свойством оксида V_2O_5 можно считать способность в расплавленном состоянии проводить электрический ток, скорее всего вследствие диссоциации на ионы:



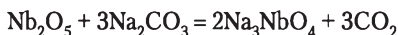
Характер гидратных форм оксидов ванадия меняется закономерно с изменением степени его окисления. В состоянии наибольшего окисления он образует кислоты, подобные кислотам фосфора и мышьяка, элементов, которые являются неметаллами и *p*-элементами. Таким образом, можно сказать, что в высшей степени окисления у ванадия преобладают свойства неметалла.

Сопоставив приведенные данные об оксидах ванадия с аналогичными сведениями о подобных соединениях дру-

гих членов группы 5, можно прийти к следующему выводу: по количеству оксидов и по числу состояний окисления ванадий далеко превосходит элементы своей группы.

Число соединений с кислородом у ниобия невелико, значительно меньше, чем у ванадия. Объясняется это тем, что в соединениях, соответствующих степени окисления +4, +3 и +2, ниобий крайне неустойчив. Если атом этого элемента начал отдавать электроны, то он стремится отдавать все пять, чтобы обнажить стабильную электронную конфигурацию.

Если сравнивать ионы одной и той же степени окисления ванадия и ниобия, то у последнего обнаруживается усиление металлических свойств. Кислотный характер **оксида ниобия(V)** Nb_2O_5 заметно слабее, чем у оксида ванадия(V). Кислоту при растворении он не образует. Лишь при сплавлении со щелочами или карбонатами проявляются его кислотные свойства:



Эта соль — ортониобат натрия — похожа на такие же соли ортофосфорной и ортованадиевой кислот. Однако у фосфора ортоформа самая устойчивая, а попытка получить ортониобат в чистом виде не удается. При обработке сплава водой выделяется не соль Na_3NbO_4 , а метаниобат NaNbO_3 . Это бесцветный труднорастворимый в холодной воде мелкокристаллический порошок. Следовательно, *у ниобия в высшей степени окисления более устойчива не орто-, а мета-форма соединений.*

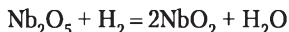
Из других соединений оксида ниобия(V) с основными оксидами известны диниобаты $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{O}_7$, напоминающие о пирокислотах, и полиниобаты (как тень полифосфорных и поливанадиевых кислот) с примерными формулами $\text{K}_7\text{Nb}_5\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Упомянутые соли, отвечающие высшему оксиду ниобия, содержат этот элемент в составе аниона. Форма этих солей позволяет считать их производными ниобиевых кислот. В чистом виде эти кислоты получить нельзя, так как их скорее можно рассматривать как оксиды, имеющие связь с молекулами воды. Например, мета-форма — это $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а орто-форма — $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Наряду с такого рода соединениями у ниобия есть и другие, где он уже входит в состав катиона. Ниобий не образует простых солей типа сульфатов, нитратов и т.д. При взаимодействии с гидросульфатом натрия NaHSO_4 появляется вещество со сложным катионом: $\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$. Катион ниобия в этой соли напоминает катион ванадия

с той лишь разницей, что здесь ион пятизарядный, а у ванадия степень окисления в ионе ванадила равна четырем. Такой же катион NbO_3^+ входит, в состав некоторых комплексных солей. Оксид Nb_2O_5 довольно легко растворяется в водной фтороводородной кислоте. Из таких растворов можно выделить комплексную соль $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

На основании рассмотренных реакций можно сделать вывод, что ниобий в высшей степени окисления может входить как в состав анионов, так и в состав катионов. Это значит, что пятивалентный ниобий *амфотерен*, но все же со значительным преобладанием кислотных свойств.

Существует несколько способов получения Nb_2O_5 : первый — взаимодействие ниобия с кислородом при нагревании; второй — прокаливание на воздухе солей ниобия сульфида, нитрида или карбида; третий, наиболее обычный метод, — обезвоживание гидратов. Из водных растворов солей концентрированными кислотами осаждается гидратированный оксид $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Затем при разбавлении растворов происходит выпадение белого осадка оксида. Обезвоживание осадка $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением теплоты. Вся масса накаляется. Происходит это из-за превращения аморфного оксида в кристаллическую форму. Оксид ниобия может быть двух цветов. В обычных условиях он белый, но при нагревании приобретает желтую окраску. Если, однако, охладить оксид, цвет исчезает. Оксид тугоплавок ($T_{\text{пл}} = 1460^\circ\text{C}$) и нелетуч.

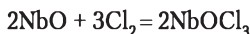
Более низким степеням окисления ниобия соответствуют NbO_2 и NbO . Первый из них представляет собой черный с голубым отливом порошок. Получают NbO_2 из Nb_2O_5 , отбирая кислород от Nb_2O_5 магнием или водородом при температуре около тысячи градусов:



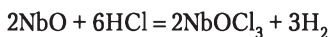
На воздухе это соединение легко переходит обратно в высший оксид Nb_2O_5 . Оксид нерастворим ни в воде, ни в кислотах. Все же ему приписывают кислотный характер на основании взаимодействия с горячей водной щелочью; при этом, однако, происходит окисление до пятизарядного иона. В отличие от Nb_2O_5 , оксид NbO_2 проводит электрический ток. При нагревании сильным переменным током можно заставить NbO_2 отдать свой кислород.

При потере кислорода NbO_2 переходит в оксид NbO , в дальнейшем довольно быстро отщепляется и весь кислород. О низшем оксиде ниобия NbO известно немного.

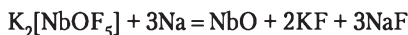
Он имеет металлический блеск и по виду похож на металл, прекрасно проводит электрический ток. Словом, ведет себя так, будто кислорода в его составе нет. Даже подобно типичному металлу бурно реагирует с хлором при нагревании и превращается в оксихлорид:



Из соляной кислоты вытесняет водород наподобие металлического цинка:

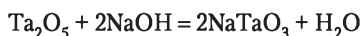


Получить в чистом виде NbO можно прокаливанием уже упоминавшейся комплексной соли $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ с металлическим натрием:

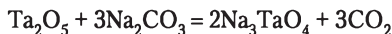


Оксид NbO имеет самую высокую из всех ниобиевых оксидов температуру плавления 1935°C . Чтобы «очистить» ниобий от кислорода, температуру повышают до $2300\text{—}2350^\circ\text{C}$, тогда одновременно с испарением происходит распад NbO на кислород и металл. Происходит рафинирование (очистка) металла.

Оксид тантала(V) Ta_2O_5 — белый порошок, нерастворимый ни в воде, ни в кислотах (кроме H_2F_2). Очень тугоплавкий ($T_{\text{пл}} = 1875^\circ\text{C}$). Кислотный характер оксида выражен довольно слабо и проявляется при реакции с расплавами щелочей:



или карбонатов:

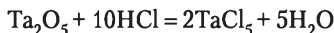


Таким образом в основном оксид тантала(V) повторяет свойства аналогичного соединения ниобия. Однако имеются и отличия: во-первых, температура плавления оксида тантала(V) на 400°C выше, чем у оксида ниобия(V), во-вторых, Ta_2O_5 (плотность $8,71\text{ г/см}^3$) почти в два раза тяжелее Nb_2O_5 ($4,55\text{ г/см}^3$); в-третьих, сплавление с карбонатом натрия в случае оксида тантала происходит труднее; в-четвертых, соли «танталовой кислоты» и щелочных металлов гидролизуются сильнее ниобатов; при значении pH 6 происходит выделение студенистого осадка так называемой танталовой кислоты, однако она даже свежеприготовленная не растворяется ни в хлороводородной (соляной), ни в азот-

ной кислотах и в этом не похожа на ниобиевую; в-пятых, гель оксида тантала(V) легче, чем гель оксида ниобия(V) отщепляет воду; после удаления всей воды масса накаляется из-за мгновенной кристаллизации.

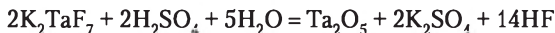
Соли, содержащие тантал в состоянии окисления +4, +5, могут быть нескольких видов: метатанталаты NaTaO_3 , ортотанталаты Na_2TaO_4 , но существуют полиионы пента- и гексатанталаты, кристаллизующиеся вместе с молекулами воды, $[\text{Ta}_5\text{O}_{16}]^{7-}$ и $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. Эти формы позволяют проводить аналогию не только с ниобием, но и с фосфором и мышьяком. С ниобием аналогия более полная, так как пятизарядный тантал образует при реакциях с кислотами катион TaO^{3+} и соли $\text{TaO}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Ta}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3$.

При 1000°C Ta_2O_5 взаимодействует с хлором и хлороводородом:

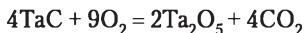


Следовательно, можно утверждать, что и для оксида тантала(V) характерна *амфотерность* с преобладанием кислотных над основными свойствами.

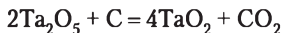
В технике Ta_2O_5 получают из двойного дифторида $2\text{KF} \cdot \text{TaF}_5$ разложением его разбавленной H_2SO_4 :



Полученная таким способом студенеобразная масса загрязнена адсорбируемыми из раствора веществами. В чистом виде оксид получают прокаливанием металла в токе кислорода или окислением соединений, например карбидов:



Чистый Ta_2O_5 не изменяется при прокаливании на воздухе, в атмосфере сероводорода и парах серы. Известны соединения и меньшей степени окисления, но они менее стабильны. При высокой температуре в смеси с углем оксид тантала(V) превращается в TaO_2 :



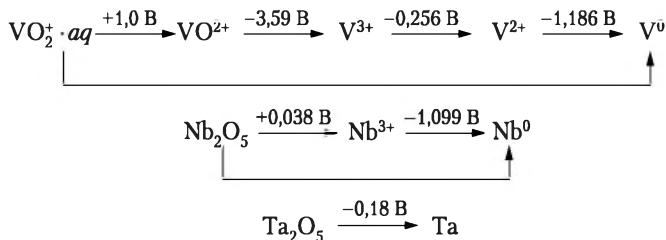
Гидроксид, соответствующий оксиду тантала(V), получается нейтрализацией кислых растворов четырехлористого тантала. Эта реакция также подтверждает неустойчивость степени окисления тантала +4.

Таким образом, *кислородные соединения с высшей степенью окисления +5 наиболее характерны для элементов*

группы 5. Высшие **оксиды** $\text{Э}_2\text{O}_5$ обладают кислотными свойствами, а соответствующие им соли содержат Э^{5+} в структуре анионов. Высокая степень окисления +5 достигается только в присутствии окислителей. В кислородных соединениях доминирует ковалентный характер химических связей, что присуще атомам неметаллов. Вклад ионного характера проявляется в реакциях в кислых растворах при переходе от высокой степени окисления к низким степеням, которые стабильны только в восстановительной среде. Термодинамическая устойчивость $\text{Э}_2\text{O}_5$ возрастает в ряду $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$, что видно из сопоставления значений энергии Гиббса образования твердых оксидов:

$\Delta_f G_{298}^0$ [кДж/моль]	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
	-1427	-1776	-1908

Количественную оценку окислительно-восстановительных свойств элементов ванадия, ниобия и тантала дают диаграммы Латимера:



В стандартных условиях наиболее устойчивы соединения ванадия в степени окисления +4, а соединения ванадия(V) являются окислителями. Соединения с V(III), V(II) и V^0 обладают восстановительными свойствами. Диаграммы Латимера для ниобия и тантала выглядят значительно проще.

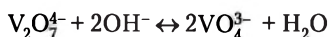
Кислоты, гидроксиды и их производные

Ванадиевые кислоты. Формально при гидратации V_2O_5 (по аналогии с P_2O_5) образуются кислоты общей формулы $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ванадиевая кислота (степень окисления ванадия +5), подобно фосфорной и мышьяковой, имеет три формы: HVO_3 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (мета-), H_3VO_4 ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (орто-), $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (пиро-). Сами кислоты в чистом виде не получают, но соли их можно осадить

из раствора. Например, регулированием кислотности среды можно выделить серебряную соль во всех трех формах:

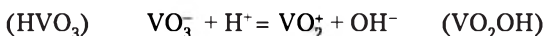
при pH	4,3–4,7	5,5–5,8	6,0–6,5
осадок	AgVO_3	$\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$	Ag_3VO_4

В нейтральной и щелочной средах устанавливается равновесие в образовании анионов:



Аналогичные соли были выделены и для других ионов металлов (например, соли натрия).

Наиболее устойчивой в водных растворах является метаванадиевая кислота, которая все время именуется как просто ванадиевая. Это соединение обладает признаками *амфотерности*, которые более значительны, чем у фосфорных кислот. Для нее возможны направления электролитической диссоциации как с отщеплением H^+ , так и OH^- .



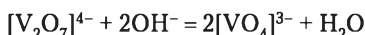
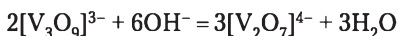
Существование VO_2^+ можно доказать тем, что хлороводородная (соляная) кислота реагирует с раствором ванадиевой кислоты и окисляется до свободного хлора:



Следовательно, в этом случае проявляются некоторые признаки основания.

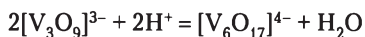
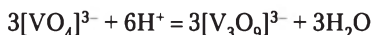
По цвету раствора и по солям, выделяющимся из него, можно судить, в форме ионов каких кислот присутствует ванадий в растворе.

При растворении в воде оксида ванадия(V) появляется желтая окраска, которая может меняться и даже исчезать совсем в зависимости от среды. Такая особенность объясняется возможностью иона VO_3^- существовать в различных формах. Желтый цвет обусловлен присутствием этого иона в тримерной форме $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$. При сильной щелочной среде раствор бесцветен: там находятся ионы пиро- и ортованадиевых кислот:

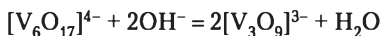


По мере уменьшения щелочности окраска опять становится желтой и даже оранжевой. Это связано с изменением

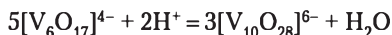
формы существования иона VO_3^- от $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$ в щелочной среде и $[\text{VO}_4]^{3-}$ в нейтральной до $[\text{V}_6\text{O}_{17}]^{4-}$ в кислой:



При подщелачивании процесс идет в обратную сторону:



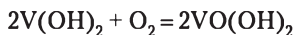
Оранжевый цвет приписывается присутствию иона декаванадата:



который может быть выделен из раствора в виде оранжевой соли гексадекагидрата кальция $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Реально же в небольших количествах присутствуют и другие соединения, заключающие в составе молекулы до 12 атомов ванадия.

Четырехвалентному ванадию соответствуют предполагаемые кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$; H_2VO_3 ; H_4VO_4 и H_6VO_5 . Соединения элемента в такой степени окисления становятся в растворе производными ванадила.

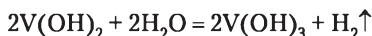
Ванадию со степенями окисления +3, +2 соответствуют основания $\text{V}(\text{OH})_3$ и $\text{V}(\text{OH})_2$. Оба они образуются при действии щелочи на растворы, содержащие соответственно ионы V^{3+} и V^{2+} . В этих состояниях окисления ионы ванадия ведут себя как типичные ионы металлов. Отличает их разве только неустойчивость. Ванадий стремится перейти в свое самое стабильное состояние +4. Поэтому оба основания на воздухе легко окисляются до степени окисления ванадия +4, т.е. являются восстановителями:



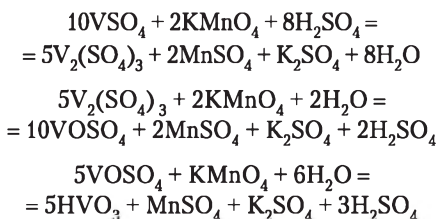
Из-за неустойчивости в чистом виде гидроксиды не получены. Они могут существовать некоторое время при действии щелочей на растворы солей ванадия: $\text{V}(\text{OH})_3$ в виде рыхлого зеленого осадка, а $\text{V}(\text{OH})_2$ — буро-коричневого. Однако соли основания $\text{V}(\text{OH})_3$ вполне устойчивы.

Низшие степени окисления достигаются восстановлением в кислой среде и, например, добавление H_2SO_4 сопровождается полимеризацией ванадат-ионов, которые восстанавливает цинковая пыль на первой стадии до метаванадата VOSO_4 , где ванадий имеет степень окисления +4. На вто-

рой стадии протекает дальнейшее восстановление $V^{4+} \rightarrow V^{3+}$ до образования $V_2(SO_4)_3$. Все образующиеся соединения стабилизирует вода ($\cdot aq$), т.е. они подвергаются гидролизу в водных растворах. Последняя стадия восстановления приводит к продукту реакции $V_2(SO_4)_3$, который более устойчив к гидролизу и V^{2+} легко окисляется даже водой:



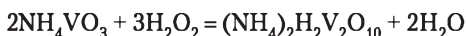
Обратный процесс превращений можно наблюдать, прибавляя последовательно растворы сильных окислителей ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.):



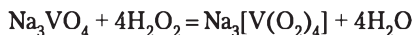
Переходы характеризуются изменениями окраски.

Из солей ванадиевых кислот растворимы соли одновалентных металлов (K, Na и т.д.), а ванадаты аммония, двух- и трехвалентных металлов труднорастворимы.

Пероксиды элементов пятой группы являются производными от их кислот с заменой части кислорода на пероксидную группу $-O-O-$, что может быть осуществлено, например, действием гидропероксида H_2O_2 на метаванадаты:

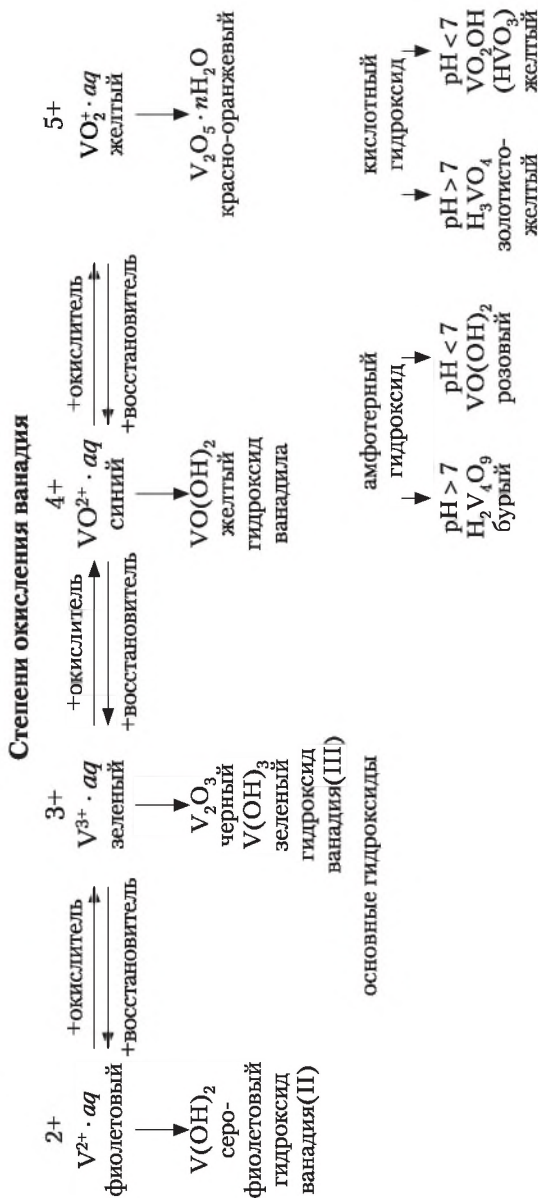


или на ванадат щелочного металла в сильнощелочной среде:



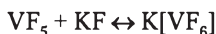
В структуру соли входит разное число групп O_2^{2-} . Сами по себе и в щелочной среде такие соединения устойчивы, а при подкислении образуются свободные **надкислоты** общей формулы $H_4\bar{E}_2O_x$, где $x > 7$. Они постепенно разлагаются с выделением кислорода. Некоторые **пероксo-ванадаты** получают в виде твердых кристаллогидратов, например $K_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$, либо в виде аквакомплексов — $K_3[VO_2(O_2)_2(H_2O)]$. Разбавленная серная кислота, разрушая подобные пероксидные соли, позволяет выделить **пероксокислоты** ($HNbO_4 \cdot nH_2O$, $HTaO_4 \cdot nH_2O$).

Ниже приведена схема образования различных гидроксидов ванадия в зависимости от степени окисления:



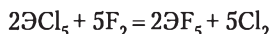
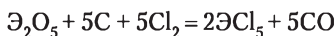
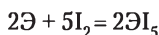
Галогениды элементов группы 5

Из галогенидов пятивалентного ванадия известен только пентафторид VF_5 , бесцветное кристаллическое вещество, возгоняющееся при 111°C . Водой VF_5 полностью гидролизуется. В реакции с KF пентафторид образует анионное комплексное соединение $[\text{VF}_6]^-$:



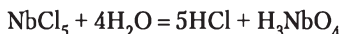
Реакция обратима, равновесие сдвигается влево при 300°C , что приводит к распаду образовавшегося комплекса. Возможная комплексная кислота HVF_6 не выделена, но получены соли некоторых металлов (калия, серебра, бария).

Высшие пентахлориды ниобия NbCl_5 и тантала TaCl_5 , а также пентофториды, пентабромиды и пентайодиды получают одним из следующих способов:



Пентагалогениды летучи, легкоплавки, химически активны. Кристаллы фторидов группы 5 тетрамерны $(\text{ЭF}_5)_4$, а у хлоридов и бромидов димерны $(\text{ЭHal}_5)_2$.

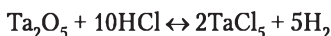
Пентафторид NbF_5 ($T_{\text{пл}} = 76^\circ\text{C}$) в жидком состоянии и в парах бесцветен. Остальные пентагалогениды ниобия ярко окрашены: NbCl_5 — желтый, NbBr_5 — пурпурно-красный, NbI_5 — коричневый. Все они возгоняются без разложения в атмосфере соответствующего галогена; в парах они мономеры. Температуры их плавления и кипения возрастают при переходе от хлора к бром и йоду. Пентагалогениды хорошо растворяются в органических растворителях: эфире, хлороформе, спирте. Водой они полностью разлагаются — гидролизуются. В результате гидролиза получаются две кислоты: галогеноводородная и, например, ниобиевая:



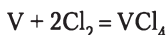
Когда гидролиз нежелателен, то вводят какую-либо сильную кислоту и равновесие указанного выше процесса смещается в сторону NbCl_5 . В таком случае пентагалогенид растворяется, не подвергаясь гидролизу.

Для ванадия и ниобия характерно образование **оксогалогенидов** общей формулы ЭOHal_3 , способных давать

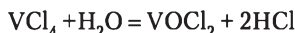
двойные соли $3\text{MeF} \cdot 2\text{VOF}_3$, $3\text{MeF} \cdot 2\text{VO}_2\text{F}$ и $2\text{MeF} \cdot \text{VO}_2\text{F}$, производные от оксофторида ванадия. Жидкий оксохлорид ванадия VOCl_3 получают при нагревании V_2O_5 действием сухого HCl в присутствии P_2O_5 в качестве водоотнимающего средства для связывания образующейся в реакции воды. Соль VOCl_2 (имеет катион VO^{2+}) получается при растворении V_2O_5 в концентрированной хлороводородной кислоте. Все оксогалогениды гидролизуются водой с образованием, например, ванадиевой или теоретически ниобиевой кислот. Высшие галогениды легко предельно гидролизуются до галогеноводородной кислоты и гидратированного пентаоксида. Взаимодействие Ta_2O_5 с хлороводородом (при 500°C) протекает без образования оксогалогенидов:



Тетрахлорид ванадия VCl_4 (степень окисления +4) получают взаимодействием элементов при нагревании:



При длительном нагревании VCl_4 распадается на VCl_3 и Cl_2 , а в контакте с водой гидролизуетс:



При еще более длительном нагревании VCl_4 с безводным фтороводородом образуется VF_4 , который при последующем еще более продолжительном нагревании претерпевает диспропорционирование до VF_3 и VF_5 . Тетрафторид ванадия гигроскопичен и легко гидролизуетс водой аналогично VCl_4 до VOF_2 .

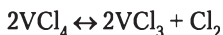
Тетрахлорид тантала TaCl_4 термически разлагаетс до TaCl_3 , который, взаимодействуя с пентахлоридом, образует тетрахлорид тантала (две равновесные стадии):



Тетрахлорид тантала разлагаетс водой согласно уравнению



что подтверждает неустойчивость четырехзарядного состояния для тантала. Почти аналогичны равновесные реакции у галогенидов ванадия(IV). Например:



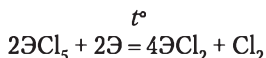
Эти реакции используют для получения галогенидов в низших и высших степенях окисления.

Безводный трифторид VF_3 зеленовато-желтого цвета и плавится лишь при температуре выше 800°C . Трихлорид — красно-фиолетовые кристаллы — устойчив в отсутствие влаги. Менее устойчивы бромид и йодид.

Состояние окисления +2 для ванадия наименее устойчиво. Однако осторожным восстановлением из смеси паров тетрахлорида и водорода может быть получен дихлорид в виде бледно-зеленых кристаллов:



Используют также реакцию взаимодействия высшего галогенида с металлом:



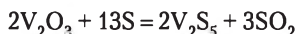
При растворении в воде галогенида ванадия(II) сначала появляется фиолетовая окраска, которая быстро меняется на зеленую. Происходит переход ванадия из двухзарядного иона в трехзарядный. На этом процесс не заканчивается, ванадий стремится перейти в наиболее стабильное состояние +4. Происходит снова изменение цвета раствора. Таким образом реагируют дихлорид, дибромид и диiodид ванадия.

Из соединений, содержащих **ниобий и тантал** в более низкой степени окисления, более всего известны **галогениды**. Все низшие галогениды — твердые кристаллические вещества темного цвета (от темно-красного до черного). Устойчивость их уменьшается по мере понижения степени окисления металла.

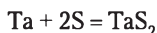
Чем ниже степень окисления, тем менее устойчивы соединения. Хлориды TaCl_3 (черно-зеленый) и TaCl_2 (оливковый) еще могут существовать при обычной температуре, а бромиды и йодиды нестойки и трудны для исследования.

Другие важнейшие соединения элементов группы 5

Из других солей пятивалентного ванадия достаточно полно охарактеризован **сульфид** V_2S_5 . Его проще всего можно получить в виде черного порошка нагреванием V_2O_3 с серой на воздухе при 350°C :



При нагревании до 400°C и в отсутствие воздуха получающийся V_2S_5 способен распадаться на V_2S_3 и серу. В воде V_2S_5 практически нерастворим, но легко растворяется в щелочах. Сульфид тантала(IV) можно получить прямым взаимодействием металла с серой:



Он не очень стоек и горячей водой разлагается с выделением сероводорода, водорода и оксида тантала(V):



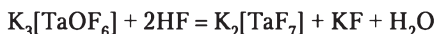
Из других соединений элементов группы 5 интересны **карбиды** и **нитриды**. Особое значение для металлургии имеет **карбид ниобия**. В любой стали, есть углерод; ниобий, связывая его в карбид, повышает качество легированной стали. Обычно при сварке нержавеющей стали, шов имеет меньшую прочность. Введение ниобия в количестве 200 г на 1 т стали помогает исправить этот недостаток. При нагревании ниобий быстрее других металлов образует соединение с углеродом — карбид. Это соединение достаточно пластичное и в то же время способно выдерживать температуру до 3500°C. Слой карбида толщиной всего в 0,5 мм достаточно, чтобы оградить от коррозии металлы. Карбид может получаться при нагревании металла или оксида ниобия(V) с углеродом или углеродсодержащими газами (CH_4 , CO).

Интерес представляют также карбиды тантала: низший карбид Ta_2C и высший карбид TaC . Карбиды тантала исключительно высоко ценятся металлургами. Высший карбид TaC имеет золотистый цвет и необычайно высокую температуру кипения 3800°C ($T_{пл} = 3500^\circ C$). Это близко к температуре на поверхности Солнца. Введение карбидов в сплав повышает его прочность, жаростойкость и уменьшает хрупкость.

Нитрид ниобия (NbN) — соединение, на которое не действуют никакие кислоты и даже «царская водка» при кипячении; устойчив по отношению к воде. Единственное, с чем его можно заставить вступить во взаимодействие — кипящая щелочь. В этом случае он разлагается с выделением аммиака. Нитрид NbN — светло-серый с желтоватым оттенком. Он тугоплавок ($T_{пл} = 2300^\circ C$), имеет особенность — при температуре, близкой к абсолютному нулю (15,6 К или $-267,4^\circ C$), обладает сверхпроводимостью.

Известны также низший нитрид тантала Ta_2N и высший нитрид тантала 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 Ta_2O_5 до $1000-1500^\circ C$ в атмосфере азота и водорода. Высокая температура плавления (около $3000^\circ C$) привлекает к ним внимание. Их используют как тугоплавкое покрытие для различных технических изделий.

Комплексные соединения элементов группы 5 в степени окисления +5 в водных растворах сильно гидролизрованы. Известны анионы комплексного состава, где бидентатным лигандом $C_2O_4^{2-}$ служит щавелевая кислота. Фтороводород полностью вытесняет кислород из координационной сферы тантала(V) в комплексной структуре оксофторида. Это происходит, по-видимому, в связи с близостью размеров радиусов ионов O^{2-} и F^- и значений ЭО кислорода (3,5) и фтора (4,1):



Ионы V^{4+} , V^{3+} и V^{2+} проявляют способность к комплексообразованию, причем катион V^{3+} является наиболее сильным комплексообразователем, координируя как лиганд этилендиаминтетрауксусную кислоту и используя все донорные возможности этого лиганда $[V(ЭДТА)]^-$. Получены комплексы ванадия(III) с лигандами: CN^- , NSC^- , Hal^- и др. Комплексные соединения V^{3+} достаточно хорошо изучены. Можно перечислить некоторые: $(Me^+)_3[V(C_2H_4)_3]$; $(Me^+)_3[VF_6]$; $(Me^+)_3[VCl_6]$; $(Me^+)_3[VCl_5]$; $(Me^+)_3[VCl_4]$ и др., в которых катион V^{3+} является сильным комплексообразователем.

Известные **двойные соли** ванадия(II), которые трудно растворимы в воде, $(Me^+)_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$, быстро не окисляются. Малый заряд $V(II)$ в них и относительно большой радиус иона лимитируют процесс гидролиза подобных солей. Комплексы ниобия и тантала мало изучены.

Практическое применение

Половина легированных сталей всего мирового производства содержит добавки **ванадия**. Именно на это в виде феррованадия идет 95% от общего добываемого количества этого металла. Сплав, содержащий ванадий, становится

тверже, выдерживает значительные динамические нагрузки и меньше истирается. Ванадий обладает высоким сродством к азоту, кислороду и углероду. Соединяясь с малыми их количествами, он значительно повышает качество стали, делает ее мелкозернистой и более вязкой. Она легче переносит удар и изгиб, лучше противостоит разрыву. Легкость ванадия передается сплавам, и они становятся особенно ценными там, где масса играет решающую роль, — в авиации и автомобилестроении.

Другая основная область применения ванадия — химическая промышленность. Ванадиевые катализаторы сочетают способность ускорять получение весьма ценных продуктов со стойкостью к большинству контактных ядов. Такие катализаторы сыграли решающую роль по усовершенствованию технологии получения серной кислоты и увеличению мощности установок. В качестве катализаторов в данном случае применяют пентаоксид ванадия V_2O_5 или соль Ag_3VO_4 , заменившие собой дорогостоящую платину. Пентаоксид ванадия V_2O_5 служит также катализатором в процессе окисления нафталина до ортофталевой кислоты $HOOC-C_6H_4-COOH$. Он используется как катализатор в таких важных процессах, как крекинг нефти, в синтезе уксусной кислоты из этанола и др.

Ванадий используется также в медицине, где некоторые соединения ванадия применяют как дезинфицирующие и лечебные препараты, при производстве сплавов с алюминием, медью и никелем. Добавки в сплавы ванадия от 0,5 до 20% улучшают качество бронз и латуней, придают химическую стойкость никелевым сплавам, а золоту сообщают не свойственную ему твердость.

Самой важной областью применения **ниобия** является производство стали и сплавов. Так, легированная ниобием сталь (200 г ниобия на 1 т стали) приобретает высочайшие антикоррозионные свойства, не теряя пластичности. Ниобием легируют многие цветные металлы. Алюминий перестает растворяться в щелочах, если в него добавлено всего 0,05% ниобия. Сплавы с ниобием применяют в авиации, машиностроении, ядерной энергетике. Из ниобий-содержащих сплавов и чистого ниобия выполнены детали космических ракет и бортовая аппаратура, в том числе искусственных спутников Земли. Из сплавов с ниобием делают аппаратуру для производства высокочистых кислот. Восстановительная хирургия использует ниобиевые нити

для соединения кровеносных сосудов, сухожилий и даже нервов.

Важна роль ниобия и в сварочном процессе. Пока сваривали обычную сталь, особых трудностей не возникало. Однако когда начали сваривать конструкции из специальных сталей сложного химического состава, сварные швы стали терять многие ценные качества свариваемого металла. Ни изменения состава электродов, ни усовершенствование конструкций сварочных аппаратов, ни сварка в атмосфере инертных газов никакого эффекта не давали. Однако если в сталь ввести небольшую добавку ниобия, то можно сваривать специальные металлы, не опасаясь за качество сварного шва. Хрупкость стальному шву придают возникающие при сварке карбиды. Ниобий способен соединяться с углеродом и препятствовать образованию карбидов других металлов, нарушающих свойства сплавов. Карбиды же самого ниобия обладают достаточной вязкостью. Это особенно ценно при сварке котлов и газовых турбин, работающих под давлением и в агрессивной среде.

Ниобий находит применение и в бурно развивающейся атомной энергетике. Он обладает удивительной «прозрачностью» для тепловых нейтронов, т.е. способен пропускать их через слой металла. Искусственная радиоактивность ниобия (получающаяся при контакте с радиоактивными материалами) невелика. Поэтому из него можно делать контейнеры для хранения радиоактивных отходов и установки по их переработке. Другим не менее ценным (для ядерного реактора) свойством ниобия является отсутствие заметного взаимодействия с ураном и другими металлами даже при температуре 1000°C. Расплавленные натрий и калий, применяемые в качестве теплоносителей в атомных реакторах некоторых типов, свободно могут циркулировать по ниобиевым трубам, не причиняя им никакого вреда.

Многие ниобиевые материалы обладают довольно высокой величиной критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Так, например, у германида ниобия Nb_3Ge критическая температура составляет 23,2 К (примерно -250°C). Другое соединение — станнид ниобия — становится сверхпроводником при немного более низкой температуре -255°C, в то время как большинство сверхпроводников известны лишь для температур жидкого гелия (2,172 К). Сверхпроводники из ниобиевых материалов позволяют изготавливать магнитные катушки, создающие чрезвычайно мощные магнитные поля.

Самой важной областью применения **тантала** является производство стали и сплавов для ракетной и космической техники. Сплав, состоящий из 90% тантала и 10% вольфрама в форме листов выдерживает температуру до 2500°C, а более массивные листы — до 3300°C. Еще более жаростойким становится сплав, если на него нанесен слой карбида тантала (выдерживает нагрев свыше 4000°C). Миниатюрные танталовые конденсаторы используют в передатчиках радиостанций, радарных установках и других устройствах. Из тантала делают арматуру ламп — аноды, сетки, катоды и другие нагреваемые детали. Танталовую проволоку используют в вычислительной технике. Из тантала изготавливают фильеры для протяжки нитей в производстве искусственных волокон. Раньше такие фильеры делали из платины и золота. Самые твердые сплавы получают из карбида тантала с никелем в качестве цементирующей добавки. Они настолько тверды, что оставляют царапины даже на алмазе, который считается эталоном твердости по шкале Мооса. В ювелирном деле танталом часто заменяют платину (корпуса часов, браслеты и др.). Соль $K_2[TaF_6]$ является катализатором в производстве каучука. Пентаоксид тантала в стеклопроизводстве придает стеклам высокий коэффициент преломления света. Гидриды тантала успешно служат припоями к контактам на кремниевых полупроводниках. Разработаны способы нанесения танталовых покрытий на сталь, стекло, железо, медь, никель, оксид алюминия, графит, кварц и др. Твердость покрытия составляет 180–200 кг/мм², т.е. очень высокая. В медицинскую практику вошли не только пластинки, но и нити из тантала. Танталовая «пряжа» служит для возмещения мускульной силы. С ее помощью хирурги укрепляют после операции стенки брюшной полости. Возможно также их использование для сшивания порванных сухожилий, кровеносных сосудов и нервов.

Механические качества и химическая стойкость приближают тантал к платине. В химической промышленности используется такое благоприятное сочетание качеств тантала. Из него готовят детали кислотостойкого оборудования химических заводов, нагревательные и охлаждающие устройства, имеющие контакт с агрессивной средой.

Таким образом, ниобий и тантал находят все больше и больше потребителей. Однако их применение сдерживается трудностями получения и, самое главное, высокой

стоимостью очистки этих металлов. С удешевлением производства будет расширяться и сфера их использования.

Элемент **дубний** в настоящее время практического применения не имеет.

Физиологическая активность

Наибольшему воздействию пыли, содержащей **ванадий**, подвержены легкие, бронхи, глаза. Рабочие, вдыхавшие такую пыль даже непродолжительное время, жалуются на раздражение и хрипы в легких, кашель, боли в груди, насморк и першение в горле. Иногда наблюдается удушье, зеленоватый налет на языке и побледнение кожных покровов. Правда, эти признаки исчезают уже вскоре после прекращения вдыхания загрязненного воздуха. Аналогичные результаты были получены и на животных. По данным Агентства по учету токсических веществ и болезней США, других типов воздействия ванадия на организм человека не наблюдается. Данные об отрицательном влиянии ванадия при его поступлении с пищей или при кожном контакте отсутствуют. Тем не менее опыты, проводившиеся на животных, показали, что воздействие сверхвысоких доз, ванадия приводит к смертельному исходу. У беременных животных, подвергавшихся воздействию несколько меньших доз, наблюдались дефекты у новорожденных. У животных, долгое время вдыхавших или получавших с пищей значительные количества ванадия, появлялись незначительные проблемы с печенью и почками. Следует отметить, что дозы ванадия, которые использовались в опытах, многократно превышают концентрации, имеющие место в природе.

Департамент здравоохранения США, Агентство по исследованию рака и Агентство по охране окружающей среды США не относят ванадий к числу канцерогенов. При исследовании животных, длительное время получавших повышенные дозы ванадия с водой, рост числа опухолевых заболеваний не выявлен.

Суммируя различные источники, можно отметить, что ванадий — это микроэлемент, участвующий в регулировании углеводного обмена, сердечно-сосудистой деятельности (в частности, уменьшает выработку холестерина). Ванадий участвует в процессах формирования костей и зубов, роста и метаболизма жиров, а также стимулирует рост и репродукцию клеток, действуя при этом как противораковое

средство. Ванадий вместе с цирконием, сопутствуя серебру, благотворно действует на функции паренхиматозных органов (печень, селезенка, легкие), щитовидной и поджелудочной желез, гипофиза, половых органов, мышечной системы. Хотя дефицит ванадия у человека — редкое явление, однако у подопытных животных нехватка ванадия приводила к ухудшению роста зубов, костей, хрящей и мускулов, а также ослаблению функции размножения. Существуют также американские данные о том, что недостаток ванадия связан с развитием диабета. По крайней мере дефицит ванадия наряду с недостатком хрома и цинка является одним из важнейших индикаторов возможного диабета. Депонируется ванадий в основном в костных и жировых тканях. У человека в этих тканях содержится в среднем 10–25 мг ванадия.

Уровень суточной потребности организма человека в ванадии не установлен, но по экспертным оценкам составляет около 2 мг в день.

Еще в XIX в. ванадий был обнаружен в составе некоторых растений и в ядовитом грибе — бледной поганке. В крови некоторых обитателей морей и океанов (морских ежей и голотурий) содержание ванадия достигает 10%, где он, по-видимому, принимает участие в метаболизме, т.е. в обмене веществ. Животноводы Аргентины вводили в виде микроэлементов соединения ванадия в пищу быков и свиней, в результате чего получили значительный прирост массы животных. Ванадий участвует также в процессе фиксации азота растениями.

Элементы группы 5 **ниобий** и **тантал** к токсичным не относят и используют для протезирования. Физиологическая активность ниобия и тантала не обнаружена.

Физиологическое воздействие **дубния** из-за малого количества полученного вещества не исследовано.

Глава 17

ГРУППА 6

В шестую группу Периодической системы элементов входят *d*-элементы — хром ${}_{24}\text{Cr}$, молибден ${}_{42}\text{Mo}$, вольфрам ${}_{74}\text{W}$ и радиоактивный сиборгий ${}_{106}\text{Sg}$. Все они относятся к самым твердым металлам, обладают высокой химической стойкостью. Их используют в производстве легированных сталей.

Общая характеристика. Электронная конфигурация. Реакционная способность

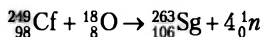
Хром был открыт в 1797 г. Л. Н. Вокленом в минерале крокоите — природном хромате свинца PbCrO_4 . Название хром получил от греческого слова *chroma* — цвет, краска (из-за разнообразия окраски его соединений). Независимо от Л. Н. Воклена хром был открыт в крокоите в 1798 г. немецким ученым М. Г. Клапротом.

Элемент **молибден** открыл в 1778 г. шведский химик К. В. Шееле, выделивший при обработке молибденита азотной кислотой молибденовую кислоту. Шведский химик П. Гьельм в 1782 г. впервые получил металлический молибден восстановлением MoO_3 углеродом. Название элемента Z 42 происходит от латинского слова *molibdena*, которым в средние века обозначали минералы, способные оставлять след на бумаге.

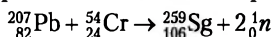
Вольфрам был открыт и выделен в виде вольфрамового ангидрида WO_3 в 1781 г. шведским химиком К. Шееле из минерала тунгстена, позднее названного шеелитом. В 1783 г. испанские химики братья д'Элуяр выделили WO_3 из минерала вольфрамит и, восстановив WO_3 углеродом, впервые получили сам металл, названный ими вольфрамом. Минерал же вольфрамит был известен еще Агриколе (XVI в.) и назван у него *Spuma lupi* — волчья пена (нем. *Wolf* — волк, *Rahm* — пена или овен) в связи с тем, что вольфрам, всегда сопровождая оловянные руды, мешал выплавке олова, переводя его в пену шлаков («пожирает

олово как волк овцу»). Вольфрам отличается тугоплавкостью ($T_{\text{пл}} = 3410^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 6690^\circ\text{C}$).

Трансурановый нестабильный радиоактивный элемент **сиборгий** был синтезирован в 1974 г. в Лаборатории имени Лоуренса Калифорнийского университета в Беркли. Для получения нового элемента была использована реакция



Одновременно и независимо работавшая в Дубне группа Г. Н. Флерова и Ю. Оганесяна опубликовала данные о синтезе 106-го элемента в реакциях слияния ядер свинца и хрома:



Радионуклид с массой 263 а.е.м. оказался более долгоживущим ($T_{1/2} = 1$ с) по сравнению с нуклидом массой 259 а.е.м. ($T_{1/2} = 0,48$ с). Рабочая группа IUPAC в 1993 г. заключила, что работа группы из г. Дубны имела большое значение для дальнейших исследований, но в отличие от работы группы из Беркли не продемонстрировала с достаточной уверенностью образование нового элемента. Поэтому в 1997 г. IUPAC (вопреки своей предыдущей рекомендации, где было высказано согласие на предложение российских ученых назвать элемент «резерфордием») принял решение назвать элемент в честь физика из Беркли Г. Сиборга, который участвовал в открытии плутония и девяти других трансурановых элементов. Г. Сиборг стал первым ученым, при жизни которого элемент был назван его именем. Химические свойства элемента Z 106 пока не исследованы. По местоположению в Периодической таблице элементов в соответствии с зарядом ядра элемент Z 106 размещен в шестой группе после вольфрама.

Валентный электронный уровень хрома и молибдена отвечает формуле $(n - 1)d^5ns^1$; электронная конфигурация валентных электронов вольфрама $5d^46s^2$, а сиборгия — $6d^47s^2$. Валентные электроны двух первых элементов группы перескакивают с s -подуровня на d -подуровень в силу их близкого энергетического состояния, образуя электронную конфигурацию повышенной устойчивости. У нейтрального атома вольфрама электроны, находящиеся на $6s$ -подуровне, не распариваются из-за повышенной устойчивости этой пары. Иногда эти электроны называют «инертной парой». Все указанные элементы, имея на внешнем электронном s -подуровне 1–2 электрона, обладают свойствами металлов, не прини-

мают электронов, не реагируют с водородом. Наличие шести электронов на d - и s -подуровнях создает разные степени окисления атомов: от +2 до +6. В ряду Cr — Mo — W увеличивается тенденция к образованию устойчивых соединений с высшей степенью окисления +6, а с низшей — уменьшается. Химическая активность металлов в ряду Cr — Mo — W становится меньше. При нагревании хром реагирует с хлором и йодом. Молибден в этих условиях реагирует с хлором и бромом, но не с йодом. Вольфрам реагирует непосредственно только с хлором. Фтор со всеми этими металлами реагирует даже на холоде. Наличие незавершенного ($n - 1$) d -подуровня у элементов шестой группы создает возможность различного распределения электронов на валентных оболочках, что и приводит, в итоге, к различным степеням окисления металлов. Термодинамическая стабильность этих состояний зависит от кислотности среды (в кислой среде у вольфрама +6, у хрома +3).

Основные физико-химические характеристики элементов шестой группы Периодической системы элементов приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

Некоторые важнейшие физико-химические характеристики элементов группы 6

Элемент		$_{24}\text{Cr}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{92}\text{W}$	$_{106}\text{Sg}$
Электронная конфигурация изолированного атома		$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$	$6d^4 7s^2$
Радиус атома и иона, нм	Э^0	0,126	0,140	0,141	0,132
	Э^{6+}	0,026	0,041	0,042	0,086 (Э^{4+})
Потенциалы ионизации, эВ	I_1	6,77	7,10	7,98	7,57
	I_2	1505	16,1	17,7	—
	I_3	0,87	27,2	(24,1)	—
	I_4	49,1	46,4	(35,4)	—
	I_5	69,3	61,3	(47,7)	—
	I_6	90,6	68	(60,9)	—
Электроотрицательность по Полингу		1,56	1,30	1,40	—
Степени окисления*		+6; (+5); (+4); +3; +2; (+1); 0	+6; (+5); (+4); (+3); (+2); 0	+6; (+5); (+4); (+3); (+2); 0	+4; +6

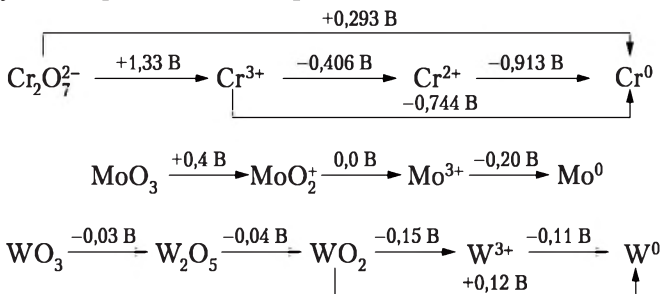
Окончание табл. 17.1

Элемент	$_{24}\text{Cr}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{92}\text{W}$	$_{106}\text{Sg}$
Плотность, г/см ³	7,19	10,2	19,3	35,0
Температура плавления, °C	1875	2620	3395	
Температура кипения, °C	2430	4830	5900	
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}^0}$, В	-0,74	-0,20	-0,11	+0,6 (Э ⁴⁺)

* В скобках приведены неустойчивые степени окисления. Данные для сиборгия предположительные.

Как видно из табл. 17.1, размеры атомов Э⁰ и ионов Э⁶⁺ вольфрама сильно возрастают по сравнению с атомами и ионами хрома. Размеры атомов и ионов молибдена и вольфрама практически тождественны в связи с лантанидным сжатием у атомов переходных металлов в шестом периоде, но в химическом отношении отличие в свойствах молибдена и вольфрама проявляется отчетливо.

Термодинамическую стабильность валентных состояний элементов группы 6 в кислых водных растворах иллюстрируют **диаграммы Латимера**:



Как следует из приведенных диаграмм наиболее устойчивая степень окисления у хрома +3. Для молибдена и вольфрама более стабильна в кислых растворах степень окисления +6.

Нахождение в природе

Шестая группа является четной. Ее элементы более распространены в природе, чем соседние элементы пятой и седьмой групп.

Среднее содержание **хрома** в земной коре (кларк) $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Он образует массивные и вкрапленные руды в ультраосновных горных породах; с ними связано образование крупнейших месторождений хрома. В основных породах содержание хрома достигает $2 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в кислых — $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в осадочных породах (песчаниках) — $3,5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, глинистых сланцах — $9 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Содержание хрома в морской воде 0,00005 мг/л. Известно свыше 20 минералов хрома. Промышленное значение имеют только хромшпинелиды (до 54% Cr) переменного состава с общей формулой $(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_3$. Хромовая руда носит название хромитов или хромистого железняка (потому, что почти всегда содержит железо). Залежи хромовых руд имеются во многих местах. Одно из самых больших месторождений открыто в 1936 г. в Казахстане, в районе Актюбинска. Значительные запасы хромовых руд есть и на Урале; кроме того, хром содержится в ряде других минералов, которые нередко сопровождают хромовые руды, но сами не представляют практической ценности (уваровит, волконскоит, кемерит, фуксит). В нашей стране есть уникальное месторождение природнолегированных железных руд, богатых хромом и никелем. Оно находится в оренбургских степях. На базе этого месторождения построен и работает Орско-Халиловский металлургический комбинат. Большими запасами хромитов располагают Куба, многие страны Азии и Африки.

Молибден — типичный редкий элемент, его содержание в земной коре $1,1 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. Общее число минералов молибдена равно 15, большая часть их (различные молибдаты) образуется в биосфере. В магматических процессах молибден связан преимущественно с кислой магмой, с гранитоидами. В мантии молибдена мало, в ультраосновных породах лишь $2 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Накопление молибдена связано с глубинными горячими водами, из которых он осаждается в форме молибденита MoS_2 (главный промышленный минерал молибдена), образуя гидротермальные месторождения. Важнейшим осадителем молибдена из вод служит H_2S .

На земной поверхности, особенно в щелочных условиях, Mo(IV) легко окисляется до молибдатов, многие из которых сравнительно растворимы. В ландшафтах сухого климата молибден легко мигрирует, накапливаясь при испарении в соляных озерах (до $10^{-3}\%$) и солончаках.

В речных водах молибдена мало (10^{-7} – $10^{-8}\%$). Поступая со стоком в океан, молибден частично накапливается в морской воде (до $1 \cdot 10^{-6}\%$), частично осаждается, концентрируясь в глинистых илах, богатых органическим веществом и H_2S .

Концентрация молибдена в рудах незначительна. Эксплуатируются руды, содержащие десятые и даже сотые доли процента молибдена. Различают несколько видов молибденовых руд:

- простые кварцево-молибденовые руды, в которых молибденит залегает в кварцевых жилах;
- кварцево-молибдено-вольфрамитовые руды, содержащие наряду с молибденитом вольфрамит;
- скарновые руды, в которых молибденит часто с шеелитом и некоторыми сульфидами (пирит, халькопирит) залегает в кварцевых жилах, заполняющих трещины в скалах (окремененных известняках);
- медно-молибденовые руды, в которых молибденит сочетается с сульфидами меди и железа — это наиболее важный источник получения молибдена.

Более 60% запасов молибдена и около 70% его добычи приходится на медно-молибден-порфировые месторождения. Из них молибден добывается попутно с медью. Самое большое в мире месторождение молибдена — Клаймакс (США) было открыто в 1924 г. в штате Колорадо и законсервировано с 1995 г. в связи с опасностью перепроизводства молибденовой продукции. Крупнейший рудник не будет разрабатываться до тех пор, пока запасы месторождения Empire в том же комплексе, в 100 км к востоку от Клаймакса, не будут истощены. Добыча молибденосодержащих руд в США ведется в штате Колорадо, Нью-Мексико, Айдахо. Попутное извлечение молибдена с медью идет в штатах Аризона и Юта. Точной информации о потенциальных ресурсах молибдена в Китае до сих пор нет, известно лишь, что основная добыча ведется в семи провинциях: Ляонин, Шаньси, Хэбэй, Хэнань, Цзянси, Гирин и Шандун. Основная часть месторождений в Канаде расположена на территории Британской Колумбии. Ресурсы молибдена в Центральной и Южной Америке представлены в основном медно-молибден-порфировыми месторождениями, крупнейшими из которых владеет чилийская государственная корпорация Codelco. Кроме того, Мексика и Перу располагают весомыми запасами молибдена. В России раз-

ведано десять месторождений молибдена, семь из которых промышленно осваиваются. Медно-молибден-порфировые месторождения есть в Сибири: крупнейшее в стране Сорское месторождение в Хакасии, уникальное по своим минералого-физическим и технологическим свойствам Жирекенское и Бугдаинское месторождения в Восточном Забайкалье, Орехитканское в Бурятии. Разведаны также месторождения Агаскырское (Хакассия) и Лабаш в Беломорском районе Карелии. С 1940 г. разрабатывается скарновое Тырнаузское вольфрамо-молибденовое месторождение на Северном Кавказе в Кабардино-Балкарии. В Читинской области есть жильно-молибденовое месторождение — Шахтаминское, временно законсервированное вследствие истощения основных ресурсов. Руда с крупнейших Сорского и Жирекенского месторождений перерабатывается Сорским и Жирекенским горно-обогатительными комбинатами.

Помимо молибденовых руд, источником молибдена служат также некоторые молибденосодержащие медные и медно-свинцово-цинковые руды.

Вольфрам — довольно редкий элемент, его кларк составляет $1,3 \cdot 10^{-4}\%$ по массе (57-е место среди химических элементов). Вольфрам встречается, главным образом, в виде вольфраматов железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Наиболее распространенный минерал — вольфрамит — представляет собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$. Это тяжелые твердые кристаллы цвета от коричневого до черного, в зависимости от того, какой элемент преобладает в их составе. Если больше марганца ($\text{Mn} : \text{Fe} > 4 : 1$), то кристаллы черные, если же преобладает железо ($\text{Fe} : \text{Mn} > 4 : 1$) — коричневые. Первый минерал называют гюбнеритом, второй — ферберитом. Из других минералов вольфрама промышленное значение имеет шеелит — вольфрамат кальция CaWO_4 . Он образует блестящие, как стекло, кристаллы светло-желтого, иногда почти белого цвета. Шеелит обладает способностью к люминесценции. Если его осветить ультрафиолетовыми лучами, он флуоресцирует в темноте ярко-синим цветом. Примесь молибдена меняет окраску свечения шеелита: она становится бледно-синей, а иногда даже кремовой. Это свойство шеелита, используемое в геологической разведке, служит поисковым признаком, позволяющим обнаружить залежи минерала.

Как правило, месторождения вольфрамовых руд связаны с областями распространения гранитов. Крупные кристаллы вольфрамита или шеелита — большая редкость. Обычно минералы лишь вкраплены в древние гранитные породы. Средняя концентрация вольфрама в них всего 1—2%, поэтому извлекать его довольно трудно. Всего известно около 15 собственных минералов вольфрама. Среди них расоит и штольцит, представляющие собой две различные кристаллические модификации вольфрамата свинца $PbWO_4$. Другие минералы являются продуктами разложения или вторичными формами обычных минералов — вольфрамита и шеелита, например, вольфрамовая охра и гидротунгстит, являющийся гидратированным оксидом вольфрама, образовавшимся из вольфрамита; русселит — минерал, содержащий оксиды висмута и вольфрама. Единственный неоксидный минерал вольфрама — тунгстенит WS_2 , основные запасы которого сосредоточены в США. Обычно содержание вольфрама в разрабатываемых месторождениях лежит в пределах от 0,3 до 1,0% WO_3 .

Все вольфрамовые месторождения имеют магматическое или гидротермальное происхождение. В процессе охлаждения магмы происходит дифференциальная кристаллизация, поэтому шеелит и вольфрамит часто обнаруживаются в виде жил там, где магма проникала в трещины земной коры. Большая часть вольфрамовых месторождений сосредоточена в молодых горных цепях — Альпах, Гималаях и Тихоокеанском поясе. По данным Американской геологической службы (U. S. Geological Surveys) в Китае находится порядка 62% мировых запасов вольфрама. Значительные залежи этого элемента разведаны также в США (Калифорния, Колорадо), Канаде, России, Южной Корее, Боливии, Бразилии, Австралии и Португалии.

Мировые запасы вольфрамовых руд оцениваются в $2,9 \cdot 10^6$ т в пересчете на металл. Наибольшими запасами обладает Китай ($1,8 \cdot 10^6$ т), второе место делят Канада и Россия ($2,6 \cdot 10^5$ и $2,5 \cdot 10^5$ т соответственно). На четвертом месте находятся США ($1,4 \cdot 10^5$ т), однако сейчас почти все американские месторождения законсервированы. Среди остальных стран весомыми запасами обладают Португалия (запасы 25 000 т), Северная Корея (35 000 т), Боливия (53 000 т) и Австрия (10 000 т). Ежегодная мировая добыча вольфрамовых руд составляет $5,95 \cdot 10^4$ т в пересчете на металл, из которых 83% извлекается в Китае. В России

добывается 3400 т, в Канаде — 3000 т. На Кинг-Айленде в Австралии добывается 2000—2400 т вольфрамовой руды в год. В Австрии шеелит добывается в Альпах (провинции Зальцбург и Штайрмарк). В северо-восточной Бразилии разрабатывается совместное месторождение вольфрама, золота и висмута с предполагаемым запасом золота 1 млн унций и 30 000 т оксида вольфрама. Объемы ежегодной добычи в Португалии оцениваются в 720 т вольфрама в год. В России основные месторождения вольфрамовых руд расположены в двух регионах: на Дальнем Востоке (Лермонтовское месторождение, 1700 т концентрата в год) и на Северном Кавказе (Кабардино-Балкария, Тырныауз). Завод в Нальчике перерабатывает руду в оксид вольфрама и паравольфрамат аммония.

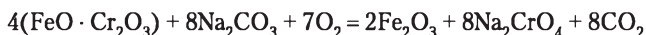
Сиборгий — искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается. Представляет только научный интерес.

Простые вещества. Получение

Как металлы хром, молибден и вольфрам имеют сероватый цвет, металлический блеск, высокие $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ (см. табл. 17.1). В ряду стандартных электродных потенциалов эти элементы стоят до водорода. Окислительно-восстановительный потенциал (E^0) у хрома максимален. Он легче переходит в раствор как более активный металл.

Хром (элемент Z 24, Cr) представляет собой твердый, пластичный, довольно тяжелый, ковкий металл серо-стального цвета. Известно 24 изотопа хрома с массовыми числами от 42 до 66 а.е.м. Изотопы ^{52}Cr , ^{53}Cr и ^{54}Cr являются стабильными. Изотопный состав природного хрома: ^{50}Cr (4,35%, $T_{1/2} = 1,8 \cdot 10^{17}$ лет), ^{52}Cr (83,79%), ^{53}Cr (9,50%) и ^{54}Cr (2,36%). Из искусственных радиоактивных изотопов наиболее важен ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27,8$ сут.), который применяется как изотопный индикатор. Основные степени окисления +2, +3 и +6, реже +4, +5 и +1.

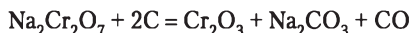
При получении хрома первой задачей является выделение его оксида(III). Для этого пользуются обычно следующими схемами процессов. Хромистый железняк сплавляют с содой в присутствии кислорода:



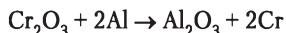
Затем выделенный из сплава Na_2CrO_4 переводят в $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по следующей схеме:



а последний восстанавливают до Cr_2O_3 углем:

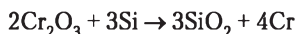


Металлический хром получают из оксида хрома(III) алюмотермическим способом при нагревании до 500–600°C по следующей схеме:



Хром, полученный этим способом, содержит алюминия и железа десятые доли процента, а кремния, углерода и серы — сотые доли процента.

Используют также силикотермический способ получения технически чистого хрома. В этом случае хром из оксида восстанавливается кремнием по реакции



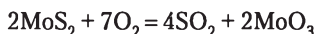
Эта реакция проводится в дуговых печах. Для связывания кремнезема в шихту добавляют известняк. Чистота силикотермического хрома примерно такая же, как и алюмотермического, хотя, разумеется, содержание в нем кремния несколько выше, а алюминия несколько ниже. Для получения хрома пытались применить и другие восстановители — углерод, водород, магний. Однако эти способы не получили широкого распространения.

Хром высокой степени чистоты (примерно 99,8%) получают либо электролизом концентрированных водных растворов CrO_3 или Cr_2O_3 , содержащих H_2SO_4 , либо электролизом сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом хром выделяется на катоде из алюминия или нержавеющей стали. Полная очистка от примесей достигается обработкой хрома особо чистым водородом при высокой температуре (1500–1700°C). Возможно также получение чистого хрома электролизом расплавов CrF_3 или CrCl_3 в смеси с фторидами натрия, калия, кальция при температуре около 900°C в атмосфере аргона.

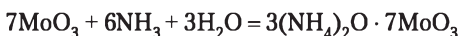
Молибден (элемент Z 42, Mo) — светло-серый тугоплавкий металл. Известен 31 изотоп молибдена с массовыми числами от 83 до 113 а.е.м. Из них стабильные: ^{92}Mo , ^{94}Mo — ^{98}Mo . Шесть этих изотопов и ^{100}Mo (с периодом полураспада $1,0 \cdot 10^{19}$ лет) встречаются в природе: ^{92}Mo (14,84%), ^{94}Mo (9,25%), ^{95}Mo (15,92%), ^{96}Mo (16,68%), ^{97}Mo (9,55%), ^{98}Mo (24,13%), ^{100}Mo (9,63%). Самые нестабильные изо-

топы элемента Z 42 имеют периоды полураспада менее 150 нс. Наиболее устойчивая степень окисления +6, реже +5, +4, +3 и +2.

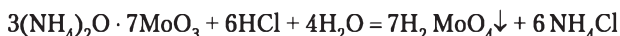
Основным сырьем для производства молибдена, его сплавов и соединений служат стандартные молибденитовые концентраты, содержащие 47–50% Mo, 28–32% S, 1–9% SiO₂ и примеси других элементов. Концентрат подвергают окислительному обжигу при 570–600°C в многоподовых печах или печах кипящего слоя. Продукт обжига огарок содержит MoO₃, загрязненный примесями:



Чистый MoO₃, необходимый для производства металлического молибдена, получают из огарка двумя путями: возгонкой при 950–1100°C и химическим методом. Химический метод состоит из нескольких стадий. Сначала огарок выщелачивают 40%-ной аммиачной водой, переводя молибден в раствор в виде парамолибдата аммония (3(NH₄)₂O · 7MoO₃ · nH₂O):

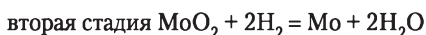
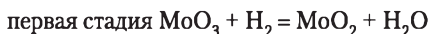


После очистки раствора от примесей Cu, Fe осуществляют его подкисление хлороводородной кислотой при этом в осадок выпадает молибденовая кислота:



прокаливанием которой в муфельных печах с вращающейся трубой при 450–500°C получают чистый MoO₃, содержащий не более 0,05% примесей.

Металлический молибден может быть получен в виде порошка восстановлением MoO₃ в токе сухого водорода, углеродом и углеродсодержащими газами, а также металлотермическими методами с использованием алюминия и кремния. Промышленный способ производства чистого порошкообразного молибдена, превращаемого затем в металл, состоит в восстановлении MoO₃ водородом. Процесс ведут в трубчатых печах в две стадии: первая при 550–700°C, вторая при 900–1000°C:

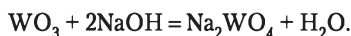
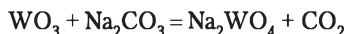
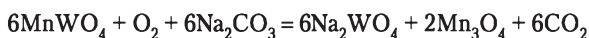
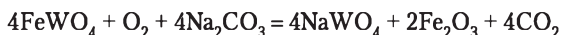


После восстановления порошки молибдена содержат примерно 0,25–0,3% кислорода. Средний размер частиц

порошков молибдена составляет 0,5–2 мкм. Молибденовый порошок превращают в компактный металл методом порошковой металлургии или методом плавки. В первом случае получают сравнительно небольшие заготовки (сечением 2–9 см² при длине 450–600 мм). Порошок молибдена прессуют в стальных пресс-формах под давлением 200–300 Мн/м² (2000–3000 кгс/см²). После предварительного спекания (при 1000–1200°C) в атмосфере водорода заготовки (штабики) подвергают высокотемпературному спеканию при 2200–2400°C. Спеченный штабик обрабатывают давлением (ковка, протяжка, прокатка). Более крупные спеченные заготовки (100–200 кг) получают при гидростатическом прессовании в эластичных оболочках. Заготовки в 500–2000 кг производят дуговой плавкой в печах с охлаждаемым медным тиглем и расходуемым электродом, которым служит пакет спеченных штабиков. Кроме того, используют электроннолучевую плавку молибдена.

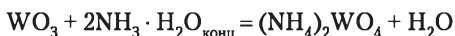
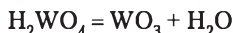
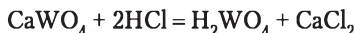
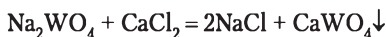
Вольфрам (элемент Z 74, W) — тугоплавкий металл светло-серого цвета. Известно 33 изотопа вольфрама с массовыми числами от 158 до 190 а.е.м. В природе обнаружено пять изотопов, три из которых являются стабильными: ¹⁸⁰W (доля среди природных изотопов 0,120%), ¹⁸²W (26,498%), ¹⁸⁶W (28,426%), а два слабо радиоактивны — ¹⁸³W (14,314%, $T_{1/2} = 1,1 \cdot 10^{17}$ лет), ¹⁸⁴W (30,642%, $T_{1/2} = 3 \cdot 10^{17}$ лет). Наиболее характерна степень окисления +6. Известны соединения со степенями окисления вольфрама +5, +4, +3, +2 и 0.

Первичная руда вольфрамит, представляющая собой твердый раствор вольфраматов железа и марганца (Fe, Mn)WO₄, содержит около 0,5% оксида вольфрама. После флотации и отделения немагнитных компонентов остается порода, содержащая порядка 70% WO₃. Затем обогащенная руда (и окисленный лом вольфрама) выщелачивается с помощью карбоната или гидроксида натрия:



Полученный раствор освобождается от механических примесей, а затем подвергается переработке. Первоначально осаждается вольфрамат кальция с последующим его разло-

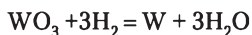
жением соляной кислотой и растворением образовавшегося WO_3 в водном аммиаке:



Иногда очистку первичного вольфрамата натрия осуществляют с помощью ионообменных смол. Конечный продукт процесса — паравольфрамат аммония.

Другим способом выделения вольфрама из обогащенной руды является обработка хлором или хлороводородом. Этот метод основан на относительно низкой температуре кипения хлоридов и оксохлоридов вольфрама (300°C). Способ применяется для получения особо чистого вольфрама.

Основным промежуточным продуктом в производстве вольфрама является паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$. Его прокаливанием получают оксид вольфрама(VI), который затем обрабатывают водородом при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ и получают порошок металлического вольфрама:



Сиборгий (элемент Z 106, Sg) — металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 298 К (25°C). Цвет неизвестен, но, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Получено несколько изотопов сиборгия с массовыми числами 258—266 и 271 а.е.м., различающихся периодом полураспада. Наибольший период полураспада (2,4 мин) имеет ^{271}Sg . Элемент получен искусственно, в природе не существует. Практического значения не имеет.

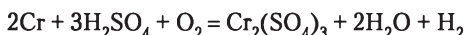
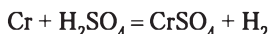
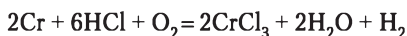
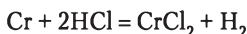
Химические свойства

Простые вещества

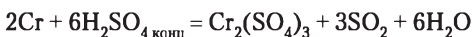
В обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь с фтором, но при достаточном нагревании

более или менее энергично соединяются и с другими типичными металлоидами. Общим для них является отсутствие химического взаимодействия с водородом.

При переходе в подгруппе сверху вниз ($\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$) химическая активность металлов уменьшается. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам. Хром растворим в разбавленных HCl и H_2SO_4 . При взаимодействии в отсутствие воздуха образуются соли Cr^{2+} , а на воздухе — соли Cr^{3+} :



В холодных концентрированных азотной и серной кислотах хром *пассивируется* (не растворяется). Это объясняется наличием на его поверхности защитной оксидной пленки Cr_2O_3 , которая при действии этих кислот упрочняется. Однако при сильном нагревании хром растворяется в указанных кислотах:



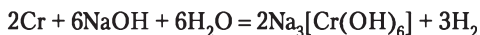
На молибден разбавленные и концентрированные кислоты при обычной температуре не действуют. Однако этот металл при сильном нагревании взаимодействует с концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 с образованием осадка молибденовой кислоты и выделением SO_2 или NO_2 :



Вольфрам весьма устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям (кроме смеси HF и HNO_3). Последние способны растворять все элементы группы 6:



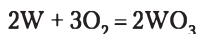
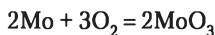
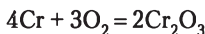
Растворы щелочей на элементы группы 6 практически не действуют. Однако расплавы щелочей в присутствии паров воды и отсутствии воздуха очень медленно реагируют с хромом с выделением H_2 .



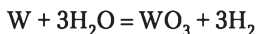
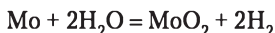
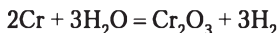
В холодных растворах щелочей молибден и вольфрам являются очень стойкими. Молибден несколько корродирует в растворах горячих щелочей. Указанные металлы интенсивно окисляются расплавленными щелочами в присутствии окислителей с образованием солей своих высших кислот — молибденовой и вольфрамовой, а именно молибдатов и вольфраматов:



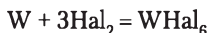
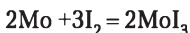
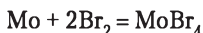
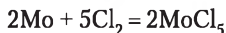
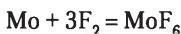
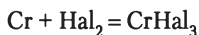
В обычных условиях все металлы группы 6 довольно устойчивы. Однако при высоких температурах (выше 600°C) они способны соединяться с кислородом, давая соответствующие оксиды (для хрома со степенью окисления +3, для молибдена и вольфрама +6):



с парами воды, также давая соответствующие оксиды (для хрома со степенью окисления +3, для молибдена +4, для вольфрама +6):



с галогенидами (для хрома со степенью окисления +3, для молибдена +6; +5; +4 и +3, для вольфрама +6):



При высоких температурах элементы группы 6 взаимодействует также с азотом, углем, серой, кремнием, бором,

фосфором и другими неметаллами, образуя соответствующие соединения, например, сульфиды Cr_2S_3 , MoS_2 , WS_2 ; карбиды Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 ; нитриды ЭN или $\text{Э}_2\text{N}$, силициды CrSi и т.п.

С другими металлами группа $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ образует **интерметаллические соединения** (переменного состава), которые придают уникальные свойства сплавам.

Для молибдена и вольфрама в степенях окисления +6 характерно образование **гетерополисоединений**, например хорошо растворимых сильных гетерополикислот: $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ и $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, имеющих по результатам рентгеноструктурного анализа сложную пространственную полимерную структуру с центральным гетероатомом P(V) и октаэдрами в гетерополианионе. Из других гетерополикислот известны такие, где на 12 атомов металла приходится один атом Si(IV) , B(III) , Ge(IV) или As(V) . Они стабильны в кислых средах, не разрушаются концентрированными минеральными кислотами (не разлагаются связи $\text{Mo} - \text{O} - \text{Mo}$ и $\text{W} - \text{O} - \text{W}$).

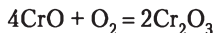
Важнейшие соединения элементов группы 6

Соединения с кислородом

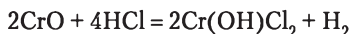
Оксиды, гидроксиды и кислоты. Свойства оксидов и гидратов элементов группы 6 изменяются от основных до кислотных в зависимости от степени окисления металла. Хром образует пять оксидов: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 , Cr_2O_5 , CrO_3 , в которых имеет соответственно степени окисления +2, +3, +4, +5, +6, но оксиды хрома со степенями окисления +4, +5 неустойчивы. Молибден также образует ряд оксидов со степенями окисления в них молибдена от +2 до +6. В настоящее время установлен состав четырех оксидов вольфрама: оксида вольфрама(IV) WO_2 ; промежуточных оксидов $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, или $\text{WO}_{2,72}$; $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, или $\text{WO}_{2,90}$; и оксида вольфрама(VI) WO_3 .

Оксид хрома(II) CrO , гидроксид хрома(II) Cr(OH)_2 .

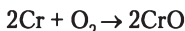
CrO — красные кристаллы или черный пирофорный порошок с температурой плавления 1550°C . Кристаллический CrO устойчив на воздухе, не растворим в воде, но интенсивно окисляется при температуре выше 100°C кислородом воздуха, переходя в оксид хрома(III):



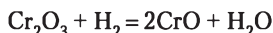
Реагирует с HCl с выделением водорода:



С разбавленными HNO_3 и H_2SO_4 не взаимодействует, но медленно растворяется в концентрированных кислотах. Оксид хрома(II) не растворяется в растворах щелочей. Инертный, черного цвета CrO получается на воздухе при 700°C :



CrO получают также восстановлением оксида Cr(III) атомарным водородом в момент выделения или при нагревании в атмосфере H_2 :

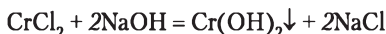


При нагревании в вакууме оксид хрома(II) диспропорционирует:

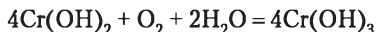


Оксид хрома(II) является сильным восстановителем.

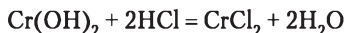
Гидроксид Cr(OH)_2 коричневого или желтого цвета осаждается из растворов солей Cr(II) щелочами в отсутствие кислорода:



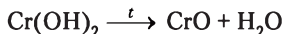
Произведение растворимости Cr(OH)_2 составляет $2,0 \cdot 10^{-20}$. Cr(OH)_2 является сильным восстановителем, на воздухе быстро окисляется до гидроксида хрома(III):



Гидроксид Cr(OH)_2 проявляет только основные свойства ($K_1 \cdot K_{2\text{осн}} = 10^{-17}$), взаимодействует с кислотами с образованием солей хрома(II):



При термическом разложении этого гидроксида получается черный оксид хрома CrO :



Все водные растворы солей хрома(II) окрашены в синеголубой цвет из-за образования гидратированного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В реакции с аммиаком получают комплексные аммиакаты, например: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_2 \cdot \text{Cr(OH)}_3$.

В системе оксидов хрома обнаруживается также оранжевого цвета **оксид Cr_3O_4** (смешанный оксид состава $\text{CrO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), существующий при температурах выше

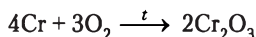
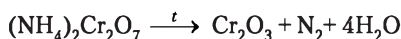
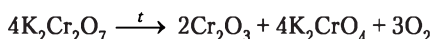
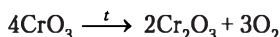
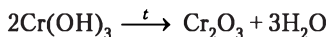
1550°C. Он обладает температурой плавления 1700°C и имеет искаженную структуру шпинели.

Оксид молибдена(II) $\text{MoO}_{0.93-0.97}$. При действии паров калия на кислородные соединения молибдена образуется ряд продуктов, содержащих $\text{K}_{1.5}\text{MoO}_3$, $\text{K}_{0.6}\text{MoO}_2$. Под действием воды или спирта они превращаются в растворимый молибдат, кислород и черный мало растворимый осадок, обладающий сильными восстановительными свойствами и отвечающий составу среднему между $\text{MoO}_{0.93}$ и $\text{MoO}_{0.97}$.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 , гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

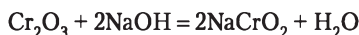
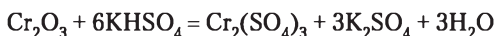
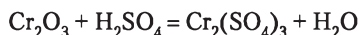
Оксид хрома(III) Cr_2O_3 (минерал эсколаит) имеет структуру типа корунда (форма). Его цвет меняется от светло-зеленого у тонкодисперсного материала до почти черного у больших кристаллов. При нагревании зеленый цвет обратимо переходит в коричневый. Cr_2O_3 заметно летуч при температуре выше 1200°C. Cr_2O_3 химически малоактивен. Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворим в сильных кислотах лишь при длительном нагревании.

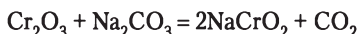
Может быть получен при прокаливании гидроксида хрома(III), некоторых соединений хрома(VI), включая дихроматы калия и аммония, а также окислением металлического хрома:



Оксид высокой чистоты рекомендовано получать окислением хроморганических соединений, например этилбензолхрома.

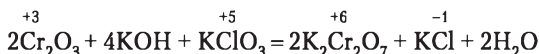
Проявляет *амфотерные* свойства. При взаимодействии Cr_2O_3 с кислотами, кислыми солями, щелочами и содой получаются соединения хрома со степенью окисления (+3):





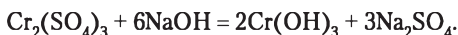
При сплавлении с оксидами или карбонатами металлов образуются соли, называемые **хромитами**. В приведенных примерах это хромит натрия — NaCrO_2 .

При сплавлении со смесью щелочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления (+6):

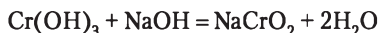
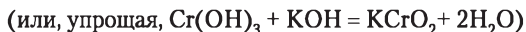
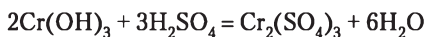


В данном примере получается соединение, называемое дихромат калия, — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

При действии щелочей или аммиака на водные растворы солей Cr(III) образуется гелеобразный осадок гидроксида хрома(III) $\text{Cr(OH)}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

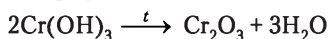


Растворимость этого гидроксида в воде $1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе при 25°C . Окраска (голубая, зеленая, зеленовато-черная или фиолетовая), а также химическая активность гидроксида хрома(III) зависят от условий осаждения. Гидроксид обладает *амфотерными* свойствами, растворяется как в кислотах (ведет себя как основание) с образованием солей хрома(III), так и в щелочах (ведет себя как кислота) с образованием хромитов, имеющих анион CrO_2^- :



Хромитами с общей формулой RCrO_2 называются соли **хромистой кислоты HCrO_2** . Хромиты обладают различной окраской — от темно коричневой до совершенно черной и обычно встречаются в виде сплошных массивов. Хромит мягче многих других минералов, температура плавления хромита зависит от его состава и находится в интервале $1545\text{--}1730^\circ\text{C}$. Хромит имеет металлический блеск и почти нерастворим в кислотах.

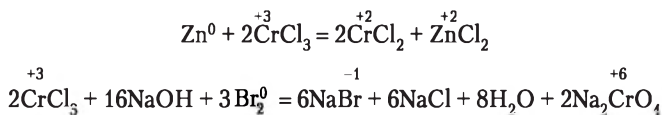
При прокаливании гидроксида хрома(III) образуется оксид хрома(III) Cr_2O_3 :



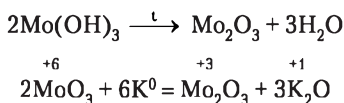
Оксогидроксид CrOОН известен в виде нескольких модификаций. Модификация (минерал гримальдит) образует кристаллы голубовато-серого, голубовато-зеленого или коричнево-красного цвета; плотность — 4,12 г/см³. Модификация зеленого цвета (минерал гвианит) имеет плотность 4,57 г/см³. Третья модификация (минерал бресуэллит) красно-коричневого цвета. Описана изумрудно-зеленая модификация со структурой типа бемита. Есть указания на существование еще одной модификации серо-фиолетового цвета. Оксигидроксид устойчив на воздухе, практически не реагирует с минеральными кислотами и растворами щелочей. Образуется CrOОН при неполном обезвоживании Cr(OH)₃.

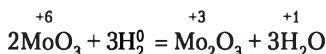
Имеется также целый ряд **гидроксохроматов Cr(III)**, например [Cr(OH)₂]₂CrO₄, который выпадает из растворов, содержащих Cr(III) и Cr(VI) при pH 3–4; коричневое аморфное вещество, содержащее дополнительно 5–5,5 молекулы воды. Известны также гидроксохроматы Cr(OH)₂(HCrO₄)·4H₂O (при стоянии с маточным раствором он превращается в CrO₂·2H₂O) и Cr₅(OH)₉(CrO₄)₃·nH₂O. Все они аморфные, легко растворяются в разбавленных минеральных кислотах и растворах щелочей, при нагревании обезвоживаются и при 250°C разлагаются. Гидроксохроматы хрома(III) общей формулы xCr₂O₃·yCrO₃·nH₂O часто называют **хромихроматами**.

Соли хрома(III) имеют фиолетовую или темно-зеленую окраску. По химическим свойствам напоминают бесцветные соли алюминия. Соединения Cr(III) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



Оксид молибдена(III) Mo₂O₃. Матово-черный порошок. Плотность равна 7,07 г/см³. Мало растворим в воде. Получают дегидратацией гидроксида молибдена(III), восстановлением жидким калием или водородом оксида молибдена(VI):

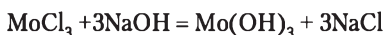




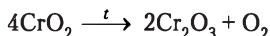
Гидроксид молибдена(III) $\text{Mo}(\text{OH})_3$ — черно-коричневое аморфное вещество. Мало растворим в воде и разбавленных минеральных кислотах. Разлагает воду в щелочной среде с выделением водорода:



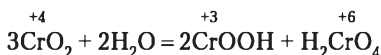
Получают действием щелочей на соединения трехвалентного молибдена:



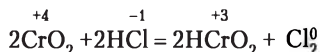
Оксид хрома(IV) CrO_2 кристаллизуется в структуре типа рутила; ферромагнетик, обладает металлической проводимостью. При 110°C переходит в парамагнитное состояние (без изменения структуры). При 510°C разлагается до Cr_2O_3 :



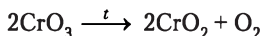
На воздухе устойчив, при длительном кипячении в воде диспропорционирует на CrOOH и H_2CrO_4 :



При действии соляной кислоты окисляет ее с выделением Cl_2 :



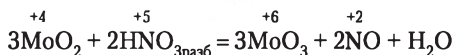
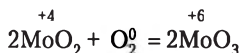
Получают CrO_2 разложением CrO_3 или Cr_5O_{12} либо Cr_3O_8 в гидротермальных условиях:



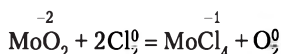
Известна аморфная парамагнитная форма CrO_2 коричневого или черного цвета. Она содержит следы воды и обычно немного меньше кислорода; ее формулу иногда пишут $\text{Cr}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При полном обезвоживании разлагается. Указывалось также на существование оксидов Cr_4O_7 и Cr_6O_{11} .

Оксид молибдена(IV) MoO_2 . Серый аморфный порошок или фиолетово-коричневые парамагнитные моноклинные кристаллы. Плотность равна $6,47 \text{ г/см}^3$. Устойчив

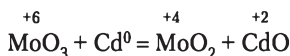
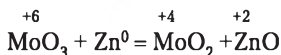
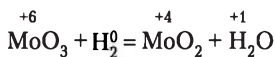
на воздухе, медленно сублимируется в вакууме при 1100°C. Выше 1030°C возгоняется с частичным разложением на Mo и MoO₃. Обладает свойствами полупроводников. Не растворим в воде. При нагревании на воздухе или при действии разбавленной HNO₃ окисляется до MoO₃:



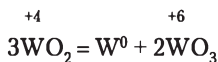
Реагирует с Cl₂ при температуре выше 130°C:



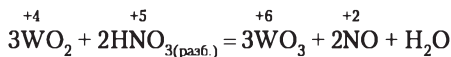
MoO₂ не взаимодействует с минеральными кислотами и щелочами. Получают диоксид молибдена восстановлением MoO₃ водородом, цинком, кадмием при нагревании, окислением Mo парами воды при 830°C, нагреванием смеси MoO₃ с Mo при 730°C:



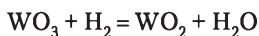
Оксид вольфрама(IV) WO₂ — темно-коричневого цвета, при температуре 1530°C плавится с разложением на W и WO_{2,72}. Диспропорционирует в твердой фазе при 900—1000°C с образованием W и паров WO₃:



Имеет плотность 10,9—11,1 г/см³. Не растворим в воде, соляной кислоте и разбавленной H₂SO₄, окисляется HNO₃:



Получают восстановлением WO₃ водородом при 575—600°C:

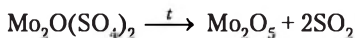
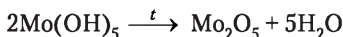


Оксид Cr_5O_{12} содержит хром в двух степенях окисления Cr(VI) Cr(III). По-видимому, это вещество переменного состава, чья область однородности лежит в интервале составов $\text{CrO}_{2,4} - \text{CrO}_{2,48}$ (по другим данным, от $\text{CrO}_{2,385}$ до $\text{CrO}_{2,430}$). Мелкие черные иглы. Не растворим в воде, растворим в разбавленных минеральных кислотах. Оксид, полученный при высоких давлениях, разлагается концентрированной H_2SO_4 при кипячении.

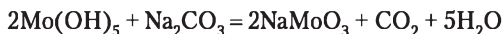
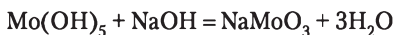
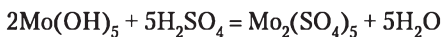
Оксид Cr_2O_5 также содержит хром в двух степенях окисления, его структурная формула: $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$. Описаны две его модификации — моноклинная антиферромагнитная и существующая при высоких давлениях ромбическая, для которой предложена формула Cr_6O_{15} . Это черные пластинчатые кристаллы. Не реагирует с водой и разбавленными кислотами, растворим в концентрированной H_2SO_4 при комнатной температуре. Получается при термическом разложении CrO_3 или Cr_3O_8 в атмосфере O_2 (270–300°C).

Как гидрат Cr_2O_5 можно рассматривать гидроксидхромат $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждающийся из водных растворов. Это коричневое аморфное вещество, растворимое в разбавленных кислотах и щелочах; при 100–160°C обезвоживается, при 250–350°C разлагается.

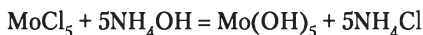
Оксид молибдена(V) Mo_2O_5 . Получается в виде темно-фиолетового порошка при дегидратации гидроксида молибдена(V) в токе газообразного CO_2 (или азота), а также разложением соединений $\text{Mo}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ в токе азота.



Гидроксид молибдена(V) $\text{Mo}(\text{OH})_5$. Красно-коричневое вещество. Плохо растворимо в воде и растворимо в кислотах, гидроксидах, карбонатах щелочных металлов:



Получают обработкой раствора соединений молибдена(V) аммиаком или ацетатом натрия:



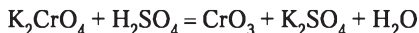
Оксид Cr_3O_8 [или $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{Cr}_3\text{O}_{10})$] — очень мелкие темно-коричневые кристаллы; антиферромагнетик; быстро разлагается водой; получают разложением CrO_3 на воздухе ($270\text{--}300^\circ\text{C}$), в атмосфере O_2 (240°C) или гидротермальным его разложением (270°C).

Оксид $\text{WO}_{2,72}$ — красно-фиолетового цвета, устойчив в интервале температур $585\text{--}1700^\circ\text{C}$; ниже 585°C диспропорционирует с образованием WO_2 и $\text{WO}_{2,90}$. Имеет плотность $7,72\text{ г/см}^3$.

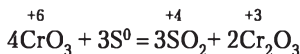
Декахромат хрома $\text{Cr}_2(\text{Cr}_{10}\text{O}_{31})_3$, или $\text{CrO}_{2,906}$, является первичным продуктом термического разложения CrO_3 . Черный аморфный порошок с плотностью $2,88\text{ г/см}^3$; разлагается, начиная с 240°C , с образованием CrO_3 и Cr_3O_8 .

Оксид $\text{WO}_{2,90}$ — синего цвета, устойчив в интервале температур $485\text{--}1500^\circ\text{C}$; ниже 485°C диспропорционирует с образованием WO_2 и WO_3 . Имеет плотность $7,15\text{ г/см}^3$.

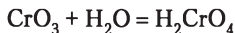
Оксид хрома(VI) CrO_3 (хромовый ангидрид) — темно малиновые игольчатые кристаллы, растворимые в воде. Температура плавления $180\text{--}202^\circ\text{C}$. Обладает кислотными свойствами. Заметно испаряется с диссоциацией в парах, полупроводник. Малоустойчив, начинает разлагаться уже при комнатной температуре. При медленном нагревании при $210\text{--}270^\circ\text{C}$ образуется Cr_3O_8 , при $270\text{--}300^\circ\text{C}$ — Cr_5O_{12} , при $360\text{--}540^\circ\text{C}$ — CrO_2 . Гигроскопичен, расплывается на воздухе. Получают действием избытка концентрированной H_2SO_4 на насыщенный водный раствор дихромата или хромата калия:



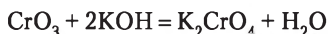
Оксид хрома(VI) — сильный окислитель, одно из самых токсичных соединений хрома:



При растворении CrO_3 в воде образуется **хромовая кислота H_2CrO_4** :



CrO_3 кислотный оксид, реагируя со щелочами, образует желтые хроматы CrO_4^{2-} :

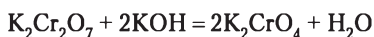


Кислоты хрома, отвечающие его степени окисления +6 и различающиеся соотношением числа молекул CrO_3 и H_2O , существуют только в виде растворов. При растворении кислотного оксида CrO_3 , как указывалось ранее, образуется **монохромовая кислота** (или **хромовая**) H_2CrO_4 . Подкисление раствора или увеличение в нем CrO_3 приводит к кислотам общей формулы $n\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $n = 2, 3, 4$ это соответственно **ди-, три- и тетрахромовые кислоты**. Самая сильная из них — **дихромовая**, т.е. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Хромовые кислоты и их соли — сильные окислители и ядовиты.

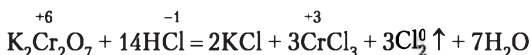
Хроматы — соли хромовых кислот. Соли монохромовой кислоты H_2CrO_4 называют **монохроматами (хроматы)** Me_2CrO_4 , соли дихромовой кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ **дихроматы (бихроматы)** — $\text{Me}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Монохроматы обычно окрашены в желтый цвет. Они устойчивы только в щелочной среде, а при подкислении превращаются в оранжево-красные дихроматы:



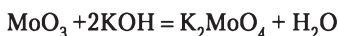
В щелочной среде эта реакция протекает в обратном направлении:

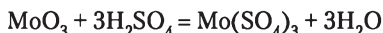
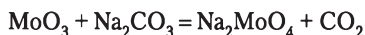


Все дихроматы и хроматы — сильные окислители, особенно если реакции протекают в кислой среде. Так, при нагревании они окисляют хлороводородную (соляную) кислоту до свободного хлора:

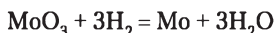
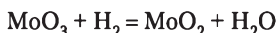


Оксид молибдена(VI) MoO_3 — слабо парамагнитные белые и блестящие, как снег (желтеющие при нагревании), орторомбические кристаллы слоистой структуры. Температуры плавления и кипения составляют соответственно 801 и 1155°C, выше 600°C заметно возгоняется, плотность равна 4,69 г/см³. Плохо растворяется в воде (0,4–2 г/л). Растворяется в избытке растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов, образуя молибдаты, реагирует с минеральными кислотами:

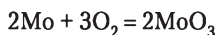
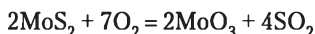




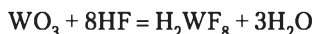
С большинством оксидов при высоких температурах образует различные **молибдаты**. Восстанавливается H_2 до MoO_2 (480°C) и Mo (730°C):



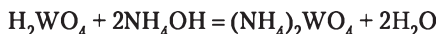
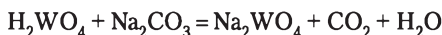
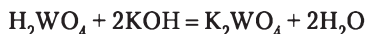
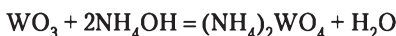
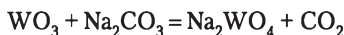
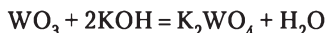
Получают окислением MoS_2 на воздухе при температуре выше 530°C или разложением $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, прокаливанием молибдена на воздухе при 570°C.



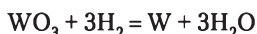
Оксид вольфрама(VI) WO_3 — лимонно-желтого цвета (при нагревании становится оранжевым) с температурами плавления и кипения соответственно 1473 и 1800°C и плотностью 7,2–7,4 г/см³. Заметно возгоняется выше 800°C. В газовой фазе существует в виде ди-, три- и тетрамеров. Практически не растворим в воде (0,02 г/л) и минеральных кислотах (за исключением HF с образованием H_2WF_8):

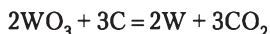


Образует гидрат — **вольфрамовую кислоту H_2WO_4** . С растворами щелочей, Na_2CO_3 , а также NH_3 (при нагревании) WO_3 и H_2WO_4 взаимодействуют с образованием **вольфрамов**:

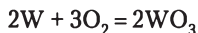
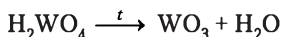


Восстанавливается до металла водородом при 700–900°C, углеродом — при температуре выше 1000°C:





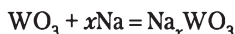
Получают термическим разложением вольфрамовой кислоты или $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $500\text{--}800^\circ\text{C}$, а также окислением W на воздухе выше 500°C :



Анионы вольфрамовых кислот склонны к образованию полисоединений. При реакции с концентрированными кислотами образуются смешанные ангидриды:



При взаимодействии оксида вольфрама с металлическим натрием образуется нестехиометрический вольфрамат натрия, носящий название «вольфрамовая бронза»:



При восстановлении оксида вольфрама водородом в момент выделения образуются гидратированные оксиды со смешанной степенью окисления — «вольфрамовые сини» $\text{WO}_3 \cdot n(\text{OH})_n$, где $n = 0,5\text{--}0,1$.

Пероксиды. Для всех элементов группы 6 характерно образование при взаимодействии с H_2O_2 пероксидных соединений. Хром помимо синего пероксида CrO_5 в кислой среде образует соли **надкислот** H_2CrO_6 и H_2CrO_8 , дающие CrO_5 : $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_5$. Результаты изучения химических и магнитных свойств рассматриваемых соединений говорят в пользу следующих их структурных формул, представленных на рис. 17.1:

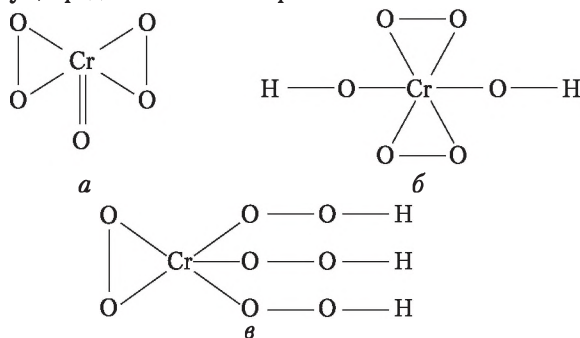


Рис. 17.1. Структурные формулы пероксида CrO_5 (*a*) и надкислот H_2CrO_6 (*б*) и H_2CrO_8 (*в*)

Таким образом, валентность хрома в обеих надкислотах оказывается различной. Соли первой из них обычно окрашены в синий, соли второй — в красный цвет. В зависимости от условий образуются те или другие. Так, осторожным добавлением 30%-ной H_2O_2 к охлажденному до 0°C раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ могут быть получены сине-фиолетовые кристаллы $\text{KHCrO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, медленно разлагающиеся уже при обычной температуре. Коричнево-красные кристаллы K_3CrO_8 могут быть получены действием 30%-ной H_2O_2 на содержащий большой избыток КОН раствор K_2CrO_4 . При обычных условиях они довольно устойчивы и быстро (со взрывом) разлагаются лишь выше 170°C . Строение иона Cr_8^{3-} показано на рис. 17.1.

В водном растворе все пероксидные соединения хрома неустойчивы и быстро разлагаются с выделением кислорода и образованием ионов CrO_2^- (в щелочной среде) или Cr^{3+} (в кислой). Несколько более устойчив пероксид хрома в эфирном растворе. Обработкой аммиачного раствора хромата пероксидом водорода при 0°C может быть получено коричневое пероксидное производное состава $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, в котором хром, по-видимому, четырехвалентен.

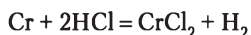
Пероксидные производные молибдена и вольфрама соответствуют преимущественно типу Me_2EO_n , где n изменяется от 5 до 8. Все они производятся от шестивалентных элементов и содержат в кислотном радикале от 1 до 4 пероксидных групп — $\text{O} - \text{O}$ —, замещающих отдельные атомы кислорода. В частности, красный Na_2MoO_8 может быть получен действием 30%-ной H_2O_2 на насыщенный раствор Na_2MoO_4 при 0°C . Это соединение при нагревании взрывается, а при комнатной температуре медленно отщепляет кислород, переходя в желтый Na_2MoO_6 , который разлагается со взрывом лишь при нагревании до 200°C . В водном растворе пероксидные производные молибдена и вольфрама более или менее быстро разлагаются с отщеплением кислорода. Надвольфраматы несколько устойчивее надмолибдатов.

Галогениды элементов группы 6

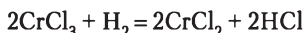
В настоящее время известен широкий круг галогенидов элементов группы 6 Периодической системы элементов со степенью окисления в них указанных металлов от +2 до +6.

Галогениды со степенью окисления элементов +2. Отвечающий двухвалентному хрому хлористый хром

(CrCl₂) образуется при взаимодействии металла с соляной кислотой в атмосфере водорода:

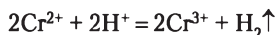


Он может быть также получен прокаливанием металлического хрома в струе газообразного HCl или восстановлением CrCl₃ водородом при температуре около 600°C:



Безводный CrCl₂ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество ($T_{\text{пл}} = 824^\circ\text{C}$), очень гигроскопичное и растворяющееся в воде с голубым окрашиванием раствора. Из последнего хлористый хром может быть выделен в виде синего кристаллогидрата CrCl₂ · 4H₂O, который при температуре выше 38°C постепенно превращается в изомерную зеленую форму, а при 51°C переходит в голубой тригидрат. Водный раствор зеленой формы тетрагидрата некоторое время сохраняет этот цвет и характеризуется значительно меньшей электропроводностью, чем равный по концентрации раствор синей формы тетрагидрата. От CrCl₂ производятся некоторые двойные соли, примерами которых могут служить CrCl₂ · CsCl ($T_{\text{пл}} = 709^\circ\text{C}$) и CrCl₂ · 2CsCl ($T_{\text{пл}} = 563^\circ\text{C}$ с разложением).

Ион Cr²⁺ является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснять водород из воды по схеме



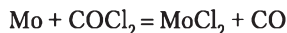
(скорость этой реакции сильно зависит от каталитического влияния примесей). Кислородом воздуха он легко окисляется. Ввиду этого солянокислый раствор CrCl₂ иногда применяют для поглощения кислорода. Реакция протекает по следующему уравнению:



Сухим путем (прокаливанием металла в атмосфере галогеноводорода) были получены зеленый CrF₂ ($T_{\text{пл}} = 1100^\circ\text{C}$), бесцветный CrBr₂ ($T_{\text{пл}} = 842^\circ\text{C}$) и буро-красный CrI₂ ($T_{\text{пл}} = 795^\circ\text{C}$). В противоположность труднорастворимому фториду, обе последние соли легко растворимы в воде. Интересен смешанный фторид Cr₂F₅, содержащий одновременно атомы двух- и трехвалентного хрома.

Из простых по составу производных двухвалентных Mo и W известны следующие галогенидные соединения.

Желтый MoCl_2 может быть получен нагреванием молибдена в парах фосгена (COCl_2):



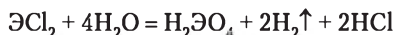
Он практически нерастворим в воде, но растворяется в спирте и эфире. По данным рентгеноструктурного анализа, хлориду двухвалентного молибдена отвечает формула $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ со структурой $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. В катионе $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ атомы хлора расположены по вершинам куба, а атомы молибдена — около середин его граней. При действии на $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ щелочей образуется основание $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4$, для которого получены соли некоторых кислот. В то же время для $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ известны продукты присоединения типа $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12} \cdot 4\text{KCl}$. Оранжевый бромид и черный йодид двухвалентного молибдена по свойствам аналогичны хлориду.

Серый, неустойчивый на воздухе WCl_2 может быть получен нагреванием WCl_4 в токе сухого оксида углерода(II). Он является сильным восстановителем и при взаимодействии с водой энергично выделяет из нее газообразный водород. Те же свойства характерны и для зеленовато-желтого WBr_2 . Бурий WI_2 в холодной воде практически нерастворим, а в горячей разлагается. Галогениды WHal_2 могут быть получены термическим разложением тетрагалогенидов вольфрама при 500°C по следующей схеме:



По-видимому, они подобны аналогичным соединениям молибдена, но производные ионов $[\text{W}_6\text{Hal}_8]^{4+}$ значительно менее устойчивы.

Низшие галогениды не устойчивы в водной среде (окисляются водой):

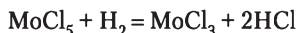


Галогениды со степенью окисления элементов +3.

Безводный хлорид хрома(III) CrCl_3 образуется в результате взаимодействия элементов при нагревании. Он представляет собой красно-фиолетовые кристаллы, довольно легко возгоняющиеся в токе хлора. В воде CrCl_3 ($T_{\text{пл}} = 1150^\circ\text{C}$) сам по себе практически нерастворим. Однако в присутствии следов CrCl_2 или какого-либо другого сильного восстановителя растворение идет быстро и со значительным выделением тепла. Упариванием образующегося раствора из него может быть выделен легко растворимый в воде

темно-зеленый кристаллогидрат $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Известен и фиолетовый кристаллогидрат того же состава. Темно-зеленая форма гидролизована значительно сильнее фиолетовой. С хлоридами щелочных металлов хромтрихлорид способен образовывать кристаллические двойные соединения, примером которых может служить розово-красный $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$ ($T_{\text{пл}} = 838^\circ\text{C}$). Весьма близко к CrCl_3 стоят по свойствам зеленый CrF_3 ($T_{\text{пл}} = 1200^\circ\text{C}$), черные CrBr_3 и CrI_3 .

В противоположность хрому для Mo и W трехвалентное состояние не характерно, поэтому из соединений этих элементов со степенью окисления +3 известны немногие. При нагревании MoCl_5 до 250°C в токе водорода образуется MoCl_3 , представляющий собой темно-красное кристаллическое вещество, не растворимое не только в воде, но и в хлороводородной (соляной) кислоте:



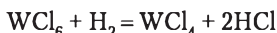
Аналогичные по составу черные бромид и йодид могут быть получены прямым синтезом из элементов, а желтоватый фторид — взаимодействием MoF_5 с молибденом при нагревании. Сплавлением MoF_3 с KF (в запаянной трубке при 800°C) был получен бледно-желтый K_3MoF_6 ($T_{\text{пл}} = 734^\circ\text{C}$). Известны также оксогалогениды молибдена общей формулы $\text{MoOHal} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где Hal — F, Cl, Br.

Хлорид трехвалентного вольфрама известен в виде гексамера $(\text{WCl}_3)_6$ (с вероятной структурой $(\text{W}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6$) и в форме желто-зеленых двойных солей типа $2\text{WCl}_3 \cdot 3\text{MeCl}$, например $2\text{WCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Кристаллы этого соединения образованы катионами K^+ и сложными анионами $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$. Аналогичные по составу двойные соли были получены для MoCl_3 , MoBr_3 , MoF_3 и CrCl_3 . Известна также более сложная по составу темно-зеленая двойная соль $3\text{WCl}_3 \cdot 5\text{KCl}$, образующая при взаимодействии с водой темно-красный раствор.

Галогениды со степенью окисления элементов +4. Зеленовато-черный CrF_4 образуется при нагревании до $300\text{--}350^\circ\text{C}$ порошка хрома в медленном токе фтора. Он плавится при температуре около 200°C , при этой температуре заметно летуч (с образованием синего пара), расплывается во влажном воздухе и разъедает стекло. Известны также отвечающие ему двойные соединения типов $\text{CrF}_4 \cdot 2\text{MeF}$ и $\text{CrF}_4 \cdot \text{MeF}$, где Me — K, Rb, Cs. Взаи-

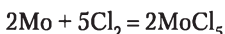
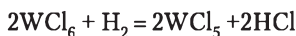
модействие CrCl_3 с хлором при 700°C ведет к образованию CrCl_4 , который устойчив только в газовой фазе. В аналогичных условиях способен, по-видимому, существовать и CrBr_4 .

Основной функции диоксидов отвечают галогениды четырехвалентных молибдена и вольфрама. Образующийся в результате взаимодействия MoO_2 с хлором при нагревании в присутствии угля коричневый MoCl_4 легко возгоняется в виде желтых паров. Его молекула представляет собой правильный тетраэдр с атомом Mo в центре. Аналогичную структуру имеет в парах и MoBr_4 . Напротив, серо-бурый WCl_4 нелетуч. Кристаллы его могут быть получены сильным нагреванием паров WCl_6 в токе водорода:



Они весьма гигроскопичны и разлагаются водой. И для хлорида, и для бромида известны двойные соединения с соответствующими галогенидами Cs, Rb, K — красные $\text{WCl}_4 \cdot 2\text{MeCl}$ и зеленые $\text{WBr}_4 \cdot 2\text{MeBr}$. Водой WCl_4 и WBr_4 легко гидролизуются, как и темно-зеленый WBrCl_3 и черный WI_4 , тогда как красновато-коричневый WF_4 значительно устойчивее. Напротив, светло-зеленый MoF_4 легко гидролизуется. Значительно устойчивее по отношению к воде его двойные соединения, например темно-коричневый $\text{MoF}_4 \cdot 2\text{NaF}$. Для MoCl_4 известны аналогичные по составу темно-зеленые двойные соединения с хлоридами Cs, Rb, K, а также коричневый оксохлорид MoOCl_2 , устойчивый по отношению к воде и хлороводородной (соляной) кислоте. Взаимодействием WO_2 с HF при 500°C был получен серый, весьма химически инертный оксофторид WOF_2 . Сообщалось также о получении WOCl_2 , WOB_2 и WOI_2 .

Галогениды со степенью окисления элементов +5. Изученные соединения пятивалентных элементов рассматриваемой группы сравнительно немногочисленны. Вольфрампентахлорид может быть получен повторной перегонкой WCl_6 в токе водорода, молибденпентахлорид — нагреванием порошка Mo в токе хлора:



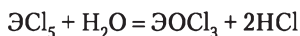
И WCl_5 ($T_{\text{пл}} = 253^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 288^\circ\text{C}$), и MoCl_5 ($T_{\text{пл}} = 194^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 268^\circ\text{C}$) представляют собой зеленовато-черные кри-

сталлические вещества. В твердом состоянии для них установлена димерная структура, но в парах они имеют строение тригональной бипирамиды. Для обоих пентахлоридов получены зеленые двойные соединения типа $\text{Me}\text{ЭCl}_6$ (где Me — Cs и др.), а для вольфрама и типа Me_2WCl_7 . Известны также желтый MoF_5 ($T_{\text{пл}} = 67^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 214^\circ\text{C}$) и коричнево-фиолетовый WBr_5 ($T_{\text{пл}} = 276^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 333^\circ\text{C}$). Тетрамерный в кристаллах WF_5 неустойчив на воздухе, а при температуре около 60°C дисмутирует по следующей схеме:

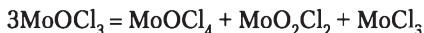


Для него, как и для фторида молибдена, известны малоустойчивые двойные соединения с фторидами щелочных металлов (кроме лития) состава $\text{Me}\text{ЭF}_6$. Примером может служить NaMoF_6 .

Водой WCl_5 и MoCl_5 разлагаются по следующей схеме:



с образованием коричневого MoOCl_3 или зеленого WOCl_3 . При одновременном наличии в растворе хлористых солей некоторых одновалентных металлов из него могут быть выделены зеленые двойные соединения, например $\text{WOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ и $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$. В виде неустойчивых на воздухе зеленых кристаллов была выделена и свободная кислота $\text{MoOCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$. Отвечающие тому же типу $\text{ЭONa}_3 \cdot 2\text{MeNa}$ производные известны также для хуже изученных MoOF_3 , MoOBr_3 и WOBr_3 . При температуре выше 200°C черный оксохлорид молибдена испаряется с частичным разложением:

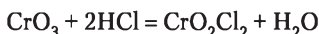


Восстановлением оксохлоридов $\text{ЭO}_2\text{Cl}_2$ хлористым оловом были получены MoO_2Cl и WO_2Cl .

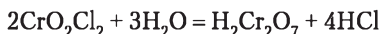
Галогениды со степенью окисления элементов +6. Продукты полного замещения кислорода триоксидов ЭO_3 на галогенид характерны только для Mo и W. Очень малые количества лимонно-желтого CrF_6 образуются в качестве побочного продукта при нагревании хрома до 400°C под высоким давлением фтора (350 атм.). Из-за крайней неустойчивости этого вещества свойства его пока не изучены.

Фториды MoF_6 ($T_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}$) и WF_6 ($T_{\text{пл}} = 0^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 17^\circ\text{C}$) легко образуются путем непосредственного вза-

имодействия металлов с фтором. Оба они бесцветны, легкоплавки и очень летучи. Несмотря на громадную молекулярную массу WF_6 (почти 300 а.е.м.), он при обычных условиях газообразен. Молекула WF_6 представляет собой правильный октаэдр с атомом вольфрама в центре. Его растворы во многих органических жидкостях интенсивно окрашены. Рассматриваемые фториды весьма реакционноспособны. Водой они разлагаются с образованием бесцветных оксофторидов, из которых в свободном состоянии известны $MoOF_4$ ($T_{пл} = 97^\circ C$, $T_{кип} = 196^\circ C$), WO_2F_2 ($T_{пл} = 110^\circ C$, $T_{кип} = 186^\circ C$) и MoO_2F_2 (около $270^\circ C$ возгоняется). Оксогалогениды хрома, например оксохлорид CrO_2Cl_2 (хлорид хромил), получают «сухим» способом, действуя хлороводородом на оксид $Cr(VI)$:



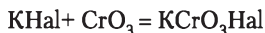
Хлорид хромил гидролизуется до дихромовой кислоты:



И для MoF_6 , и WF_6 были получены двойные соединения с фторидами щелочных металлов (K, Rb, Cs) типа главным образом $ЭHal_6 \cdot 2MeF$. В безводной HF оба гексафторида растворяются, по-видимому, без химического взаимодействия.

Соединения типа $ЭHal_6$ с другими галогенами известны для вольфрама. Темно-фиолетовый WCl_6 ($T_{пл} = 281^\circ C$, $T_{кип} = 348^\circ C$) образуется из элементов при нагревании и имеет структуру правильного октаэдра с вольфрамом в центре. Он хорошо растворим в спирте и эфире, практически не растворяется в воде на холоде, но легко разлагается ею при нагревании с образованием $WOCl_4$ и WO_2Cl_2 . Аналогичными свойствами обладает сине-черный WBr_6 . Имеется также сообщение о получении черного $MoCl_6$, изоморфного WCl_6 и неустойчивого в присутствии даже следов влаги.

Свободные кислоты типа $HCrO_3Hal$ неизвестны, но их калийные соли были описаны для всех галогенов. Образуются они по общей схеме (в присутствии избытка соответствующей кислоты $HHal$):

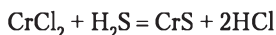
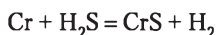
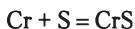


Водой эти галохроматы гидролизуются, но из достаточно кислых сред могут быть перекристаллизованы. Лучше дру-

гих изучены красный фторохромат и оранжевый хлорохромат. Для молибдена и вольфрама наиболее характерны соли фторокислот, главным образом типов $\text{Me}_2\text{EO}_2\text{F}_4$, $\text{Me}_2\text{O}_3\text{F}_2$ и $\text{M}_3\text{EO}_3\text{F}_3$, где Me — одновалентный металл.

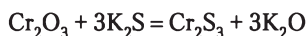
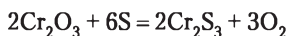
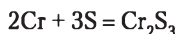
Сульфиды элементов группы 6

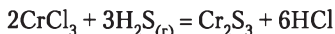
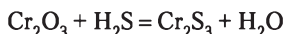
Сульфид хрома(II) CrS — парамагнитные черные кристаллы в форме призм (или аморфный темно-серый порошок). Температура плавления равна 1550°C , плотность $4,85 \text{ г/см}^3$. Разлагается (перед плавлением) при 1350°C , легко окисляется в нагретом воздухе и превращается в CrCl_3 под действием хлора. Получают прямым взаимодействием элементов при 700°C , действием сероводорода на металлический хром или хлорид хрома(II) при нагревании до 1200°C :



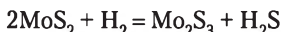
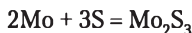
Сульфид Mo_6S_8 — устойчив до 470°C , имеет плотность $5,1 \text{ г/см}^3$. Температура перехода в сверхпроводящее состояние — $1,8 \text{ К}$. Получают из фаз типа MeMo_6S_8 вымыванием металла Me кислотой. Двойные сульфиды (фазы Шевреля) MeMo_6S_8 , где Me — Ag, Cu, Pb, Sn и др. это перспективные сверхпроводящие материалы.

Сульфид хрома(III) Cr_2S_3 в водных растворах не образуется, но может быть получен сухим путем, например, пропусканием сероводорода над раскаленным хлоридом хрома. Cr_2S_3 — представляет собой парамагнитные черные кристаллы с плотностью $3,60 \text{ г/см}^3$. Практически нерастворим в воде и лишь медленно ею гидролизует. Плохо реагирует с кислотами, но окисляется азотной кислотой, «царской водкой» или расплавами нитратов щелочных металлов. Получают действием паров серы на металлический хром при температуре выше 700°C , сплавлением Cr_2O_3 с серой или K_2S , пропусканием сероводорода над сильно нагретыми Cr_2O_3 или CrCl_3 :

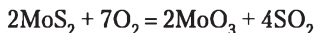




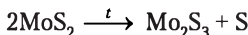
Сульфид молибдена(III) Mo_2S_3 — иглы серо-стального цвета с плотностью 5,91 г/см³. Разлагается на элементы при сильном нагревании. Мало растворим в разбавленных кислотах, но окисляется концентрированной азотной кислотой. На воздухе при температуре выше 350°C окисляется. Получают прямым взаимодействием элементов при 1100°C или восстановлением MoS_2 водородом при нагревании:



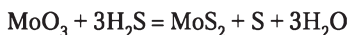
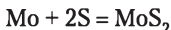
Из аналогичных по составу диоксидам серых сернистых соединений **MoS_2** встречается в природе и является важнейшей молибденовой рудой — молибденитом. Молибденит представляет собой очень мягкие (твердость всего 1–1,5 по шкале Мооса) и жирные на ощупь кристаллы с металлическим блеском, похожие на графит. Кристаллы имеют форму пластинок и при небольшом трении (например, о бумагу) расслаиваются на тончайшие лепестки, оставляя серо-зеленый след. Кристаллы обладают $T_{\text{пл}} = 2100^\circ\text{C}$ и плотностью 4,8 г/см³. При 400–600°C окисляются до MoO_3 :



В вакууме при температуре выше 1100°C разлагается до Mo_2S_3 и S:

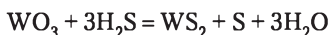
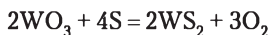
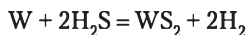
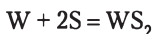


Практически нерастворим в воде. Растворяется в «царской водке» и горячих концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 . Реагирует с парами воды или водородом при сильном нагревании. При сплавлении с сульфидами щелочных металлов образует тиосоли. Может быть получен при нагревании стехиометрических количеств простых веществ, разложением тиомолибдата аммония в инертной атмосфере или нагреванием MoO_3 в атмосфере сероводорода:



При комнатной температуре является полупроводником, диамагнитен.

Дисульфид вольфрама WS_2 представляет собой парамагнитные темно-серые кристаллы с гексагональной решеткой с плотностью $7,75 \text{ г/см}^3$. Диссоциирует на элементы при нагревании до 1200°C в вакууме. Не растворим в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Окисляется HNO_3 и кислородом воздуха при температуре выше 300°C . В инертной среде не разлагается до $\sim 1100^\circ\text{C}$. Получают действием паров серы или H_2S на W, или WO_3 при $600\text{--}800^\circ\text{C}$:

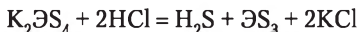


Встречается в природе в виде минерала тунгстена.

Отвечающие оксидам EO_3 сульфиды известны только для молибдена и вольфрама. При пропускании сероводорода в растворы молибдатов и вольфрамовых соединений происходит постепенное замещение кислорода серой с образованием соединений по ряду, например:

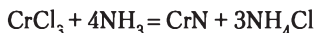


Отвечающие всем перечисленным типам тиосоли легко растворимы в воде. Поэтому в процессе пропускания H_2S осадка не образуется. Однако при сильном подкислении растворов рассматриваемые соединения разрушаются, например, по схеме:



Практически нерастворимые в воде MoS_3 и WS_3 выделяются при этом в виде темно-коричневых осадков. Оба сульфида при нагревании на воздухе легко окисляются, а при прокаливании в отсутствие кислорода отщепляют серу и переходят в сульфиды ES_2 . Растворимы в концентрированных растворах щелочей и сульфидов щелочных металлов. В растворах сульфидов других металлов образует тиомолибдаты. Для молибдена были получены оба промежуточных оксосульфида — MoO_2S и $MoOS_2$. Сообщалось и о получении сульфохлорида вольфрама $WScCl_4$ ($T_{пл} = 142^\circ\text{C}$).

Нитриды $\text{Э}_2\text{N}$, ЭN образуются в атмосфере инертного газа при высокой температуре из простых веществ. Так, азот поглощается тонким порошком хрома при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ с образованием нитрида CrN черного цвета, а при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ — образуется Cr_2N . По другому методу нитрид хрома получают взаимодействием хлорида хрома(III) с аммиаком при 850°C :



Нитриды, особенно CrN , обладают высокой химической стойкостью и отличаются тугоплавкостью.

Карбиды

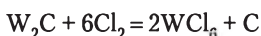
Карбиды ЭC , $\text{Э}_2\text{C}$, которые образуют элементы группы 6 Периодической системы элементов, представляют собой металлоподобные соединения с уникальной структурой. В них атомы углерода, имеющие небольшие размеры, не связаны друг с другом и располагаются в пустотах между атомами металлов. Различная упаковка атомов металла в кристаллической решетке приводит к разному составу карбидов даже для одного и того же металла; например, хром образует карбиды состава Cr_3C_2 , Cr_4C , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и др. Эти карбиды (их называют **карбидами внедрения**) часто отличаются большой твердостью и очень высокими температурами плавления.

Металлоподобные карбиды обладают высокой электропроводностью и очень высокой химической стойкостью к агрессивным средам (многие из них не растворяются даже в царской водке). Карбиды обычно получают при сплавлении в атмосфере инертного газа при высокой температуре металлов или их оксидов с углем.

Карбид молибдена(II) Mo_2C — кристаллический металлоподобный продукт с $T_{\text{пл}} = 2690^\circ\text{C}$ и плотностью $8,9\text{ г/см}^3$. Растворяется в горячей смеси HF и HNO_3 ; в горячих растворах или расплавах щелочей в присутствии окислителя.

Карбид молибдена(IV) MoC имеет вид серых кубических кристаллов с $T_{\text{пл}} = 2700^\circ\text{C}$ и плотностью $8,4\text{ г/см}^3$. Не растворим в воде, в щелочах, слабо реагирует с азотной, плавиковой, соляной и горячей серной кислотами.

Карбид вольфрама W_2C существует только при высоких температурах. Имеет $T_{\text{пл}} = 2755^\circ\text{C}$. Взаимодействует с HNO_3 и смесью HF с HNO_3 , не реагирует с хлороводородной (соляной) кислотой и H_2SO_4 . С хлором при 400°C образует WCl_6 и C :



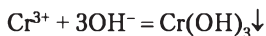
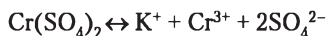
Получают W_2C взаимодействием W с сажей (3% по массе) при 3000–3230°C, а также теми же способами, что и WC.

Монокарбид WC при 2900°C разлагается. Устойчив на воздухе до 430°C, при 800–1200°C окисляется до WO_3 . Взаимодействует при кипячении с HNO_3 , H_2SO_4 , смесью HCl с HNO_3 (3 : 1). При нагревании в атмосфере H_2 содержание углерода уменьшается, особенно быстро в присутствии водяных паров. Взаимодействует с Cl_2 при температуре выше 500°C. Получают WC взаимодействием W и C в среде H_2 при 1430–1630°C. Он может быть получен также разложением $\text{W}(\text{CO})_6$ при температуре около 1030°C, взаимодействием вольфрамовой кислоты, WO_3 или $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с H_2 и CH_4 при 900–1000°C.

Двойные соли и комплексные соединения

Элементы группы 6 образуют **двойные соли** и **комплексные соединения** с комплексообразователем в различных степенях окисления в катионных и анионных комплексных ионах.

Двойные соли полностью диссоциируют в водных растворах. Хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (темно-фиолетовые кристаллы) не являются комплексными соединениями. Методом рентгеноструктурного анализа доказано, что сульфат-анион непосредственно не связан с катионом Cr^{3+} . Наличие d-элемента Cr(III) в водном растворе при диссоциации двойной соли обнаруживается качественной реакцией



серо-синий осадок

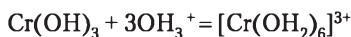
Образование амфотерного гидроксида $\text{Cr}(\text{OH})_3$ открывается действием кислоты и щелочи; он растворяется. В кристаллической двойной соли по данным рентгеноструктурного анализа содержатся гидратированные катионы $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и свободные анионы SO_4^{2-} . В лабораторных условиях хромокалиевые квасцы, в основном, получают восстановлением дихромата калия оксидом серы(IV) в кислой среде:

40°C



Хром в нулевой степени окисления содержится в нейтральном **комплексном соединении** — гексакарбониле хрома $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, где карбонил CO как лиганд сильного поля осуществляет так называемое π -дативное взаимодействие с хромом. Химическая связь в структурах Cr — CO имеет частично ковалентный и частично ионный характер со смещением электронной плотности связи к CO. Карбонилы металлов летучи. Осаждаясь на поверхности $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ образует тонкую пленку металлического хрома, то есть хромирует изделия (анодное покрытие).

Наиболее сильным **комплексообразователем** является **катион Cr(III)**, отличающийся малым размером и значительным положительным зарядом (+3) с образованием гибридизованных d^2sp^3 -орбиталей с координационным числом (КЧ) обычно 6. Прочность комплексных ионов и значения их **констант устойчивости** изменяются в широких пределах, что зависит от донорно-акцепторной силы при взаимодействии комплексообразователя с лигандом. Пространственная структура комплексных ионов хрома октаэдрическая. Наличие неспаренных электронов в комплексообразователе делает соединение парамагнитным. Хром(III) образует комплексные соединения со всеми моно-, ди-, тридентатными и другими лигандами. Переход гидроксида хрома(III) в катионные $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3+}$ и анионные $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ комплексы можно выразить следующими уравнениями:



В зависимости от температуры, концентрации и pH состав катионных комплексов и окраска изменяются от синефиолетовой $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ до темнозеленой $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]^+$, что наблюдается при гидролизе трихлорида хрома. Видно, что состав внутренних сфер разный. **Измерию**, связанную с неодинаковым распределением молекул воды и внешнесферных ионов между внутренней и внешней сферами в комплексных соединениях, называют **гидратной**.

Известны ацетатный и триацетилацетонатный (β -дикетонный) комплексы Cr(III). Комплексные соедине-

ния в более высоких степенях окисления хрома менее устойчивы. Получены фторидные комплексы, например: $\text{Cs}[\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_5]$, $\text{Cs}[\text{Cr}^{\text{V}}\text{F}_6]$ и др.

Комплексные соединения молибдена и вольфрама получены во всех степенях окисления от 0 до +6 и могут содержать оксогруппы MoO^{6-2n} , WO^{6-2n} , где $n = 2, 3$ и т.д. с мостиковыми группами $\text{MoO}_2 - \text{O}^n - \text{MoO}_2$, например, так, как в оксалатном комплексе: $\text{K}[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, фрагмент которого представлен ниже (рис. 17.2):

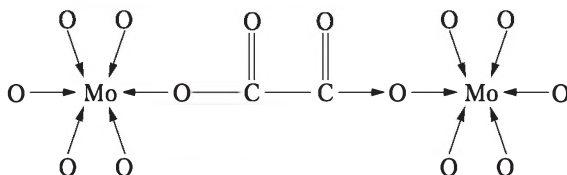


Рис. 17.2. Фрагмент мостиковой структуры в оксалатном комплексе структуры $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)$

Ковалентные комплексы с зарядами комплексообразователей 2+, 3+, 4+ и 5+ не всегда отличаются стабильностью, поскольку комплексообразователи склонны к Redox-реакциям. Из них наиболее стабильны комплексные соединения с E^{4+} и E^{5+} .

Применение

Хром — один из самых важных легирующих элементов, применяемых в черной металлургии. Хром легирует пружинные, инструментальные, штамповые и шарикоподшипниковые стали. Хром может присутствовать в них с молибденом, ванадием, никелем, марганцем, карбидами составов $\text{Э}_3\text{C}$, $\text{Э}_7\text{C}_3$ и $\text{Э}_{23}\text{C}_6$ и т.д.

Способность легирующих добавок связывать углерод приводит к обеднению стали углеродом. В наиболее распространенных марках стали содержание углерода составляет около 0,1%, хрома — 18, никеля — 8%. Из листов такой стали сделана скульптура В. И. Мухиной «Рабочий и колхозница», установленная у Северного входа в ВВЦ в Москве. Высокохромистые стали (25–30% Cr) обладают повышенной стойкостью к окислению при высокой температуре. Сплавы с 50% хрома особо жаростойки. Сплав Cr с Ni — нихром имеет большое электросопротивление и применяется для изготовления нагревательных элементов. Зна-

чительное количество хрома идет на декоративные коррозионно-стойкие покрытия. Широкое применение получил порошковый хром в производстве металлокерамических изделий и материалов для сварочных электродов. Хром в виде иона Cr^{3+} — примесь в рубине, который используется как драгоценный камень и лазерный материал.

В химических лабораториях для мытья стеклянной посуды применяют «хромовую смесь» ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — так называемый хромпик в растворе концентрированной H_2SO_4), т.е. самую сильную кислоту и один из сильнейших окислителей. Дихромат калия используется также в качестве окислителя в органическом синтезе, протравы при крашении, компонентов состава для спичек, ингибиторов коррозии металлов и сплавов. Дихроматы и хромовые квасцы применяются для дубления кожи. Кожа, дубленая хромовыми соединениями («хромовые» сапоги), обладает красивым блеском, прочна и удобна в использовании. Из хромата свинца PbCrO_4 изготавливают различные красители. Раствором бихромата натрия очищают и травят поверхность стальной проволоки перед цинкованием, а также осветляют латунь. Хромит и другие соединения хрома широко применяются в качестве красителей керамической глазури и стекла. Наконец, из бихромата натрия получают хромовую кислоту, которая используется в качестве электролита при хромировании металлических деталей.

Оксид хрома(II) применяется в качестве адсорбента для очистки углеводородов от кислорода, а оксид хрома(III) служит пигментом лаков и красок, применяется в качестве абразивного материала.

Добавка **молибдена** в чугун позволяет получить мелкокристаллический чугун повышенной прочности и износостойкости. Орудийные стволы изготавливают из хромомолибденовой стали. Из хромомолибденовой стали делают бронебойные заряды, винтовочные стволы и т.д. В авиации используют сталь с 0,15—0,3% молибдена. Введение молибдена приводит к внедрению его атомов в кристаллическую структуру сплава. Получается твердый раствор внедрения. В титаномолибденовом сплаве атомы молибдена как основа сплава располагаются в вершинах куба, а атомы добавленного титана — в центрах этих кубов. Физически изменение структуры проявляется в увеличении, например, температурного предела эксплуатации сплавов: 550—600°C

для титановых; 860°C для молибденовых; 1500°C для титано-молибденовых. В целенаправленном изменении кристаллической решетки металлов заключен один из основных принципов легирования. Увеличение жаропрочности в вышеприведенном примере было основано на сплавлении очень непохожих металлов — титана и молибдена, где металлическая связь могла бы предположительно быть дополнена химической.

Для вхождения космического корабля в плотные атмосферные слои Земли необходима теплозащитная обмазка и охлаждение. Испарение и сублимация, как известно, наиболее энергоемкие процессы перевода твердого состояния в газообразное. Сублимироваться при высоких температурах способны молибден, вольфрам, золото. Покрытие носовой части космического аппарата одним из этих металлов в значительной степени ослабляет силу огненного смерча, через который он должен пройти на пути к Земле.

В химической промышленности **молибден** и соли молибденовой кислоты применяются в качестве катализаторов. Молибденит (MoS_2) служит высокотемпературной смазкой вместо графита.

Главная особенность **вольфрама** как легирующей добавки заключена в том, что этот металл придает красностойкость при высокой температуре, что позволяет сохранить прочность и твердость, а при охлаждении сплавов эта твердость не теряется. Современные быстрорежущие стали содержат до 18% вольфрама, 2–7% хрома и небольшое количество кобальта. Они сохраняют прочность и твердость при 700–800°C, в то время как обычная сталь размягчается при 200°C.

Сплавы вольфрама с алюминием, бериллием и титаном более сложны. В них на один атом вольфрама приходится 2–12 атомов легкого металла; эти сплавы отличаются устойчивостью к окислению и жаростойкостью.

Кислородостойкие сплавы включают вольфрам, хром, кобальт и никель. Магнитные стали содержат вольфрам, железо и кобальт. Вольфрамовые стали устойчивы к истиранию, не образуют трещин, сохраняют твердость до красного каления, не корродируют при высокой температуре.

Металлургия поглощает до 95% всего добываемого вольфрама. В «волосках» электроламп применяется вольфрам. Мировая электротехническая промышленность потребляет около 100 т вольфрама в год. Фосфорновольфрамовая гете-

рополикислота применяется в производстве лаков и красок, устойчивых к свету. Раствор Na_2WO_4 придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость. Вольфраматы щелочных металлов и редкоземельных элементов служат сырьем для изготовления светящихся красок и лазеров.

Так называемые вольфрамовые бронзы не содержат никаких металлических компонентов: ни меди, ни цинка, ни олова. Они вообще не сплавы. В их составе в виде оксидов содержатся: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot \text{WO}_3$ (золотистая бронза) или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{WO}_2 \cdot 4\text{WO}_3$ (синяя бронза). При соотношении WO_2 к WO_3 менее четырех, но больше единицы цвет вольфрамовой бронзы изменяется на краснопурпурный. По цвету, твердости, устойчивости к химическим реагентам и электропроводности эти составы напоминают свойства металлической бронзы.

Физиологическая активность

Хром является одним из биогенных элементов, входящим в состав тканей растений и животных. Среднее содержание хрома в растениях — 0,0005% (92–95% хрома накапливается в корнях), у животных — от десятитысячных до десятимиллионных долей процента. В планктонных организмах коэффициент накопления хрома огромен — 10 000–26 000. Высшие растения не переносят концентрации хрома выше $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В листьях он присутствует в виде низкомолекулярного комплекса, не связанного с субклеточными структурами. У животных хром участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов (структурный компонент глюкозоустойчивого фактора). Основным источником поступления хрома в организм животных и человека — пища. Снижение содержания хрома в пище и крови приводит к уменьшению скорости роста, увеличению холестерина в крови и снижению чувствительности периферийных тканей к инсулину.

Отравления хромом и его соединениями встречаются при их производстве; в машиностроении (гальванические покрытия); металлургии (легирующие добавки, сплавы, огнеупоры); при изготовлении кож, красок и т.д. Токсичность соединений хрома зависит от их химической структуры: дихроматы токсичнее хроматов, соединения Cr(VI) токсичнее соединений Cr(II) и Cr(III) . Начальные формы заболевания проявляются ощущением сухости и болью в носу, першением в горле, затруднением дыхания, каш-

лем и т.д. Они могут проходить при прекращении контакта с хромом. При длительном контакте с соединениями хрома развиваются признаки хронического отравления: головная боль, слабость, диспепсия, потеря в весе и т.п. Нарушаются функции желудка, печени и поджелудочной железы. Возможны бронхит, бронхиальная астма, диффузный пневмосклероз. При воздействии хрома на кожу могут развиваться дерматит, экзема. По некоторым данным, соединения хрома, преимущественно Cr(III), обладают канцерогенным действием. Установленная величина ПДК хрома в воздухе, воде и почве соответственно составляет 0,0015 мг/м³, 0,05 мг/л и 90 мг/кг.

Роль **молибдена** в биологическом аспекте двоякая. Он считается необходимым микроэлементом. Его обнаружили в зеленой массе растений (около 1 мг/кг 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 жизнедеятельности, долгое время не удавалось. Затем в одном из опытных хозяйств Новой Зеландии заметили, будто добавление в почву незначительных количеств молибденовых солей примерно на 30% увеличивало урожай люцерны и клевера. Вскоре выяснили, что микроколичества молибдена увеличивают активность клубеньковых бактерий и благодаря этому растения лучше усваивают азот. Особенно эффективен молибден на кислых почвах. На красноземах и буроземах, в которых много железа, действие молибдена, напротив, минимально. Однако когда в некоторых странах увлечение молибденовыми удобрениями приняло массовый характер, открылась оборотная сторона медали. Избыток молибдена оказался вреден не только для растений, но и для животных, и даже для человека. Выяснилось, что именно молибден — виновник подагры — болезни, известной много столетий. Но почему молибден в одних случаях полезен, а в других опасен, установили лишь в последние десятилетия. 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 ее из организма; тогда в суставах и мышечных сухожилиях скапливаются растворенные в этой кислоте соли. Суставы болят, начинается подагра.

Физиологическая роль **вольфрама** ограничена. Тяжелые последствия воздействия вольфрама и его соединений на человека не выявлены. При длительном воздействии больших доз вольфрамовой пыли может возникнуть пневмокониоз, заболевание, вызываемое всеми тяжелыми порошками, попадающими в легкие. Наиболее частые симптомы этого синдрома — кашель, нарушения дыхания, атипическая астма, изменения в легких, проявление которых уменьшается после прекращения контакта с металлом.

Физиологическая активность **сиборгия** в настоящее время не выявлена.

Глава 18

ГРУППА 7

Состав группы 7 Периодической системы элементов:
марганец $_{25}\text{Mn}$, технеций $_{43}\text{Tc}$, рений $_{75}\text{Re}$, борий $_{107}\text{Bh}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация. Реакционная способность

Валентные электроны элементов группы 7 располагаются на ns - и $(n - 1)d$ -подуровнях. Электронная конфигурация их внешних оболочек $(n - 1)d^5ns^2$. Таким образом, элементы группы 7 имеют наполовину заполненный d -подуровень, что является устойчивой электронной конфигурацией. Степень окисления +2, соответствующая потере двух s -электронов, характерна только для марганца. Для других элементов данной группы наиболее устойчивой является высшая степень окисления +7. В этой степени окисления высший оксид марганца Mn_2O_7 неустойчив. Все элементы группы 7 представляют собой серебристо-белые тугоплавкие металлы, основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 18.1.

Таблица 18.1

Некоторые физико-химические характеристики элементов группы 7

Элемент	$_{25}\text{Mn}$	$_{43}\text{Tc}$	$_{75}\text{Re}$	$_{107}\text{Bh}$
Радиус, нм Э^0	0,13	0,136	0,137	0,128
Э^{4+}	0,054 (КЧ = 6)	0,064 (КЧ = 6)	0,063 (КЧ = 6)	—
Э^{7+}	0,026 (КЧ = 4)	0,037 (КЧ = 4)	0,040 (КЧ = 4)	—

Окончание табл. 18.1

Элемент	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{107}\text{Bh}$
Потенциал ионизации, эВ				
I_1	7,44	7,28	7,88	6,84
I_2	15,64	15,26	16,7	—
I_3	23,3	29,3	26,0	—
I_4	51,2	43,5	37,7	—
I_5	72,4	59,2	50,6	—
I_6	95	76	65	—
I_7	119	94	79	—
Электроотрицательность по Полингу	1,60	1,36	1,46	—
Степень окисления*	0; +2; +3; +4; (+5); +6; +7	0; (+3); +4; (+5); +6; +7	0; +2; (+3); +4; (+5); +6; +7	+5
Плотность, г/см ³	7,43	11,49	21,03	37,00
Температура плавления, °С	1245	2200	3180	—
Температура кипения, °С	2150	4700	5900	—
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{э}^{2+}/\text{э}}$, В	–1,75	—	–0,3	—

* В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

Марганец был открыт в 1774 г. шведским химиком К. В. Шееле. Элемент Z 25 был обнаружен в минерале пиролюзите $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, известном еще Плинию Старшему (I в. н.э.). В рукописях знаменитого алхимика Альберта Великого (XIII в.) этот минерал называется магнезия. В XVI в. встречается уже название марганезе, которое, возможно, дано стеклоделами и происходит от старонемецкого слова марганидзейн — чистить или быть чистым. Когда К. В. Шееле в 1774 г. занимался исследованием пиролюзита, он посылал своему другу Ю. Г. Гану образцы этого минерала. Ю. Г. Ган, впоследствии профессор, выдающийся

химик своего времени, скатывал из пиролюзита шарики, добавляя к руде масло, и сильно нагревал их в тигле, выложенном древесным углем. Получались металлические шарики, весившие втрое меньше, чем шарики из руды. Это и был марганец. Новый металл называли сначала магнезией, но так как в то время уже была известна белая магnezия — оксид магния MgO , металл переименовали в магнезиум. Это название и было принято Французской комиссией по номенклатуре в 1787 г. Но в 1808 г. Х. Дэви открыл магний Mg как новый химический элемент и тоже назвал его магнезиум. Тогда во избежание путаницы марганец стали называть манганум (лат. *manganum*). В России марганцем долгое время называли пиролюзит $MnO_2 \cdot nH_2O$, пока в 1807 г. А. И. Шерер не предложил именовать марганцем металл, полученный из пиролюзита, а сам минерал $MnO_2 \cdot nH_2O$ в те годы называли черным марганцем.

Существование элемента с атомным номером 43 было предсказано Д. И. Менделеевым. **Технеций** получен искусственно в 1937 г. итальянскими учеными Э. Сегре и К. Перрье при бомбардировке ядер молибдена дейтронами; название получил от греч. *technetos* — искусственный.

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал существование элемента с атомным весом 190 а.е.м. — аналога марганца и назвал его тримарганцем. В последующие годы появлялось много недостоверных сообщений об открытии этого элемента. Но лишь в 1925 г. немецкие химики И. и В. Ноддак обнаружили этот новый химический элемент спектральным методом в минерале колумбите. Его название **рений** произошло от латинского наименования р. Рейн (*Rhenus*) в Германии. В Рейнской области родилась Ида Ноддак — одна из первооткрывателей элемента.

Борий (лат. *Bohrium*, Bh) — радиоактивный искусственно полученный химический элемент с атомным номером 107. Нуклид ^{262}Bh впервые был получен в 1981 г. в г. Дармштадт (Германия) в результате реакции «холодного» слияния ядер изотопов ^{209}Bi и ^{54}Cr . В заметных количествах борий не получен, поэтому его свойства не изучены. Назван по имени датского физика Н. Бора.

Нахождение в природе

Марганец входит в число 26 наиболее распространенных элементов. В чистом виде марганец в природе не встречается. Содержание марганца в земной коре составляет

$9 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Речные воды бедны марганцем (10^{-5} — 10^{-6} г/л), однако суммарный вынос реками этого элемента огромен, причем основная его масса осаждается в прибрежной зоне. Еще меньше марганца в воде озер, морей и океанов. Во многих местах океанического дна распространены железо-марганцевые конкреции, образовавшиеся в прошлые геологические периоды. Марганец в рудах присутствует в виде оксидов: $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (пирролюзит), MnO_3 (браунит), Mn_3O_4 (гаусманит); оксогидроксида $\text{MnO}(\text{OH})$ (манганит); карбоната MnCO_3 (родохрозит) и в меньшей мере в виде силикатов, т.е. в земной коре наиболее часто встречаются кислородные соединения марганца. Валентность марганца в них равна 2, 3 и 4. Основной минерал, содержащий марганец, — пирролюзит, относительно мягкий темно-серый камень. В нем 63,2% марганца. Есть и другие марганцевые руды: псиломелан, браунит и др. Кроме того, имеется еще один потенциальный источник элемента Z 25 — конкреции, залегающие на дне океанов и аккумулирующие марганец и другие металлы.

Марганцевые руды делят на химические и металлургические. Первые содержат больше 80% MnO_2 , а вторые — меньше. В общей добыче марганцевых руд на долю металлургических приходится более 90%. В марганцевых рудах всегда присутствует железо, а в железных рудах марганец есть не всегда.

Месторождения марганцевых руд имеются на всех континентах. На долю России приходится до 50% их мировой добычи. Освоены месторождения марганцевых руд на Урале. Богатые залежи марганцевой руды имеются в Грузии (Чиатура), на Украине (г. Никополь) и в Казахстане. В промышленном масштабе марганцевые руды добываются в Индии, Гане, Марокко, Бразилии и ЮАР. Большинство же промышленно развитых стран вынуждены ввозить марганцевую руду из-за рубежа, так как их собственные месторождения не удовлетворяют нужд черной металлургии ни по количеству, ни по качеству руды.

Технеций в природе находится в незначительных количествах — 10^{-10} г в 1 т урановой смолки.

Рений — типичный рассеянный элемент. Его содержание в земной коре не превышает 10^{-7} — $10^{-8}\%$ по массе, т.е. в 5 раз меньше золота, в 100 раз меньше, чем серебра, в 1000 раз меньше, чем вольфрама и в 900 тыс. раз меньше, чем марганца. В природных рудах он обнаружен в виде

изоморфной примеси к минералам других элементов. В Казахстане обнаружен минерал, названный джезказганитом, содержащий сульфиды рения, молибдена и свинца формульного брутто состава $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$. Водорастворимые соли сильной одноосновной кислоты $HReO_4$ содержатся в подземных озерах, в том числе в Восточной Сибири в России. В подземных водах имеются растворенные вещества, способные перевести содержащийся в рудах рений в окисленное состояние, например, в кислотный оксид Re_2O_7 и далее в кислоту $HReO_4$. Самым богатым ренийсодержащим минералом является молибденит (в основном MoS_2), в котором находят до 1,88% рения. Рений был обнаружен также при переработке в одной из фракций минерала колумбита.

Общие мировые запасы рения составляют около 13 тыс. т, в том числе 3,5 тыс. т в молибденовом сырье и 9,5 тыс. т — в медном. При перспективном уровне потребления рения в количестве 40—50 т в год человечеству этого металла может хватить еще на 250—300 лет. Приведенная цифра носит оценочный характер без учета степени повторного использования металла.

Элемент Z 107 **борий** — искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается.

Простые вещества. Получение

Марганец (элемент Z 25, Mn) — тяжелый серебристо-белый металл. В природе элемент представлен одним стабильным изотопом ^{55}Mn . Получены радиоактивные изотопы марганца с массовыми числами в пределах от 49 до 57 а.е.м., с периодом полураспада от 0,4 с до $2 \cdot 10^6$ лет. Для марганца установлены четыре полиморфные модификации: α -, β -, γ - и δ -марганец, основные физические свойства которых приведены в табл. 18.2.

В обычных условиях и до 710°C устойчив α -марганец. β -Марганец фиксируется при комнатной температуре после нагревания до 710—1079°C, т.е. при закалке. При электролизе можно получить γ -марганец, который при 20°C медленно, а при нагревании быстрее превращается в α -марганец. δ -Марганец при закалке не образуется, обнаружен при нагревании до температуры плавления марганца (1244°C). Плотность и параметры элементарной ячейки уменьшаются при переходе от α - к δ -форме: 7,47 и 6,28 г/см³; 0,891 и 0,307 нм соответственно.

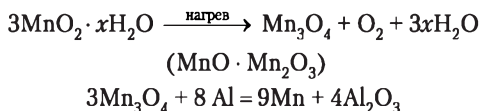
Таблица 18.2

Некоторые физические свойства полиморфных модификаций марганца

Модификация	Область стабильности, °C	Кристаллическая решетка	Период решетки	Число атомов на ячейку	Плотность, г/см ³
α-марганец	Ниже температуры 710	Сложная объемно-центрированная кубическая	8,9139 (20°C)	58	7,47 (20°C)
β-марганец	710—1079	Сложная кубическая	6,3130 (20°C)	20	7,26 (20°C)
γ-марганец	1079—1143	Гранецентрированная кубическая	3,8550 (1100°C)	4	6,37 (20°C)
δ-марганец	1143—1244	Объемно-центрированная кубическая	3,0750 (1143°C)	2	6,28 (1143°C)

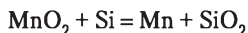
В настоящее время для получения металлического марганца применяют три способа: силикотермический (восстановление кремнием), алюминотермический (восстановление алюминием) и электролитический.

Наиболее широкое распространение нашел алюминотермический способ, разработанный в конце XIX в. В этом случае в качестве марганцевого сырья лучше применять не пиролюзит, а закись-окись (название по-старому) марганца — Mn_3O_4 . Пиролюзит реагирует с алюминием с выделением такого большого количества тепла, что реакция легко может стать неуправляемой. Поэтому, прежде чем восстанавливать пиролюзит, его обжигают и полученную закись-окись смешивают с алюминиевым порошком и поджигают в специальном контейнере. Начинается реакция достаточно быстрая и не требующая дополнительных затрат энергии:

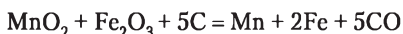


Полученный расплав охлаждают, скалывают хрупкий шлак, а слиток марганца дробят и отправляют на дальнейшую переработку.

При силикотермическом методе оксид марганца восстанавливают кремнием:



Восстановление оксида марганца проводят смесью оксида железа(III) с углем:

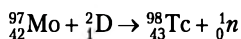


Однако все вышеприведенные способы не позволяют получить марганец высокой степени чистоты. Основные примеси к марганцу, полученному этими методами, — алюминий, кремний и железо. Очистить алюминотермический марганец можно возгонкой в вакууме при температуре выше точки плавления, но этот способ малопроизводителен и дорог. Поэтому металлурги давно искали новые способы получения чистого металлического марганца и прежде всего надеялись на электролитическое рафинирование. Но в отличие от меди, никеля и других металлов марганец, откладываясь на электродах, не был чистым: его загрязняли примеси оксидов. Более того, получался пористый, непрочный, неудобный для переработки металл. Многие известные ученые пытались подобрать оптимальный режим электролиза марганцевых соединений, но безуспешно. Эту задачу разрешил в 1919 г. грузинский ученый Р. И. Агладзе. По разработанной им технологии электролиза из хлористых и сернокислых солей Mn получается достаточно плотный металл, содержащий до 99,98% элемента Z 25. Этот метод лег в основу промышленного получения металлического марганца. Получаемые на катодах осадки металла переплавляют в слитки в индукционной печи.

Технеций (элемент Z 43, Tc) — серый, тускнеющий на воздухе металл, покрывается прозрачной оксидной пленкой. Стабильных изотопов не имеет. Известны его радиоактивные изотопы с массовыми числами от 86 до 118 а.е.м., из которых практическое значение имеют два: ^{99}Tc и ^{99m}Tc с периодами полураспада соответственно $T_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5$ лет и $T_{1/2} = 6,04$ ч. Линии спектра, соответствующие технецию обнаружены в солнечном спектре и в спектрах некоторых звезд. Технеций диамагнитен, является сверхпроводником ниже температуры 8,22 К.

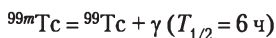
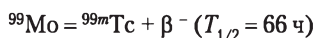
Технеций стал первым химическим элементом, созданным человеком. Он был получен Э. Сегре в 1937 г. при облучении ядер нуклида молибдена в циклотроне быстрыми

дейтронами (ядрами нуклида водорода — дейтерия) с выделением при этом нейтрона:



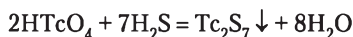
В настоящее время технеций получают либо из отходов переработки ядерного топлива, либо из облученной в циклотроне молибденовой мишени.

При делении урана, вызванном медленными нейтронами, образуются два ядерных осколка — легкий и тяжелый. У образующихся изотопов есть избыток нейтронов и в результате β -распада или испускания нейтронов они переходят в другие элементы, давая начало цепочкам радиоактивных превращений. В некоторых таких цепочках образуются изотопы технеция:

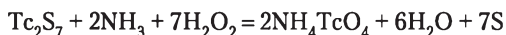


В эту цепочку входит нуклид ${}_{43}^{99m}\text{Tc}$ — ядерный изомер технеция-99. Ядра этих изотопов идентичны по своему нуклонному составу, но различаются по радиоактивным свойствам. Ядро ${}_{43}^{99m}\text{Tc}$ имеет более высокую энергию и, теряя ее в виде кванта γ -излучения, переходит в ядро ${}_{43}^{99}\text{Tc}$.

Технологические схемы концентрирования технеция и отделения его от сопутствующих элементов очень разнообразны. Они включают в себя комбинацию стадий дистилляции, осаждения, экстракции и ионообменной хроматографии. Отечественная схема переработки отработанных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ'ов) ядерных реакторов предусматривает их механическое дробление, отделение металлической оболочки, растворение сердечника в азотной кислоте и экстракционное выделение урана и плутония. При этом технеций в форме пертехнетат-иона TcO_4^- остается в растворе вместе с другими продуктами деления. При пропускании этого раствора через специально подобранную анионообменную смолу с последующей десорбцией азотной кислотой получают раствор пертехнециевой кислоты (HTcO_4), из которого после нейтрализации осаждают сульфид технеция(VII) сероводородом:

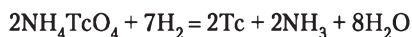


Для более глубокой очистки технеция от продуктов деления сульфид технеция обрабатывают смесью пероксида водорода и аммиака:



Затем пертехнетат аммония экстрагируют из раствора и последующей кристаллизацией получают химически чистый препарат технеция.

Металлический технеций обычно получают восстановлением пертехнетата аммония или диоксида технеция в токе водорода при 800—1000°C или электрохимическим восстановлением пертехнетатов на платиновом катоде:



Выделение технеция из облученного молибдена раньше было основным способом промышленного получения металла. Сейчас этот способ используется для получения технеция в лаборатории. Технеций-99 m образуется при радиоактивном распаде молибдена-99. Большая разница периодов полураспада ^{99m}Tc и ^{99}Mo позволяет использовать последний для периодического выделения технеция. Подобные пары радионуклидов известны под названием изотопных генераторов. Максимальное накопление ^{99m}Tc в генераторе $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ происходит через 23 ч после каждой операции отделения изотопа от материнского молибдена-99. Однако уже через 6 ч содержание технеция составляет половину от максимального. Это позволяет проводить выделение технеция-99 m несколько раз в день. Известны три основных типа генераторов ^{99m}Tc по способу отделения дочернего нуклида: хроматографические, экстракционные и сублимационные. В хроматографических генераторах используется различие коэффициентов распределения технеция и молибдена на различных сорбентах. Обычно молибден фиксируют на оксидном носителе в форме молибдат- (MoO_4^{2-}) или фосформолибдатеона ($\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{3-}$). Накопившийся дочерний изотоп элюируют физиологическим раствором (из генераторов, используемых в ядерной медицине) или разбавленными растворами кислот. Для изготовления экстракционных генераторов облученную мишень растворяют в водном растворе гидроксида или карбоната калия. После экстракции метилэтилкетон или другим веществом экстрагент удаляют выпариванием, а остающийся пертехнетат растворяют

в воде. Действие сублимационных генераторов основано на большом различии летучестей высших оксидов молибдена и технеция. При прохождении нагретого газа-носителя (кислорода) через нагретый до 700–800°C слой триоксида молибдена испарившийся гептаоксид технеция Te_2O_7 удаляется в холодную часть прибора, где и конденсируется. Каждому типу генераторов присущи свои характерные достоинства и недостатки, поэтому выпускаются генераторы всех вышеперечисленных типов.

Из-за трудоемкости описанных выше технологий технеций является одним из самых дорогих металлов (намного дороже золота).

Металлический **рений** (элемент Z 45, Re) отличается тугоплавкостью (3180°C), высокой температурой кипения (5900°C) и механической прочностью. Это блестящий металл серого цвета. В соединениях проявляется степень окисления до +7. В природном рении содержатся два изотопа: стабильный ^{185}Re (37,4%) и слаборадиоактивный ^{187}Re (62,6%, с периодом полураспада $T_{1/2} = 10^{11}$ лет). Известны изотопы рения с массовыми числами от 182 до 191 а.е.м. Кристаллическая решетка рения гексагональная плотноупакованная. Плотность — 21,01 г/см³. Рений парамагнитен, пластичен, поддается деформированию в холодном состоянии и сильно упрочняется. Температура перехода в сверхпроводящее состояние 1,7 К.

Основным источником рения служат молибденитовые концентраты (с содержанием Re 0,01–0,04%) и медные концентраты некоторых месторождений меди (с содержанием Re 0,002–0,003%). Таким образом, любое ренийсодержащее сырье — это комплексное сырье, в котором рений не является главным составляющим. Поэтому способы извлечения рения во многом зависят от специфики технологии производства основных металлов. С этим связаны применение разных технологических схем и наличие больших потерь: далеко не весь содержащийся в руде элемент Z 75 превращается в рениевую продукцию. При флотационном обогащении молибденовых и медно-молибденовых руд от 40 до 80% бывшего в руде рения переходят в молибденовый концентрат, а в рениевые слитки в конечном счете превращается лишь незначительная часть этого металла. По американским данным, из всех молибденовых концентратов было извлечено лишь 6% содержавшегося в них рения.

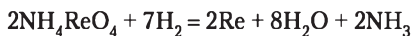
Самые большие потери происходят при обжиге концентратов и в процессе плавки. По нынешней технологии

молибденовые концентраты обязательно подвергают окислительному обжигу при 550–650°C. При этом окисляется и рений, в основном до Re_2O_7 . Семиоксид рения летуч (температура кипения всего 362,4°C). В итоге много рения уходит в трубу с отходящими газами. Степень возгонки рения зависит от условий обжига и конструкции печи: в многоподовых печах она составляет 50–60%, в печах кипящего слоя — до 96%. Таким образом, чтобы получить рений на молибденовых предприятиях, нужно прежде всего уловить его из газов. Для этого на заводах устанавливают сложные системы циклонов, скрубберов, электрофильтров.

Рений может быть извлечен и из другого полупродукта молибденового производства — из растворов, получаемых при выщелачивании молибденового огарка.

При всем многообразии применяемых технологических схем переработки ренийсодержащих полупродуктов на металлургических заводах можно выделить две основные стадии получения рения: перевод его соединений в растворы и выделение из них металла. В зависимости от состава эти полупродукты (чаще всего пылевидные) выщелачивают растворами щелочей, кислот или солей, а иногда и просто горячей водой. Из полученных при этом растворов рений извлекают методами адсорбции, ионного обмена, экстракции, электролиза или же осаждают мало-растворимые соединения элемента Z 75, например, перренаты и сульфиды рения.

Для получения рениевого порошка перренат аммония восстанавливают водородом в трубчатых печах при 800°C:

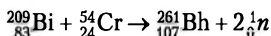


перренат аммония

Порошок превращают затем в компактный металл, в основном, методами порошковой металлургии, реже — зонной плавкой и плавкой в электронно-лучевых печах. В последние десятилетия разработаны новые способы гидрометаллургической переработки ренийсодержащих концентратов. Эти способы более перспективны прежде всего потому, что нет тех огромных потерь рения, которые неизбежны в пирометаллургии. Рений извлекают из концентратов различными растворами в зависимости от состава концентрата, а из этих растворов — жидкими экстрагентами или в ионнообменных колоннах.

Первое промышленное производство рения было организовано в Германии в 30-х гг. XX в. Скромное по масштабам (мощность установки составляла лишь 120 кг в год), оно полностью удовлетворяло мировую потребность в этом металле. После начала Второй мировой войны американцы начали извлекать рений из молибденовых концентратов и в 1943 г. получили 4,5 кг своего рения. С тех пор число стран — производителей рения значительно выросло. Помимо США этот металл из минерального сырья извлекают в России, Германии, Англии, Франции, Бельгии и Швеции. Но и в наши дни мировое производство рения невелико — всего лишь несколько тонн металла в год. Рений — очень дорогой металл, в 20 раз дороже тантала и в 170 раз молибдена.

Первая научная публикация об элементе Z 107 **борий** (Bh) датирована 29 января 1976 г. (г. Дубна). Позже достоверность синтеза этого нового химического элемента была подтверждена в Германии. Борий был получен в ядерной реакции при слиянии ядер изотопов висмута и хрома:



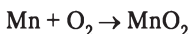
Пока о 107-м элементе известно немного, так как было получено всего несколько его атомов. Часть ядер ^{261}Bh (примерно 20%) распадается спонтанно, а остальные испускают по α -частице и превращаются в радионуклид элемента Z 105 — дубния (по правилу Содди-Фаянса). В настоящее время получены нуклиды бория с массовыми числами 261 ($T_{1/2} = 11,8$ мкс), 262 ($T_{1/2} < 1$ мс), а также 264–267 и 272 а.е.м. Наиболее долгоживущим является радионуклид ^{267}Bh с $T_{1/2} = 17$ с. Нуклид ^{262}Bh впервые был получен в 1981 г. в г. Дармштадт (Германия), а нуклид ^{261}Bh там же в 1989 г.

Химические свойства

Простые вещества

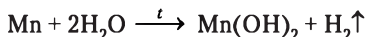
Химическая активность простых веществ в ряду Mn — Tc — Re уменьшается. Химически **марганец** (Mn) достаточно активен. При окислении на воздухе пассивируется. Его поверхность покрывается плотной оксидной пленкой (Mn_2O_3), которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. При прокаливании на воздухе при температуре выше 800°C марганец покрывается окалиной, состоящей из внешнего слоя Mn_3O_4 и внутреннего слоя состава MnO.

Еще более устойчивая пленка образуется при действии на марганец холодной азотной кислоты. Порошкообразный марганец сгорает в кислороде:



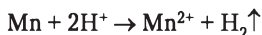
В зависимости от условий протекания этого процесса могут образовываться следующие оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 (последний не выделен в свободном состоянии) и марганцевый ангидрид Mn_2O_7 . При нагревании в вакууме марганец легко испаряется даже из сплавов.

С холодной водой марганец реагирует очень медленно, но при нагревании скорость реакции значительно возрастает, образуется Mn(OH)_2 и выделяется водород:



образующийся гидроксид марганца замедляет реакцию.

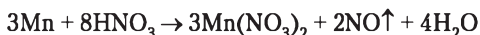
В ряду напряжений марганец располагается до водорода. Он довольно активно взаимодействует с разбавленной HCl и H_2SO_4 с образованием соответствующих солей Mn(II) и с выделением водорода:



С концентрированной серной кислотой реакция протекает по следующему уравнению:



С разбавленной азотной кислотой реакция идет по схеме



В щелочном растворе марганец устойчив.

Марганец не реагирует с водородом, но поглощает его, образуя твердые растворы внедрения. С повышением температуры растворимость водорода в марганце увеличивается.

Непрерывные ряды гамма-твердых растворов при 0,5 МПа в марганце образуют хром, рутений, цинк, платина, палладий, галлий, алюминий, германий, золото, рений и ванадий. С марганцем не смешивается вольфрам, даже будучи в жидком состоянии. В бета-марганце растворимы в количестве до 5% только железо, кремний, рутений, хром и рений.

Марганец энергично взаимодействует с галогенами, образуя соли MnHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и, кроме дифто-

рида, — трифторид. При нагревании энергично реагирует с неметаллами, образуя: сульфиды (MnS , MnS_2 и Mn_3S_4), селениды ($MnSe$, $MnSe_2$), нитриды (Mn_2N , Mn_3N_2 , Mn_4N , Mn_7N_2 , Mn_5N_2), фосфиды (Mn_3P , Mn_7P , MnP , MnP_3), неформульного состава карбиды ($Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$, Mn_3C , Mn_7C_3), силициды ($MnSi$, Mn_5Si_3 , Mn_3Si) и бориды (MnB , Mn_2B , Mn_3B_4 , MnB_4 и др.).

Характерные степени окисления марганца в соединениях: +2, +3, +4, +6, +7 (+1, +5 мало характерны).

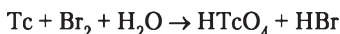
Технеций (Tc) — тяжелый металл (плотность 11,5 г/см³), тугоплавкий (температура плавления 2140°C), химически стойкий. По химическим свойствам Tc близок к Mn и особенно к Re, в соединениях проявляет степени окисления от –1 до +7. Однако в отличие от рения технеций более устойчив к действию химических реагентов. Наиболее устойчивы и хорошо изучены соединения Tc в степени окисления +7. При взаимодействии технеция или его соединений с сухим кислородом образуются оксиды Tc_2O_7 и TcO_2 . При повышенных температурах технеций реагирует со фтором и с хлором, образуя галогениды с большим молярным содержанием галогенов — $TcHal_6$, $TcHal_5$, $TcHal_4$ (с уменьшением окислительной активности по ряду F — I наблюдается понижение степени окисления в целом для металлов этой группы), возможно образование оксогалогенидов, например TcO_3Hal . В реакции с углеродом (при 1100°C) получают карбиды, с серой — сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2 . Технеций образует также пертехнециевую кислоту $HTcO_4$ и ее соли пертехнаты $MeTcO_4$ (где Me — одновалентный металл), карбонильные, комплексные и металлоорганические соединения. В сплавах ведет себя аналогично рению. Технеций индифферентен к водороду. В ряду напряжений технеций стоит правее водорода. Поэтому он не растворяется в разбавленных кислотах-неокислителях HCl и H_2SO_4 , но реагирует с кислотами-окислителями, образуя пертехнециевую кислоту, где он находится в степени окисления +7:



или



Технеций легко растворяется в «царской водке», пероксиде водорода, бромной воде (растворе брома в воде):



Рений по тугоплавкости уступает лишь вольфраму. В отличие от вольфрама, рений пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии и деформируется на холоде. Рений отличается высокой длительной прочностью в температурном интервале 1000–2000°C. На воздухе при обычной температуре рений устойчив. Окисление металла с образованием оксидов (ReO_3 , Re_2O_7) наблюдается начиная с температуры 300°C и интенсивно протекает при температуре выше 600°C. С водородом рений не реагирует вплоть до температуры плавления. С азотом не взаимодействует вообще. Рений в отличие от других тугоплавких металлов не образует карбидов. Фтор и хлор реагируют с рением при нагревании с образованием ReF_6 и ReCl_5 , с бромом и йодом металл непосредственно не взаимодействует. Пары серы при 700–800°C дают с рением сульфид ReS_2 . Рений образует соединения с бериллием, бором, мышьяком, селеном и др. Особенность рения состоит в его растворимости в переходных металлах с объемноцентрированной кубической решеткой.

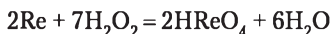
Рений отличается хорошей коррозионной стойкостью во влажной и агрессивной средах. При 20°C он почти не растворяется в разбавленных водных растворах HCl , H_2SO_4 и HF любых концентраций. Не реагирует с этими кислотами даже при нагревании до 100°C. Однако рений легко растворяется в кислотах-окислителях аналогично технецию с образованием рениевой кислоты HReO_4 :



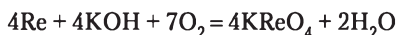
или



и в 30%-ном водном растворе пероксида водорода (при охлаждении) также с образованием рениевой кислоты:



При нагревании в растворах щелочей рений медленно корродирует. Расплавленные щелочи в присутствии окислителя растворяют его быстро с образованием солей:



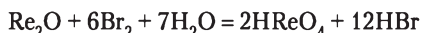
Для рения известны все валентные состояния от +7 до –1, что обуславливает многочисленность и разнообразие

его соединений. Наиболее устойчивы соединения семивалентного рения.

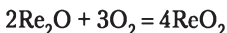
Важнейшие соединения элементов группы 7

Соединения со степенью окисления +1

Эта степень окисления не характерна для элементов группы 7. Примером такого типа соединений является **монооксид рения** (Re_2O). Его получают восстановлением рениевой кислоты (HReO_4) в разбавленной хлороводородной (соляной) кислоте (0,2 г-экв./л) в вакууме; в качестве восстановителя применяются цинк или кадмий. Полученный черный осадок растворим в азотной кислоте и в бромной воде, но не взаимодействует с хлороводородной (соляной) кислотой и со щелочами:



Монооксид рения быстро окисляется на воздухе:

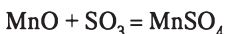
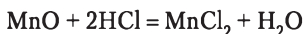


Другим примером может служить **йодид рения(I)** ReI , представляющий из себя черные кубические кристаллы, которые при нагревании в вакууме разлагаются на составные элементы.

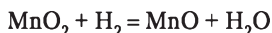
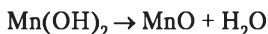
Соединения со степенью окисления +2

Степень окисления **марганца +2** является наиболее устойчивой. Катион имеет электронную конфигурацию $3d^5$, где на пяти d -орбиталях размещены по одному электрону. Соединения Mn(II) парамагнитны. Ионы Mn^{2+} устойчивы в кислой среде. В водных растворах эти ионы гидратированы. Бледно-розовые комплексные ионы гексааквамарганца(II) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ растворимы в воде.

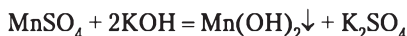
Оксид марганца(II) MnO встречается в природе в виде минерала манганозита. Парамагнитные зеленые кубические кристаллы с решеткой типа NaCl имеют температуру плавления 1780°C и плотность $5,091 \text{ г/см}^3$. Оксид мало растворим в воде. Обладает основными свойствами, т.е. реагирует с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:



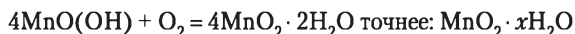
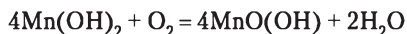
При нагревании на воздухе может переходить в MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Получают прокаливанием гидроксида и карбоната марганца(II), восстановлением водородом оксидов марганца при нагревании:



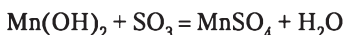
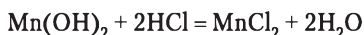
Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ встречается в природе в виде минерала пирохрита. Это студнеобразный белый осадок. Мало растворим в воде. Проявляет слабо основные свойства. Получают обработкой солей марганца(II) щелочами:



На воздухе $\text{Mn}(\text{II})$ в молекулах гидроксида легко окисляется сначала до $\text{Mn}(\text{III})$, находящегося в оксоформе, и далее до $\text{Mn}(\text{IV})$, гидратированного водой:



Основные свойства гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ связаны с достаточно большим радиусом иона Mn^{2+} (0,082 нм), с преобладанием ионного типа связи марганца(II) в гетероатомных соединениях и слабым поляризующим действием. Поэтому $\text{Mn}(\text{II})$ выполняет в соединениях роль катиона, не проявляя в водных растворах амфотерности. Таким образом, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в растворах проявляет основные свойства (константа диссоциации $\text{Mn}(\text{OH})_2$ по основному типу равна 10^{-4} , что определяет основные свойства) и реагирует с кислотами и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей:

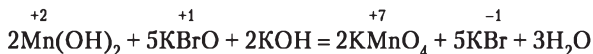


Комплексы в виде анионных гидроксокомплексов образует $\text{Mn}(\text{OH})_2$ только при действии 40%-ного раствора щелочи:

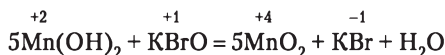


Хотя **гидрокомплексы** слабо стабильны, удалось выделить $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ и др.

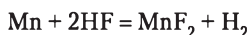
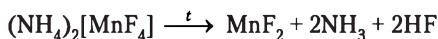
Гидроксид марганца(II) обладает восстановительными свойствами. В присутствии сильных окислителей он может окисляться до перманганата:



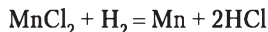
При недостаточном количестве окислителя образуется диоксид марганца:



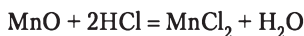
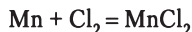
Фторид марганца(II) MnF_2 — розовые тетрагональные кристаллы с решеткой типа рутила. Имеет температуры плавления и кипения соответственно 923 и 2027°C, плотность равна 3,92 г/см³. Мало растворим в воде, спирте, эфире, аммиаке. Растворяется в сильных кислотах при нагревании. Восстанавливается при нагревании водородом до металлического марганца. Получают MnF_2 нагреванием $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_4]$ до 300°C, действием фтороводорода на металлический марганец, нагретый до красного каления:



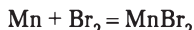
Хлорид марганца(II) MnCl_2 — парамагнитные розовые гексагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа CdCl_2 , расплывающиеся на воздухе. При высушивании кристаллы белеют; MnCl_2 имеет температуры плавления и кипения соответственно 650°C и 1231°C, плотность 2,977 г/см³. Растворяется в воде и спирте (этаноле), мало растворим в диэтиловом эфире и аммиаке. Восстанавливается водородом до металлического марганца:



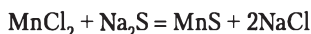
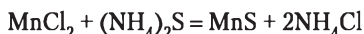
Обладает каталитическими свойствами, гигроскопичен. Известны кристаллогидраты $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 4, 6$). Получают обработкой сухим хлором металлического марганца, действием газообразного HCl на MnO или MnCO_3 :



Бромид марганца(II) MnBr_2 — парамагнитные расплывающиеся на воздухе розовые пластинчатые гексагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа CdI_2 . Имеет температуру плавления 698°C и плотность $4,385 \text{ г/см}^3$. Хорошо растворяется в воде и мало растворим в жидком аммиаке. Известны кристаллогидраты $\text{MnBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 4, 6$). Получают действием паров брома на металлический марганец:



Сульфид марганца(II) MnS существует в виде трех различных кристаллических модификаций. Устойчивая модификация $\alpha\text{-MnS}$ встречается в природе в виде минерала алабандина (или марганцевой обманки). Это зеленые кубические гранецентрированные кристаллы с решеткой типа NaCl . Имеет температуру плавления 1615°C и плотность $3,9 \text{ г/см}^3$. Под действием паров воды и разбавленных кислот разлагается с выделением сероводорода. Получают обработкой солей марганца(II) сульфидом аммония или щелочного металла:

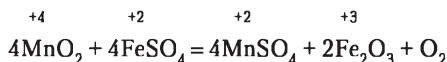
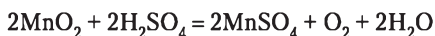


Обработкой разбавленных растворов солей марганца(II) сульфидами щелочных металлов или сероводородом получают метастабильную модификацию $\beta\text{-MnS}$ — розовые гранецентрированные кубические кристаллы с кристаллической решеткой типа ZnS . На воздухе под действием света кристаллы быстро темнеют, разлагаются слабыми кислотами, превращаются в $\alpha\text{-MnS}$ при нагревании с CO при 320°C .

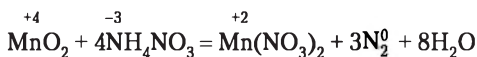
Барботированием сероводорода через раствор $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получают метастабильную модификацию $\gamma\text{-MnS}$ — розовые гексагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа вюртцита. В результате нагревания в инертной атмосфере $\gamma\text{-MnS}$ превращается в $\alpha\text{-MnS}$.

Сульфат марганца(II) MnSO_4 — бесцветный, горький на вкус порошок с температурой плавления 700°C и плотностью $3,19 \text{ г/см}^3$. Растворяется в воде, мало растворим в спирте (этаноле). Разлагается при нагревании. Известны кристаллогидраты $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4, 5, 7$). В промышленности сульфат марганца получают растворением

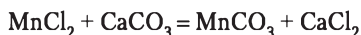
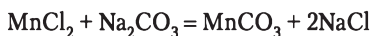
пиролюзита в горячей концентрированной серной кислоте или прокаливанием MnO_2 с безводным FeSO_4 :



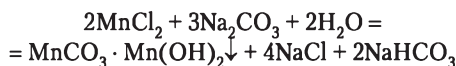
Нитрат марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ — розовато-белые мелкие кристаллы. Растворяется в воде и жидком аммиаке. Разлагается при нагревании выше 195°C . Известны кристаллогидраты $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$). Получают дегидратацией моногидратов или нагреванием смеси MnO_2 с NH_4NO_3 :



Карбонат марганца(II) MnCO_3 встречается в природе в виде минерала родохрозита (марганцевый шпат). Это розоватые ромбоэдрические кристаллы плотностью $3,125 \text{ г/см}^3$. Мало растворим в воде. Известны кристаллогидраты $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1/2, 2$). Получают нагреванием раствора карбоната или гидрокарбоната натрия либо карбоната кальция с хлоридом марганца(II).



Таким образом, большинство **солей $\text{Mn}(\text{II})$** хорошо растворимы в воде, диссоциируют с образованием аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, что отражается в розовой окраске растворов малорастворимы соли MnCO_3 , MnS , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Малая растворимость карбоната $\text{Mn}(\text{II})$ может быть объяснена образованием «оловых» мостиков и полимерной структурой, создающейся в момент осаждения соли. Осаждение не может не сопровождаться гидролизом и осадитель Na_2CO_3 создает при этом щелочную среду. Карбонат натрия (Na_2CO_3) осаждает из водорастворимых солей $\text{Mn}(\text{II})$ основной карбонат:



что аналогично образованию основного и среднего карбонатов у магния, имеющего близкие к марганцу размеры ионов

Э^{2+} и поляризационные свойства. Низкая растворимость фосфатов марганца(II), имеющих теоретически цепочечное строение, связана с полидентатностью фосфатной группы и также с возможностью образования мостиковых структур.

Известны **комплексные соединения Mn(II)** с моно- и полидентатными лигандами. Для Mn(II) характерно координационное число 6 с октаэдрическим расположением связей. Известны аммиакаты Mn(II) , например, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которые разрушаются полностью водой, хотя NH_3 является лигандом более сильного поля, чем H_2O :

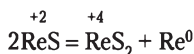


Поэтому аммиакаты существуют лишь в твердом состоянии или в растворах с избыточным содержанием аммиака. Добавка соли аммония (NH_4Cl) смещает равновесие диссоциации влево.

Полидентатные лиганды придают комплексным соединениям большую стабильность по сравнению с монодентатными вследствие хелатного эффекта. Комплексонам, как правило, присуще высокоспиновое состояние центрального иона-комплексобразователя, связи с лигандами имеют ионный характер. Примером может быть назван этилендиаминтетраацетат Mn(II) . Марганец(II) образует комплексные полиэдрические структуры с координационными числами 4, 5, 6, 7, что зависит от стерических факторов (размеров лигандов).

К высокоспиновым комплексам Mn(II) относятся тетрагалогеноманганат(II)-ионы типов $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ или $[\text{MnF}_4]^{2-}$. Примером низкоспинового комплекса Mn(II) является гексацианоманганат(II) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, где происходит спаривание электронов в очень устойчивой, наполовину заполненной электронной $3d^5$ -подоболочке иона Mn(II) .

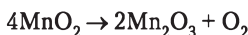
Для **технеция** и **рений** соединения **со степенью окисления +2** не характерны и не имеют большого практического значения. Примерами такого типа соединений могут служить **йодид рения(II)** ReI_2 и **сульфид рения(II)** ReS . Первый является парамагнитным серовато-черным порошком, который получают термическим разложением ReI_4 . Второй — черный аморфный порошок плотностью $7,11 \text{ г/см}^3$. Последний превращается в ReS_2 при нагревании с серой до $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Моносульфид диспропорционирует на ReS_2 и металлический рений при нагревании до 680°C в вакууме:



Получают ReS действием смеси водорода и сероводорода на нагретый до 90°C триоксид ReO₃.

Соединения со степенью окисления +3

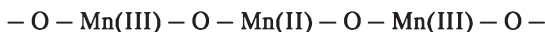
Оксид марганца(III) Mn₂O₃ встречается в природе в виде минерала браунита. Парамагнитное красно-коричневое вещество. Плотность равна 4,57—4,60 г/см³. В соединениях проявляет основные или слабокислотные свойства. Растворяется в плавиковой кислоте. Неустойчив в сильно щелочной среде. Получается прокаливанием оксида MnO₂ при температуре 530—940°C:



При более высокой температуре разложение диоксида марганца сопровождается образованием оксида Mn₃O₄, который считают смешанным оксидом (MnO + Mn₂O₃):



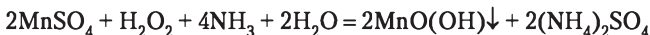
Последовательность связей в Mn₃O₄:



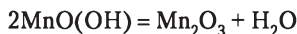
При нагревании Mn₂O₃ получают Mn₃O₄:



Гидроксид Mn(III) Mn₂O₃ · xH₂O или в неточной краткой форме Mn(OH)₃ получают при слабом нагревании (100°C) гидроксида Mn(OH)₂, а также действием газообразного хлора или KMnO₄ на суспензию MnCO₃ в воде. Вследствие оксоляции этот гидроксид отвечает формуле MnO(OH), что доказывает реакция окисления марганца(II) избытком 3%-ного раствора H₂O₂ в аммиачной среде:



Последний встречается в природе в виде минерала манганита. Это парамагнитные серые моноклинные кристаллы плотностью 4,335 г/см³. При нагревании разлагается до Mn₂O₃:



Под действием разбавленных кислот диспропорционирует. Основные свойства гидроксида Mn(III) выражены слабее, чем у Mn(OH)₂.

Соли Mn(III) сильно гидролизуются ($\text{pH} \ll 7$):



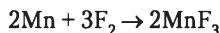
что подавляется добавлением сильной кислоты, например, серной, в результате чего образуется **сульфат марганца(III)** $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, который в водной среде и в кислых растворах диспропорционирует:



$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ представляет собой гигроскопичные темно-зеленые тетраэдрические кристаллы плотностью $3,24 \text{ г/см}^3$. Устойчив в отсутствие влаги. Мало растворим в концентрированной серной кислоте. Обладает окислительными свойствами. Получают нагреванием MnO_2 с концентрированной серной кислотой при 138°C :



Известен стабильный **трифторид марганца** MnF_3 , представляющий собой красные моноклинные кристаллы с температурой плавления 1077°C и плотностью равной $3,54 \text{ г/см}^3$. Получают действием фтора на металлический марганец:



Аналогична реакция получения **трихлорида** MnCl_3 , где атомы хлора выполняют мостиковую функцию (цепочечная структура) и прочность связи $\text{Mn} - \text{Cl}$ ниже. Трихлорид марганца образует кристаллы коричневого цвета. Растворяется в органических растворителях. Неустойчив в присутствии следов воды. Разлагается на MnCl_2 и хлор при -40°C :



Марганец(III) является более сильным комплексообразователем, чем Mn(II) . Комплексные ионы Mn(III) получают, окисляя Mn(II) перманганатом калия в присутствии различных лигандов (ацетат-, оксалат-, пиродифосфат-ионов и др.). Комплексные соединения Mn(III) существуют в кристаллической форме и часто окрашены в вишневый цвет. Известны комплексные соединения составов:



Соединения марганца(III) практического значения не имеют.

Из соединений рения(III) наиболее известны следующие.

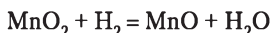
Оксид рения(III) Re_2O_3 — черное твердое вещество. Не обладает кислотными свойствами. Мало растворим в воде. Получают в отсутствие воздуха путем обработки ReCl_3 щелочами. Re_2O_3 растворим в горячей концентрированной HCl (или HBr), а на воздухе легко окисляется до HReO_4 .

Хлорид рения(III) ReCl_3 — парамагнитные блестящие красные гексагональные кристаллы с температурой плавления и кипения соответственно 257 и 327°C. Устойчив в сухом воздухе. Растворяется в воде, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, спирте (этанол), диэтиловом эфире, диоксане (эфире циклического строения). Разлагается при атмосферном давлении на элементы. Мало растворим в плавиковой кислоте. Восстанавливается водородом до металлического рения. Получают действием SO_2Cl_2 на металлический рений или разложением ReCl_5 .

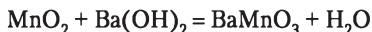
Бромид рения(III) ReBr_3 — коричнево-красные кристаллы с температурами плавления и кипения соответственно 627 и 727°C. Устойчив на воздухе. Гидролизуетс водой. Растворяется в ацетоне, спирте и эфире. Получают нагреванием металлического рения до 450°C в смеси паров брома с азотом.

Соединения со степенью окисления +4

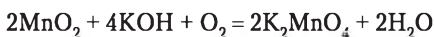
Диоксид MnO_2 обычно имеет переменный состав и черно-бурю окраску. Это твердое и наиболее устойчивое соединение марганца, распространенное в земной коре в виде минерала пиролюзита. Ему приписывается, в основном, ионная структура. В зависимости от условий образования существует в различных полиморфных модификациях, отличающихся физическими свойствами. При нагревании разлагается, постепенно отщепляя кислород и образуя оксид марганца(III), оксид марганца(II, III) и оксид марганца(II). При 170°C восстанавливается водородом:



Обладает *амфотерными* свойствами. При сплавлении со щелочами или основными оксидами образует *манганиты*:

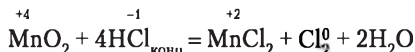


в присутствии кислорода — **манганаты**:

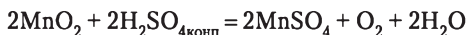


манганат калия

В воде MnO_2 не растворим, устойчив при 20°C к действию большинства водных растворов кислот. Устойчивость MnO_2 обусловлена высокой энтальпией кристаллической решетки. При нагревании с кислотами не образует аквакомплексы Mn(IV) , а проявляет **окислительные свойства**, например окислителя хлороводородной кислоты, с выделением хлора:

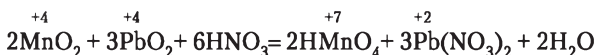
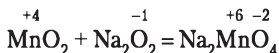


При взаимодействии с серной или азотной кислотой оксид марганца(IV) разлагается с выделением кислорода:



Эти реакции используют для получения хлора и кислорода в лабораторных условиях.

В присутствии сильных окислителей MnO_2 проявляет восстановительные свойства. При этом образуются либо манганаты (Me_2MnO_4), либо перманганаты (MeMnO_4):



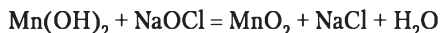
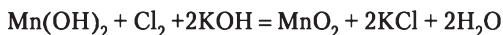
MnO_2 получается термическим разложением нитрата марганца(II) на воздухе:



или восстановлением перманганата калия в нейтральной среде:



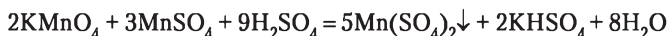
а также окислением соединений марганца(II) в щелочной среде хлором и гипохлоритом натрия:



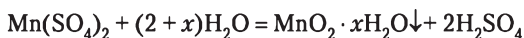
Гидроксид марганца(IV) — **марганцоватистая кислота** $\text{Mn}(\text{OH})_4$ (H_4MnO_4), H_2MnO_3 — неустойчивое соединение, проявляет *амфотерные* свойства. В солях этой кислоты марганец(IV) входит в состав аниона — это соли **ортомарганцоватистой кислоты** — **ортоманганаты** Na_4MnO_4 и соли **метамарганцоватистой кислоты** — **метаманганаты** BaMnO_3 . Все известные манганаты неустойчивы, их трудно выделить в чистом виде.

Известны также кислородные соединения марганца переменного состава MeMn_2O_5 , MeMn_3O_7 и др., в которых предположительно присутствуют оба катиона $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$ в пустотах плотноупакованных ионов O^{2-} . Подобные соли представляют собой соли смешанных оксидов марганца, т.е. не являются настоящими солями соответствующих марганцевых кислот.

Соль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (черного цвета) получается окислением MnSO_4 перманганатом калия в кислой среде с концентрацией H_2SO_4 не менее 50%:



В катионном состоянии соли $\text{Mn}(\text{IV})$ легко гидролизуются:



Сульфид марганца(IV) MnS_2 встречается в природе в виде минерала гауерита. Это коричнево-красные или черно-коричневые парамагнитные кристаллы плотностью 3,71 г/см³. Устойчив в сухом воздухе, медленно разлагается во влажном воздухе. Получают нагреванием смеси MnSO_4 с полисульфидом щелочного металла в водном растворе.

В **комплексных соединениях** конфигурация $3d^3$ -атома марганца предполагает сильное кулоновское взаимодействие с лигандами. Известны комплексные соединения $\text{Mn}(\text{IV})$: $\text{K}[\text{MnF}_5]$, $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ и др. Получены также кристаллогидраты гетерополисоєдинений: $\text{H}_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2[\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нейтральный возгоняющийся в вакууме карбонилсодержащий комплекс в виде димера $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$, в котором присутствует связь $\text{Mn} - \text{Mn}$, комплекс диамагнитен.

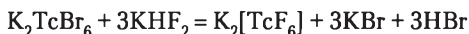
Среди соединений технеция(IV) наибольшее значение имеют TcO_2 и TcCl_4 .

Оксид технеция(IV) TcO_2 — твердое зеленовато-черное вещество с плотностью 6,9 г/см³. Окисляется кислородом и воздухом до Tc_2O_7 . Получают при электролизе, прокаливании или восстановлении солей HTcO_4 .

Хлорид технеция(IV) TcCl_4 — кроваво-красные кристаллы. При сильном нагревании разлагается на элементы. В концентрированной хлороводородной (соляной) кислоте образует комплексный анион $[\text{TcCl}_6]^{2-}$. При взаимодействии с O_2 образуется оксосоль TcO_3Cl . Хлорид технеция(IV) получают обработкой тетрахлоридом углерода оксида технеция(VII), нагретого до 400°C:



Известны также **галогенотехнетаты технеция**: K_2TcCl_6 — золотисто-желтые кристаллы, получают восстановлением KTcO_4 фосфорноватистой кислотой или анионами I^- в хлороводородной (соляной) кислоте. K_2TcBr_6 — темно-красные кристаллы — синтезируют упариванием водных растворов K_2TcCl_6 с HBr . K_2TcI_6 — черные кристаллы — получают упариванием водных растворов K_2TcCl_6 или K_2TcBr_6 с HI . K_2TcF_6 — розовые кристаллы, образуются при взаимодействии K_2TcCl_6 или K_2TcBr_6 с расплавом KHF_2 :

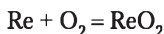


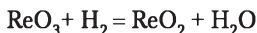
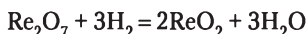
Из соединений рения(IV) наибольшее значение имеют ReO_2 , ReHal_4 и ReS_2 .

Оксид рения(IV) ReO_2 — слабо парамагнитный нелетучий коричнево-черный кристаллический порошок плотностью 11,4 г/см³. Устойчив в отсутствие кислорода. Обладает способностью поглощать газы. В присутствии кислорода при нагревании превращается в Re_2O_7 :



Под действием окислителей ReO_2 превращается в **метарениевую кислоту** HReO_4 . Кислотные свойства преобладают над основными. Практически диоксид рения получают взаимодействием рения с небольшим количеством кислорода, восстановлением Re_2O_7 или ReO_3 водородом или рением:

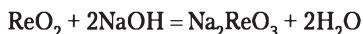




При сплавлении со щелочами на воздухе конечными продуктами являются **перренаты**:



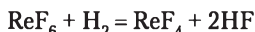
При сплавлении в вакууме образуются **рениты**:



Рениты представляют собой диамагнитные черно-коричневые мелкие кристаллы, плохо растворимые в воде. Рениты превращаются в $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ под действием разбавленных кислот в присутствии воздуха и окисляются до **гипоренатов** MeReO_3 , **метаперренатов** MeReO_4 или **мезоперренатов** Me_3ReO_5 под действием воздуха, пероксида водорода или азотной кислоты.

При взаимодействии с азотной кислотой, пероксидом водорода, с хлорной и бромной водой ReO_2 легко окисляется до **рениевой кислоты** (HReO_4). При растворении ReO_2 в концентрированной HCl образуется гексахлороренат-ион $[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

Фторид рения(IV) ReF_4 — синее твердое вещество с температурами плавления и кипения соответственно 125 и 735°C. Имеет плотность 5,38 г/см³. Растворяется в воде с разложением. Разъедает стекло при нагревании до 80°C. Получают восстановлением ReF_6 водородом, рением или диоксидом серы при нагревании:

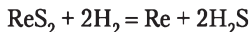


Бромид рения(IV) ReBr_4 — темно-красное вещество. Присоединяет пиридин. Получают прямым взаимодействием элементов при нагревании, а также диспропорционированием ReBr_5 под действием воды.

Йодид рения(IV) ReI_4 — гигроскопичное неустойчивое черное аморфное вещество. Гидролизруется водой. Растворяется в ацетоне и диэтиловом эфире. Получают восстановлением раствора HReO_4 йодоводородной кислотой.

Сульфид рения(IV) ReS_2 — черные гексагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа CdI_2 . Плотность

равна 7,5 г/см³. Устойчив на воздухе при обычной температуре. Восстанавливается водородом при нагревании до металлического рения:

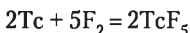


Получают при сильном нагревании металлического рения с избытком серы в атмосфере сероводорода или разложением Re_2S_7 .

Соединения со степенью окисления +5

Эти соединения не являются устойчивыми для элементов группы 7. В качестве примера таких веществ можно привести некоторые соединения технеция(V) и рения(V).

Пентафторид технеция TcF_5 — желтые кристаллы с орторомбической решеткой. Имеют температуру плавления 50°C. Получают при взаимодействии Tc с F_2 :

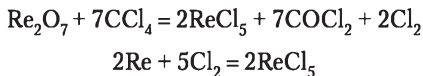


Существуют также оксогалогениды технеция(V), например **оксобромид TcOBr_3** — коричневое вещество, получающееся при взаимодействии TcO_2 с парами Br_2 при 350°C.

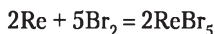
Оксид рения(V) Re_2O_5 — синее вещество, малорастворимое в воде. Разлагается при 200°C. Получают электролитическим восстановлением метаперренатов в концентрированной серной кислоте.

Гипоренаты MeReO_3 — мало устойчивы, их получают сплавлением смеси стехиометрически необходимых количеств ReO_2 и MeReO_4 с избытком щелочи без доступа воздуха. Длительным нагреванием при 700°C смеси NaOH , ReO_2 и NaReO_4 был получен гипоренат натрия вероятного состава NaReO_3 . Эта бледно-желтая соль легко разлагается водой на производные четырех- и семивалентного рения. Был получен также $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$.

Хлорид рения(V) ReCl_5 — черное твердое вещество с температурами плавления и кипения соответственно 260 и 360°C. Гидролитически разлагается водой. Растворяется в концентрированной HCl . Получают действием тетрахлорида метана CCl_4 на Re_2O_7 , а также действием избытка хлора на нагретый металлический рений:



Бромид рения(V) ReBr_5 — зеленовато-белое твердое вещество. Получают пропусканием брома над нагретым до 650°C порошком рения:



Соединения со степенью окисления +6

Соединения **Mn(VI)** немногочисленны, поскольку это состояние окисления неустойчиво. Не известно кислородосодержащее соединение: гидроксид или марганцовистая кислота H_2MnO_4 . В оксоанионах высокая степень окисления, очевидно, стабилизирована ковалентными связями, поэтому образование катиона Mn^{6+} не проявляется.

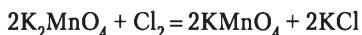
Манганат-ион MnO_4^{2-} (в растворе зеленого цвета) устойчив в щелочной среде, в нейтральной и кислой средах диспропорционирует на марганец(IV) и марганец(VII):



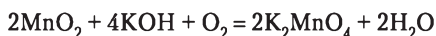
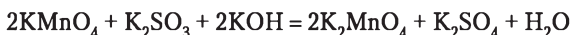
Соединения марганца(VI) — сильные окислители:



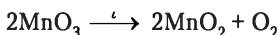
При взаимодействии с сильными окислителями проявляют восстановительные свойства:



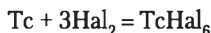
Соединение марганца со степенью окисления +6 образуется при восстановлении перманганата в щелочной среде, при сплавлении оксидов со щелочами в присутствии кислорода воздуха и при термическом разложении перманганата:



Одним из представителей соединений марганца(VI) является очень неустойчивый **оксид марганца(VI) MnO_3** . Его получают в виде пурпурно-красных (фиолетовых) паров при нагревании раствора, образующегося при растворении KMnO_4 в концентрированной серной кислоте. При конденсировании пурпурно-красных паров получают темно-красную массу с характерным запахом, вызывающим кашель. При 50°C она разлагается на MnO_2 и кислород:



Соединения со степенью окисления +6 образуют также технеций и рений. Так, нагреванием Тс с избытком Cl_2 или F_2 при 400°C получают соответствующие гексагалогениды TcHal_6 :

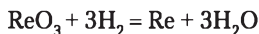


Гексахлорид TcCl_6 — твердое темно-зеленое вещество, легко плавящееся с образованием зеленой жидкости. **Гексафторид TcF_6** — золотисто-желтое вещество, имеющее температуры плавления и кипения соответственно $33,4$ и $55,3^\circ\text{C}$. При растворении в щелочных растворах гидролизуется с образованием TcO_2 и солей HTcO_4 . Также образуют оксогалогениды, например, **оксотетрафторид TcOF_4** — голубые кристаллы с температурой плавления 134°C , получаемые при взаимодействии Тс с F_2 в присутствии O_2 .

Оксид рения(VI) ReO_3 — очень слабопарамагнитные блестящие красные кубические кристаллы с плотность $6,9 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления 160°C . Окраска триоксида рения во многом зависит от метода получения. Известна, например, синяя разновидность триоксида рения. Устойчив на воздухе при температуре ниже 110°C , при повышенной температуре окисляется до Re_2O_7 . При нагревании в вакууме до 400°C разлагается на оксиды рения(VII) и (IV):



Триоксид рения довольно устойчив в воде, в разбавленных растворах кислот и щелочей. Водород восстанавливает ReO_3 при нагревании до металла:



При сплавлении с Na_2O получают перренат и ренит натрия:

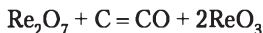


При действии ReO_3 на горячий раствор NaOH происходит диспропорционирование на NaReO_4 и ReO_2 :



Получают триоксид рения(VI) окислением без доступа воздуха металлического рения оксидом рения(VII), нагре-

ванием смеси Re_2O_7 с ReO_2 , восстановлением Re_2O_7 углеродом:

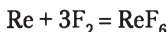


Ренаты Me_2ReO_4 легко подвергаются диспропорционированию, подобно манганатам:

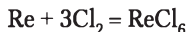


Они окрашены в зеленый цвет, в большей степени являются окислителями, чем восстановителями, были получены в растворах. При сплавлении при 500°C метаперренатов щелочных металлов с ReO_2 и NaOH или KOH образуются гипоренаты MeReO_3 , которые при охлаждении окисляются в неустойчивые ренаты Me_2ReO_4 зеленого цвета. Образование зеленых ренатов при сплавлении Re или ReO_2 со щелочами в присутствии окислителей обычно имеет место лишь в качестве промежуточной стадии окисления, тогда как конечным устойчивым продуктом является сплав, содержащий соответствующую соль мезорениевой кислоты.

Фторид рения(VI) ReF_6 — светло-желтые кристаллы. Плавится при 19°C , превращаясь в светло-желтую жидкость с температурой кипения 48°C и плотностью $3,62 \text{ г/см}^3$. Очень реакционноспособен, действует на кремнезем, реагирует с водой и жирами. Получают действием фтора на металлический рений при 125°C :



Хлорид рения(VI) ReCl_6 — коричнево-зеленые кристаллы, плавящиеся при 22°C с образованием темно-коричневой жидкости, превращающейся при легком нагревании в зеленые пары. Подвергается гидролизу. Получают пропуском хлора над металлическим рением при 600°C :

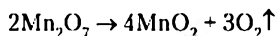


Окситетрафторид рения(VI) ReOF_4 — синий порошок с температурами плавления и кипения соответственно 108 и 172°C . Получают действием смеси фтора с кислородом на нагретый рений.

Окситетрахлорид рения(VI) ReOCl_4 — твердое коричнево-зеленое соединение с температурами плавления и кипения соответственно 30 и 228°C. Растворяется в концентрированной HCl . Получают нагреванием смеси ReCl_5 и ReCl_3 в атмосфере кислорода.

Соединения со степенью окисления +7

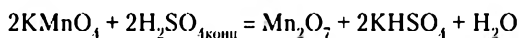
Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 проявляет кислотный характер и его называют ангидридом. Устойчив при температуре -5°C , отличается низкой температурой плавления 6°C , образует маслянистую жидкость темно-зеленого цвета, которая разлагается при 55°C :



При нагревании до 95°C он взрывается:



Эти свойства характеризуют Mn_2O_7 как вещество, имеющее молекулярную структуру. Оксид марганца(VII) получают, приливая к водному раствору кристаллического перманганата калия KMnO_4 небольшими порциями $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ при хорошем перемешивании реагентов:

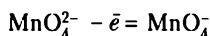
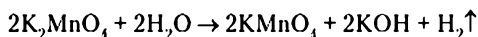


Этот оксид, как и все соединения марганца(VII), является очень сильным окислителем. При его контакте с органическими веществами происходит их возгорание и даже может последовать сильный взрыв.

Манганат(VII) калия KMnO_4 — пурпурные орторомбические призматические кристаллы с плотностью $2,703 \text{ г/см}^3$. Устойчив на воздухе. Растворяется в воде, жидком аммиаке, пиридине и метаноле. Разлагается при нагревании выше 200°C . Получают из природного минерала пиролюзита (MnO_2) по схеме



Последнюю стадию технологически осуществляют при анодном окислении манганата(VI):

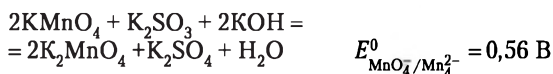
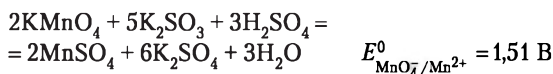


Эта стадия процесса исключает побочное образование MnO_2 , возможное при диспропорционировании, что могло бы

уменьшить выход целевого продукта (KMnO_4). Строение интенсивно окрашенного тетраэдрического аниона MnO_4^- связывают с наличием в нем ковалентных π - и δ -связей. Как известно, π -связи легко делокализуются и смещаются к атому, имеющему большее сродство к электрону; здесь — к атомам кислорода. Это явление должно приводить к выигрышу в энергии образования химических связей $\text{Mn} - \text{O}$ в системе MnO_4^- и проявлению окраски. Цвет твердого кристаллического KMnO_4 почти черный, водные растворы окрашены от ярко-розового до густо-фиолетового цвета. Как реактив KMnO_4 используют в аналитической химии (метод перманганатометрии как часть оксидиметрии), что связано с постоянной необходимостью уточнять титр раствора KMnO_4 , поскольку манганат(VII) калия разлагается и особенно интенсивно под действием света:



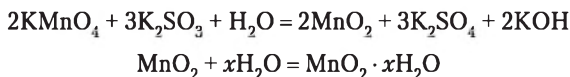
В зависимости от pH среды окислительно-восстановительные реакции с KMnO_4 протекают до разных степеней окисления марганца. В кислой среде при взаимодействии с восстановителем перманганат калия образует соли Mn(II) , в щелочной среде — Mn(VI) , в нейтральной или слабощелочной среде продуктом реакции становится пиролюзит MnO_2 :



В щелочной среде параллельно протекает внутримолекулярная реакция с выделением кислорода:



В реакции с восстановителем в нейтральной среде при pH 7 образуется гидратированная форма MnO_2 :



Возможность диспропорционирования легко проследить, рассматривая диаграмму Латимера. При разбавлении щелочного раствора K_2MnO_4 зеленого цвета осаждается MnO_2 :



и окраска раствора становится ярко-розовой.

Тетраоксоманганат(VII) водорода HMnO_4 неустойчив и разлагается при температуре выше 3°C .

Окислительная активность элементов группы 7 убывает в ряду $\text{Mn} - \text{Tc} - \text{Re}$. Изучены также свойства соединений технеция и рения в степени окисления +7.

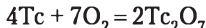
Оксид технеция(VII) Tc_2O_7 — парамагнитные гигроскопичные желтые кристаллы с температурами плавления и кипения соответственно 120 и 311°C . Растворяется в воде с образованием бесцветного раствора технециевой кислоты:



Восстанавливается водородом до металлического технеция. Реагирует с аммиаком в присутствии воды с образованием NH_4TcO_4 :



Получают действием кислорода на металлический технеций:

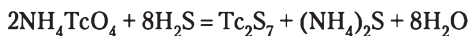


Технеций образует также **технециевую кислоту** HTcO_4 и ее соли **пертехнаты** MeTcO_4 .

Триоксифторид технеция(VII) TcO_3F — желтое вещество с температурами плавления и кипения соответственно 18 и 100°C . Получают действием фтора на TcO_2 при 150°C .

Триоксихлорид технеция(VII) TcO_3Cl — бесцветное вещество с температурой кипения 25°C . Получают действием хлороводородной (соляной) кислоты на KTcO_4 .

Сульфид технеция(VII) Tc_2S_7 — темно-коричневый порошок, мало растворим в воде. Восстанавливается водородом до металлического технеция при 1000°C . Окисляется H_2O_2 до пертехнатов. Растворяется в концентрированной HCl . Получают пропусканием сероводорода через растворы пертехнатов, например:



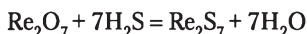
Важнейшими соединениями семивалентного рения являются следующие вещества.

Оксид рения(VII) Re_2O_7 — слабо диамагнитные желтые гексагональные кристаллы плотностью $6,2 \text{ г/см}^3$, имеющие

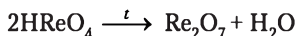
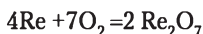
температуры плавления и кипения соответственно 301 и 362°C. Сублимируется при температуре от 220°C. Гигроскопичен. Растворяется в воде, спирте, эфире, хлороформе, ацетоне и этановой (уксусной) кислоте. При растворении в воде образуется **метарениевая кислота** HReO_4 :



Re_2O_7 восстанавливается до низших окидов рения под действием CO и SO_2 при повышенных температурах. Водород восстанавливает его до ReO_2 при 300°C и до металла при 800°C. Re_2O_7 реагирует также с сухим H_2S с образованием Re_2S_7 :



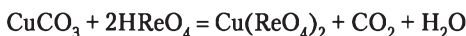
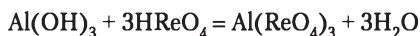
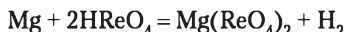
Получают оксид рения(VII) Re_2O_7 нагреванием металлического рения в кислороде или в сухом воздухе при температуре выше 150°C или выпариванием метарениевой кислоты:



Рениевая кислота HReO_4 . Получают растворением оксида рения(VII) в воде, растворением металлического рения в азотной кислоте и окислением оксида рения(IV) хлором в присутствии паров воды:



Концентрированный раствор рениевой кислоты содержит 60% HReO_4 . Водный раствор HReO_4 — сильная кислота. Она бесцветна, может быть экстрагирована амиловым спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, не выделяется в свободном состоянии, растворима в органических основаниях, растворяет металлы, обладающие восстановительными свойствами, и образует соли, именуемые **метанерпенатами**:



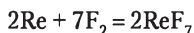
В нейтральных водных и разбавленных кислых и щелочных растворах Re(VII) находится в виде рениевой кислоты или ее солей перренатов.

Кислород в HReO_4 может быть частично или полностью замещен серой с образованием различных *тиоокислот*, вплоть до HReS_4 . Соли этих кислот в растворе неустойчивы и постепенно разлагаются с выделением Re_2S_7 . Еще менее устойчивы сами тиоокислоты.

Соли рениевой кислоты содержат бесцветный ион ReO_4^- и называются метаперренатами. Анион ReO_4^- обладает меньшей окислительной способностью, чем анион MnO_4^- , он более устойчив и труднее восстанавливается.

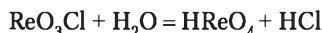
Как правило, метаперренаты имеют более низкую растворимость и большую термическую устойчивость, чем соответствующие перманганаты. Если проследить за поведением при нагревании KReO_4 и KMnO_4 , можно установить, что KReO_4 плавится при 518°C и кипит при 1370°C , в то время как KMnO_4 разлагается уже при 200°C . Примерами соединений рения с низкой растворимостью являются перренаты калия, рубидия, цезия, таллия, серебра и стрихнина.

Фторид рения(VII) ReF_7 — светло-желтые кристаллы с температурами плавления и кипения соответственно 48 и 72°C . Получают пропусканием фтора под давлением над порошком металлического рения при $300\text{--}400^\circ\text{C}$:



Оксипентафторид рения(VII) ReOF_5 и диокситрифторид рения(VII) ReO_2F_3 — кристаллы кремового цвета. Дымят во влажном воздухе. Гидролизуются водой и действуют на влажное стекло. Получают при обработке ReO_2 или KReO_4 смесью фтора с азотом при 150°C .

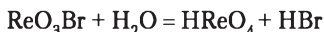
Триоксихлорид рения(VII) ReO_3Cl — бесцветная двухлучепреломляющая жидкость с температурами плавления и кипения соответственно 5 и 133°C . Становится пурпурной под действием солнечного света. Превращается в HReO_4 и HCl при гидролитическом разложении во влажном воздухе:



Получают хлорированием ReO_3 при $160\text{--}190^\circ\text{C}$, а также действием тетрахлорида метана CCl_4 на Re_2O_7 .

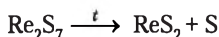
Триоксидбромид рения(VII) ReO_3Br — белое твердое вещество с температурами плавления и кипения соответ-

ственно 40 и 163°C. Гидролизуется водой с образованием HReO_4 и HBr :



Получают действием кислорода на ReBr_4 при 100–120°C.

Сульфид рения(VII) Re_2S_7 — черно-коричневый порошок (или тетраэдрические кристаллы) с плотностью 4,87 г/см³. Разлагается на ReS_2 и серу при нагревании в вакууме (600°C):



Восстанавливается водородом при нагревании до металлического рения. Окисляется до HReO_4 азотной кислотой, бромной водой или H_2O_2 . Получают прямым взаимодействием элементов при нагревании или нагреванием газобразного сероводорода с Re_2O_7 .

Применение

Марганец в большом количестве применяется в металлургии в процессе получения сталей для удаления из них серы и кислорода. Однако в расплав добавляют не марганец, а сплав железа с марганцем — ферромарганец, который получают восстановлением пиролюзита углем. Сера как примесь вносится в металл вместе с коксом, который обычно содержит 0,7–2% серы. Чугун должен содержать не более 0,05% серы, даже в пределах 0,035%. Ферромарганец вводят в доменную шихту, чтобы удалить серу из чугуна. Сродство к сере у марганца больше, чем у железа. Марганец образует с серой легкоплавкий сульфид MnS , и таким образом сера переходит в шлак. В сплаве ферромарганец содержание марганца достигает 80%. Ферромарганец оказался лучшим раскислителем. Раскисленная им сталь становится упругой и гибкой.

Добавки марганца к сталям повышают их устойчивость к износу и механическим напряжениям. В сплавах цветных металлов марганец увеличивает их прочность и устойчивость к коррозии. Все элементы, легирующие сталь, имеют по стандартам соответствующую букву. Марганцу присвоена буква «Г», углерод цифры не имеет. Имеется так называемая сталь Гадлера, в состав которой входят только 1–1,5% углерода, 11–15% марганца, а остальное составляет

железо. Эта сталь обладает огромной твердостью, из нее изготавливают детали дробилок, экскаваторов и бульдозеров. Детали из этой стали можно только отливать, механической обработке она не поддается. Нет ни одной стали, которая не содержала бы в определенных количествах марганец. Сплавы марганца с медью обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Из этих сплавов делают лопасти турбин, винты самолетов и другие авиадетали.

Гальваническое покрытие марганцем применяется для защиты металлических изделий от коррозии.

Диоксид марганца используют в качестве катализатора в процессах окисления аммиака, в ряде органических реакций и реакциях разложения неорганических солей. В керамической промышленности MnO_2 используют для окрашивания эмалей и глазурей в черный и темно-коричневый цвет. Высокодисперсный MnO_2 обладает хорошей адсорбирующей способностью и применяется для очистки воздуха от вредных примесей.

Перманганат калия применяют для отбеливания льна и шерсти, обесцвечивания технологических растворов, как окислитель органических веществ. В медицине его применяют как антисептическое средство в виде водного раствора, для промывания ран, полоскания горла, смазывания язв и ожогов. Раствор $KMnO_4$ применяют также внутрь при некоторых случаях отравления алкалоидами и цианидами.

Марганец, как известно, немагнитен. Однако сплав марганца с немагнитными медью и оловом состава Cu_2MnSn проявляет наилучшие магнитные свойства. Олово в сплаве можно заменить алюминием, висмутом, сурьмой, мышьяком. Ферромагнетизм при этом полностью сохраняется.

Широкому применению **технеция** препятствуют его радиоактивность и высокая стоимость. Однако недавно открыты уникальные свойства технеция. Так, огромный ущерб человечеству наносит коррозия, «съедающая» до 10% всего выплавляемого железа. Хотя известны рецепты изготовления нержавеющей стали, ее использование не всегда целесообразно по экономическим и техническим причинам. Защитить сталь от ржавления помогают некоторые химические вещества — ингибиторы, которые делают поверхность металла инертной по отношению к корродирующим агентам. В 1955 г. Дж. Картледжем была установлена чрезвычайно высокая пассивирующая способность солей техне-

циевой кислоты. Дальнейшие исследования показали, что пертехнетаты — самые эффективные ингибиторы коррозии железа и углеродистой стали. Их действие проявляется уже при концентрации 10^{-4} – 10^{-5} моль/л и сохраняется до 250°C. Использование соединений технеция для защиты сталей ограничивается закрытыми технологическими системами во избежание попадания радионуклидов в окружающую среду. Вместе с тем из-за высокой стойкости к γ -радиолизу соли технециевой кислоты прекрасно подходят для предотвращения коррозии в ядерных реакторах с водяным охлаждением.

Многочисленные области применения технеция обязаны своим существованием его радиоактивности. Так, изотоп ^{99}Tc используется для изготовления стандартных источников β -излучения для дефектоскопии, ионизации газов и изготовления стандартных эталонов. Благодаря большому периоду полураспада (212 тыс. лет) они могут очень долго работать без существенного снижения активности. Сейчас изотоп ^{99m}Tc (ядерный изотоп) занимает лидирующее положение в ядерной медицине. Технеций-99m — короткоживущий изотоп ($T_{1/2} = 6$ ч). При изомерном переходе в ^{99}Tc он испускает только γ -кванты, что обеспечивает достаточную проникающую способность и значительно меньшую дозу облучения пациента по сравнению с другими изотопами. Пертехнетат-ион не обладает ярко выраженной селективностью по отношению к определенным клеткам, что позволяет применять его для диагностики поражения большинства органов. Технеций очень быстро (в течение одного дня) выводится из организма, поэтому применение ^{99m}Tc позволяет проводить повторное обследование одного и того же объекта через короткие промежутки времени, не допуская его переоблучения.

Можно предполагать, что сплавы технеция с другими металлами окажутся идеальными сверхпроводниками, поскольку при 11,2 К этот металл сам по себе является сверхпроводником.

Сплавы, в состав которых входит **рений**, применяются со второй половины XX в. Различают сплавы в области твердых растворов в переходных металлах (*d*-элементы) и сплавы в области твердых растворов на основе рения. Первые представляют наибольший практический интерес. Легирование рением позволяет получать материалы, имеющие специфические свойства (жаропрочность, кислото-

устойчивость, низкотемпературная пластичность и др.). Разработан фотографический ренийевый метод выявления дефектов в изделиях с получением изображения на рентгеновской пленке. Чувствительность метода выявления дефектов составляет 1,5–2% от просвечиваемой толщины материала. Чувствительность метода дефектоскопии на люминисцирующих экранах, покрытых сернистыми соединениями — люминофорами (ZnS , CdS), составляет 5–6% также от просвечиваемой толщины. Разработаны ионизационный и ксерографический методы рениевой дефектоскопии для полупроводников, листов и литых изделий, которые позволяют выявлять раковины, шлаковые и газовые включения, так называемые непровары, трещины, поры, расслоения, а также разрушение деталей в процессе испытания и эксплуатации собранных конструкций.

Как тугоплавкий металл рений, а также сплавы W с 5,2–27% Re и Mo с 8,2–47% Re используют в производстве электронных приборов. Кроме того, из рения и его сплавов с указанными металлами изготавливают термопары для измерения температур до 2500°C , электроконтакты и детали точных приборов. Сплавы Re с W, Mo и Ta отличаются высокой жаропрочностью. Сплавы вольфрама с рением — лучший материал для изготовления нитей накаливания в электролампах. Эти сплавы применяются в авиа- и космической технике. Рениевые контакты в электротехнических устройствах, работающих на Земле и в космосе, являются самоочищающимися. Контакты обычно выходят из строя, потому что их поверхность покрывается оксидной пленкой, что препятствует току. При окислении рения оксид Re_2O_7 в процессе саморазогрева контактов испаряется, поскольку летуч, а толщина оксидной пленки остается минимальной.

Тончайшие рениевые покрытия по стойкости не знают себе равных. Они надежно защищают детали от действия кислот, щелочей, морской воды, сернистых соединений и многих других опасных для металла веществ. Цистерны и баки, изготовленные из ренированных стальных листов, применяют, например, для перевозки хлороводородной (соляной) кислоты.

Рений и его соединения используются в качестве эффективных катализаторов при крекинге нефти. Мелкодисперсный рений служит катализатором гидрирования алкенов до алканов, не подвергающихся отравлению серо-

содержащими соединениями, имеющимися в исходном сырье — алкенах.

Физиологическое воздействие

Марганец является необходимым элементом для человека и животных. Содержание марганца в растениях составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$, в животных $1 \cdot 10^{-5}\%$. В организме человека его содержание составляет примерно 0,36 ммоль.

Соединения марганца поступают в организм в основном с пищей. Много марганца содержится в ржаном хлебе, пшеничных и рисовых отрубях, сое, горохе, картофеле, свекле, помидорах, чернике и в некоторых лекарственных растениях (багульник, вахта трехлистная, лапчатка, эвкалипт).

Всасывание марганца происходит в организме на всем протяжении тонкого кишечника. Марганец быстро покидает кровяное русло и в тканях присутствует главным образом в митохондриях клеток («силовых станциях» клеток, в которых вырабатывается энергия). В повышенных количествах он присутствует в печени, трубчатых костях, поджелудочной железе, почках. Выводится марганец преимущественно с калом, потом, мочой.

Среднесуточная потребность в марганце человека составляет 2,5–5 мг. Биосвоеимость марганца невысока, всего 3–5%. Оптимальная интенсивность поступления марганца в организм 3–5 мг/день; уровень, приводящий к дефициту, и порог токсичности оцениваются соответственно в 1 и 40 мг/день. При дефиците марганца повышается риск развития остеопороза, атеросклероза, заболеваний глаз, поджелудочной железы, сердца. Также возможны раздражительность, ухудшение памяти, тошнота, рвота, повышение уровня холестерина, изменение цвета волос. Интоксикация марганцем проявляется сонливостью, утомляемостью, снижением активности. Избыток марганца усиливает дефицит меди и магния.

Марганец относится к важнейшим биоэлементам (микроэлементам) и является компонентом множества ферментов, выполняя в организме многочисленные функции: участвует в синтезе и обмене нейромедиаторов в нервной системе; препятствует свободно-радикальному окислению, обеспечивает стабильность структуры клеточных мембран; обеспечивает нормальное функционирование мышечной ткани; участвует в обмене гормонов щитовидной железы (тироксин); обеспечивает развитие соединительной ткани, хрящей и костей;

усиливает гипогликемический эффект инсулина; повышает гликолитическую активность; повышает интенсивность утилизации жиров; снижает уровень липидов (жиров) в организме; противодействует жировой дегенерации печени; участвует в регуляции обмена витаминов *С*, *Е*, группы *В*, холина; участвует в обеспечении полноценной репродуктивной функции; необходим для нормального роста и развития организма.

Соединения марганца могут оказывать токсичное действие на организм человека. Поэтому его содержание регламентируется государственными стандартами. Предельно допустимая концентрация марганца в воздухе составляет $0,3 \text{ мг/м}^3$. Токсическая доза для человека — 40 мг/день . О летальной дозе для человека данные отсутствуют.

О биологическом воздействии *рения*, *технеция* и *бория* сведений не имеется. Однако известно, что растворимые соединения рения мало токсичны, а его металлическая пыль может вызывать интоксикации и заболевания дыхательных путей.

Глава 19

ГРУППЫ 8, 9 И 10

Этот раздел, в отличие от предыдущих, включает элементы трех групп: группы 8 — железо ${}^{26}\text{Fe}$, рутений ${}^{44}\text{Ru}$, осмий ${}^{76}\text{Os}$; группы 9 — кобальт ${}^{27}\text{Co}$, родий ${}^{45}\text{Rh}$, иридий ${}^{77}\text{Ir}$ и группы 10 — никель ${}^{28}\text{Ni}$, палладий ${}^{46}\text{Pd}$ и платина ${}^{78}\text{Pt}$. Сюда же относятся очень мало изученные хассий ${}^{108}\text{Hs}$, мейтнерий ${}^{109}\text{Mt}$ и дармштадтий ${}^{110}\text{Ds}$. Сходство элементов этих трех групп столь велико, например, практически полностью совпадают размеры атомов и ионов элементов каждой триады, что Д. И. Менделеев поместил в каждую клетку группы 8 короткопериодного варианта Периодической системы элементов по три элемента (Fe—Co—Ni — триада железа, Ru—Rh—Pd — триада палладия, Os—Ir—Pt — триада платины).

Действительно, у элементов триад при неизменной структуре наружной электронной оболочки достраивается соответствующий d -подуровень, степень заполнения которого не оказывает определяющего влияния на размеры атомов и ионов, а также на свойства соединений.

В то же время свойства соединений элементов триады железа (железо—кобальт—никель) очень существенно отличаются от свойств элементов триад палладия (рутений—родий—палладий) и платины (осмий—иридий—платина), которые получили совместное наименование *группы палладиево-платиновых элементов*.

Одной из причин большого сходства между собой соединений палладиево-платиновых элементов по сравнению с соединениями триады железа является влияние лантанидного сжатия. Атомные радиусы элементов триад палладия и платины почти одинаковы, но значительно отличаются от радиусов атомов элементов триады железа.

Поэтому в настоящем учебном пособии элементы триады железа и палладиево-платиновые элементы рассмотрены отдельно.

Сверху вниз по группе возрастает устойчивость соединений, содержащих элемент в высшей степени окисления. Если для железа наиболее характерными являются степени окисления +2 и +3, а состояния +6 и особенно +8 неустойчивы, то для осмия вполне стабильны соединения, содержащие элемент в наиболее высокой из возможных степеней окисления +8. Аналогичная закономерность наблюдается при переходе от Co и Ni к их тяжелым аналогам. Так, для никеля наиболее устойчивы соединения, где он имеет степень окисления +2, а для палладия и особенно для платины характерна степень окисления +4.

Другая важная закономерность состоит в том, что в каждой из триад с ростом атомного номера элемента происходит уменьшение устойчивости соединений элемента в высшей степени окисления. Это обусловлено увеличением числа электронов на *d*-подуровне, повышающем стабильность (по мере приближения подуровня к завершению).

19.1. Элементы триады железа (Fe, Co, Ni)

Общая характеристика. Электронное строение. Реакционная способность

Железо Fe (*фerrum*) было известно еще в доисторические времена, однако широкое применение нашло значительно позже, так как в свободном состоянии встречается в природе крайне редко, а получение его из руд стало возможным лишь на определенном уровне развития техники. Вероятно, впервые человек познакомился с метеоритным железом, о чем свидетельствуют его названия на языках древних народов: древнеегипетское *бени-пет* означает небесное железо; древнегреческое *sideros* связывают с латинским *sidus* (род. п. *sideris*) — звезда, небесное тело. В хеттских текстах XIV в. до н.э. упоминается о железе как о металле, упавшем с неба. В романских языках сохранился корень названия, данного римлянами (французское *fer*, итальянское *ferro*).

С древности оксиды **кобальта Co** использовались для окрашивания стекол и эмалей в глубокий синий цвет. До XVII в. секрет получения краски из руд держался в тайне. Эти руды в Саксонии называли кобольдом (нем. *Kobold* — домовый, злой гном, мешавший рудокопам добы-

вать руду и выплавлять из нее металл). Кобальт открыт шведским химиком Г. Брандтом. В 1735 г. он выделил из «нечистых» руд новый серебристо-белый со слабым розоватым оттенком металл, который предложил называть *кобольдом*. Позднее это название трансформировалось в *кобальт*.

Никель Ni в нечистом виде впервые получил в 1751 г. шведский химик А. Кронстедт, предложивший и название элемента. Значительно более чистый металл получил в 1804 г. немецкий химик И. Рихтер. Название «*никель*» происходит от минерала *купферникеля* (NiAs), известного уже в XVII в. и часто вводившего в заблуждение горняков внешним сходством с медными рудами (нем. *Kupfer* — медь, *Nickel* — горный дух, якобы подсовывавший горнякам вместо руды пустую породу).

Для элементов триады железа, имеющих сравнительно меньшие по размеру атомы и ионы (табл. 19.1), чем у элементов палладиево-платиновой группы, характерно образование ионного типа химических связей и электростатическое взаимодействие катионов металлов с анионами, особенно, если имеется связь с атомами неметаллов: с кислородом или фтором, имеющими наивысшую электроотрицательность по Л. Полингу, соответственно 3,5 и 4,1. Значения электроотрицательности самих элементов этой триады находятся в пределах 1,64–1,75, относительная электроотрицательность в связях Э — О и Э — F достаточно велика.

Таблица 19.1

Основные физико-химические характеристики элементов триады железа

Элемент	$_{26}\text{Fe}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$
Электронная конфигурация	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
Радиусы атомов и ионов, нм Э^0	0,126	0,125	0,124
Э^{2+}	0,078	0,074	0,069
Э^{3+}	0,064	0,061	0,056
Э^{4+}	0,058	0,053	0,048
Потенциалы ионизации, эВ I_1	7,87	7,86	7,64
I_2	16,18	17,06	18,17

Окончание табл. 19.1

Элемент	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$
I_3	30,65	33,50	35,17
I_4	54,8	51,3	54,9
I_5	75,0	79,5	75,4
I_6	99,5	102,0	108,0
Электроотрицательность по Полингу	1,64	1,70	1,75
Степень окисления*	0; +2; +3; (+4); (+5); +6; (+8)	0; +2; +3; (+4)	0; +2; (+3); (+4)
Плотность, г/см ³	7,87	8,90	8,90
Температура плавления, °C	1539	1490	1453
Температура кипения, °C	3200	3100	3000

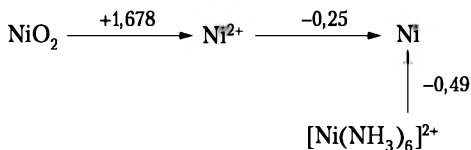
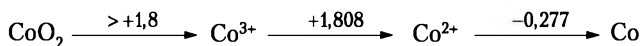
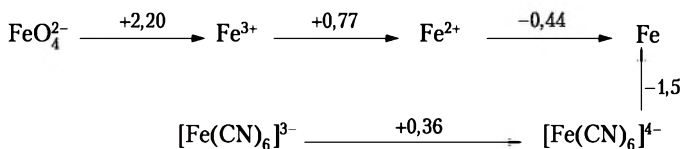
* В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

Во внешних электронных слоях элементов Fe, Co, Ni содержатся два $4s^2$ -электрона. Поэтому они проявляют свойства только металлов. Как металлы они проявляют наименьшую степень окисления — ноль. При возрастании степени окисления увеличивается устойчивость соединений, а с ростом атомного номера уменьшается устойчивость соединений элемента в высшей степени окисления. Характерные степени окисления элементов, в которых соединения устойчивы: для Fe +2 и +3, для Co +2 и редко +3, для Ni только +2. Описано получение производных железа в степени окисления +6 (соли щелочных металлов — ферраты) и в степени окисления +4 (неустойчивые ферриты). Затруднения в увеличении степени окисления элементов от +2 до +3 и т.д. связано с увеличением примерно в 2–1,5 раза соответствующих потенциалов ионизации $I_1 < I_2$; $I_2 < I_3$ и т.д. (см. табл. 19.1).

Трудность перехода от двухзарядного к трехзарядному состоянию катионов в триаде железа ясно просматривается на диаграммах Латимера и в потенциалах ионизации (см. табл. 19.1). Окислительно-восстановительные потенциалы на диаграммах Латимера приведены в вольтах. Отрыв третьего электрона тем труднее, чем более завершен $(n-1)d$ -подуровень.

Переход от нуль-валентного состояния металлов в двух-валентное ясно показывает, что эти металлы являются активными в реакции с кислотами-неокислителями с выделением водорода. Более глубокое окисление требует значительно больших энергетических затрат.

Диаграммы Латимера



$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = +0,77 \text{ В}$$

$$E_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}}^0 = -0,77 \text{ В}$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}}^0 = +1,808 \text{ В}$$

$$E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}}^0 = -0,25 \text{ В}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}}^0 = +1,678 \text{ В}$$

В случае железа производные Fe^{2+} и Fe^{3+} приблизительно одинаково многочисленны, включая комплексные соединения. Для Co^{3+} известно большое число весьма прочных комплексов, но немного солей, отличающихся устойчивостью. Для Ni^{3+} известны лишь отдельные комплексные соединения.

Нахождение в природе

Железо по содержанию в литосфере (4,65% по массе) занимает второе место среди металлов (на первом месте алюминий). Оно энергично мигрирует в земной коре, образуя около 300 минералов, важнейшими из которых являются: оксиды — магнетит Fe_3O_4 (до 72% Fe), гема-

тит или красный железняк Fe_2O_3 (до 65% Fe), лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (до 60% Fe); гидроксид — лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ (до 62% Fe), сульфид — пирит FeS_2 (до 46% Fe); карбонат — сидерит FeCO_3 (до 35% Fe), а также различные силикаты, титанаты, фосфаты и т.д. Железо принимает активное участие в магматических, гидротермальных и других процессах, с которыми связано образование различных типов его месторождений. Железо — металл земных глубин, оно накапливается на ранних этапах кристаллизации магмы, в ультраосновных (9,85%) и основных (8,56%) породах (в гранитах его всего 2,7%). В биосфере железо накапливается во многих морских и континентальных осадках, образуя осадочные руды. В морской воде содержание железа составляет $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-8}\%$. Широко распространенные соединения железа(III) имеют красный, желтый и бурый цвета. Этим определяется окраска многих осадочных горных пород и их наименование «красно-цветная формация» (красные и бурые суглинки и глины, желтые пески и т.д.). Большие запасы железных руд находятся на Урале, где целые горы (например, Магнитная, Качканар, Высокая и др.) образованы магнитным железняком. Огромные залежи железных руд имеются вблизи Курска (Курская магнитная аномалия), на Кольском полуострове, в Западной и Восточной Сибири, на дальнем Востоке. Богатые залежи имеются на Украине в районе Кривого Рога. Как примесь железо входит в составы минералов, содержащих в результате изоморфного замещения и сокристаллизации алюминий, титан и др..

Крупное скопление самородного железа было найдено на южном берегу острова Диско у берегов Гренландии. Оно залегало здесь в извергнутом через пласты каменного угля базальте в виде блесток, зерен и иногда мощных глыб. Самородное железо содержало не более 2% никеля, до 0,3% кобальта, около 0,4% меди и до 0,1% платины и было исключительно бедно углеродом.

По меньшей мере 12 стран в мире имеют разведанные запасы железных руд, которые превышают миллиард тонн. К числу таких стран относятся Россия, Украина, Австралия, Канада, США, ЮАР, Индия, Франция. По запасам железных руд Россия занимает первое место в мире.

Содержание **кобальта** в земной коре составляет около 0,003%. Однако, бóльшая часть кобальта сосредоточена в центральном ядре Земли, где преобладают элементы

группы железа. Кобальт находится в железных (около 0,6%) и каменных (0,08%) метеоритах. Ничтожные количества кобальта имеются в морской воде ($10^{-7}\%$) и в воде минеральных источников. До 0,5% кобальта содержится в конкрециях на дне океанов. Кобальт входит в состав более 30 минералов. К ним относятся каролит CuCo_2SO_4 , линнеит Co_3S_4 , каттиерит CoS_2 , кобальтин CoAsS , сферокобальтит CoCO_3 , смальтит CoAs_2 , скуттеридит CoAs_2 и др. Как правило, кобальту в природе сопутствуют его соседи по периоду 4 — никель, железо, медь и марганец. Однако богатые кобальтом месторождения в настоящее время практически исчерпаны.

Содержание никеля в земной коре составляет около $8 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В морской воде содержание никеля составляет примерно $1 \cdot 10^{-8}$ — $5 \cdot 10^{-8}\%$. Возможно, громадные количества никеля — около $17 \cdot 10^{19}$ т — заключены в ядре Земли, которое, по одной из распространенных гипотез, состоит из железоникелевого сплава. Если это так, то Земля примерно на 3% состоит из никеля, а среди составляющих планету элементов никель занимает пятое место — после железа, кислорода, кремния и магния. Никель содержится в некоторых метеоритах, которые представляют собой сплав никеля и железа (так называемые железоникелевые метеориты, имеющие примерный состав: 90% железа, 8,5% никеля, 0,5% кобальта). Разумеется, как практический источник никеля, такие метеориты значения не имеют. Никелистое метеоритное железо куется только холодным. Есть сведения, что из этого материала были изготовлены шпаги Александра I и Боливара — героя Южной Америки. Известны более ста минералов, содержащих никель, важнейшими из которых являются: никелин (современное название купферникель) NiAs , пентландит или железоникелевый колчедан (сульфид никеля и железа состава $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$), миллерит NiS , гарниерит $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ревдинскит $(\text{Ni}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ и другие никельсодержащие силикаты.

Общие запасы никеля в рудах на начало 1998 г. оценивались в количестве 135 млн т., в том числе достоверные — 49 млн т. Из достоверных запасов, по разным данным, от 40 до 66% никеля находятся в окисленных рудах, 33% — в сульфидных, 0,7% — в прочих. По состоянию на 1997 г. доля никеля, произведенного переработкой окисленных руд, составила порядка 40% от общемиро-

вого объема производства. В России богатые месторождения никелевых руд находятся на Среднем и Южном Урале, в Сибири в районе г. Норильска, а также в Мурманской области (район Печенги), за рубежом — в Канаде и Южной Африке.

Простые вещества. Получение

Элементы триады Fe—Co—Ni как простые вещества являются серебристо-белыми блестящими металлами, имеющими оттенки: серый у железа, розово-голубой у кобальта и серо-голубой у никеля. Температура кипения у кобальта и никеля ниже, чем у железа, что обусловлено увеличением числа спаренных электронов на $3d$ -подуровнях у этих элементов и ослаблением взаимодействия атомов.

Железо (элемент Z 26, Fe) — блестящий серебристо-белый металл. В природе состоит из четырех стабильных изотопов: ^{54}Fe (5,84%), ^{56}Fe (91,68%), ^{57}Fe (2,17%) и ^{58}Fe (0,31%). Известны также шесть искусственно полученных радиоактивных изотопов железа с массовыми числами от 52 до 61 а.е.м. Время полураспада короткоживущих изотопов ^{59}Fe и ^{55}Fe , использующихся в медицинских целях, соответственно составляют 45,6 сут. и 2,6 ч.

При обычном давлении железо существует в четырех кристаллических модификациях, структура которых представлена на рис. 19.1. До 917°C существует α -Fe с объемно-центрированной кубической решеткой. Оно ферромагнитно, но при 769°C (точка Кюри) переходит в парамагнитное состояние без изменения сингонии и других свойств, кроме магнитных. Парамагнитное железо (β -Fe) устойчиво в интервале температур 769 – 917°C . В интервале температур 917 – 1394°C существует γ -Fe с гранецентрированной

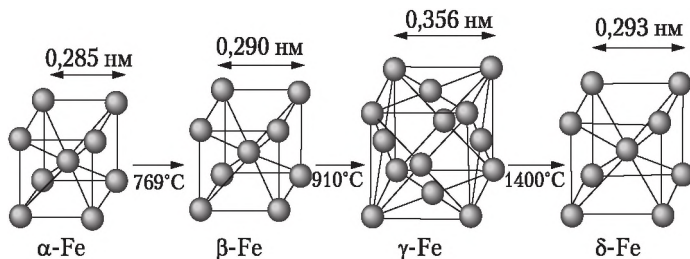


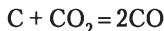
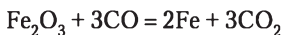
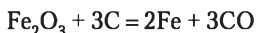
Рис. 19.1. Полиморфные модификации железа

кубической решеткой. Выше 1394°C существует δ -Fe с объемноцентрированной кубической решеткой.

При высоких давлениях существует ε -Fe с гексагональной плотноупакованной решеткой, которое также образуется и при нормальном давлении при легировании железа рядом элементов.

Кристаллические модификации железа изучал знаменитый российский металлург Д. К. Чернов. Он определил температурные интервалы для закаливания иковки, разработал научные основы технологии черной металлургии. Растворимость углерода в α -Fe при 20°C около $2 \cdot 10^{-5}\%$, а при температуре около точки Кюри 30°C составляет 0,02%. В γ -Fe при 1153°C растворяется до 2,11% углерода. Твердые растворы углерода в α -Fe (феррит) и в γ -Fe (аустенит) являются растворами внедрения. В зависимости от содержания углерода сплавы железа подразделяют на стали и чугуны. В стали содержится до 1,5% углерода. При сравнительно быстром охлаждении из железоуглеродистых расплавов выделяются карбиды: Fe_3C (цементит), реже Fe_2C (эпсилон-карбид), а при медленном охлаждении — графит.

В настоящее время основным промышленным способом переработки железных руд является производство чугуна доменным процессом. Чугун — это сплав железа, содержащий 2,2—4% углерода, кремний, марганец, фосфор, серу. Реагентами в процессе восстановления являются твердый кокс (C) и промежуточно образующийся газообразный оксид углерода(II):



Различают чугун литейный, перепельный и специальный. Из перепельного чугуна получают сталь. Сталь отличается от чугуна главным образом меньшим содержанием углерода, фосфора и серы. Выплавляют легированный и нелегированный чугуны, алюминиевый чугун (чугаль), белый чугун, жаростойкий и жаропрочный чугуны и другие в зависимости от вида высокоуглеродистой фазы, кристаллизующейся из расплава, а также от формы ее и количества.

Передел чугуна осуществляется в еще существующих мартеновских и кислородно-конверторных печах выжиганием углерода до 1,9—0,3% с удалением шлаков и отходя-

щих газов. При конверторной переработке через расплав чугуна продувают воздух или кислород. Для получения из чугуна специальных сталей добавляют в расплав легирующие добавки, содержащие хром, марганец, ванадий, вольфрам и т.д.

В настоящее время сталь получают без стадии образования чугуна так называемым прямым способом, включающим стадии измельчения и магнитной сепарации руды, предварительного ее спекания с небольшим количеством кокса с последующим восстановлением с помощью метана CH_4 , или водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), либо водородом, например:



Водяной газ, как известно, получают из природного метана в специальных аппаратах — реформерах по каталитической реакции



Смесь восстановительных газов, состоящая из CO и H_2 , восстанавливает железную руду. Продукты восстановления переплавляют в электропечах. От присутствия серы избавляются добавкой в жидкую сталь ферромарганца или ферросилиция. На прочность, твердость и хрупкость стали влияет процесс закалки (режим охлаждения нагретой стали и образование в кристаллической структуре $\alpha\text{-Fe}$), и особенно процессы легирования. Добавки редкоземельных элементов, связывающих сульфидную серу и уводящих ее с границ кристаллов железа внутрь зерен, увеличивают многократно сроки службы стальных изделий. Удаление газов из стали осуществляется вакуумированием и другими способами.

В коллекции известного металлурга Д. К. Чернова был уникальный кристалл железа, который вырос в 100-тонном слитке стали. Вес его оказался 3 кг 450 г, длина — 39 см, химический состав: 0,78% углерода; 0,255% кремния; 1,055% марганца; 97,863% железа.

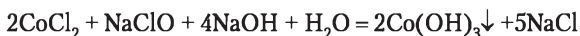
Железо высокой степени чистоты получают в относительно небольших количествах электролизом водных растворов его солей, восстановлением водородом его оксидов, а также разложением нейтральных летучих комплексных карбониллов.

Кобальт (элемент Z 27, Co) — блестящий, серебристо-белый, тяжелый металл с розоватым оттенком. Природный кобальт состоит из двух стабильных нуклидов: ^{59}Co (99,83%

по массе) и ^{57}Co (0,17%). Известно 12 искусственно полученных радиоактивных изотопов кобальта с массовыми числами от 54 до 64 а.е.м. и с периодами полураспада от 0,2 с до 5,26 года, из которых наиболее важным с точки зрения практического значения является радионуклид ^{60}Co с периодом полураспада 5,26 года.

Кобальт имеет две кристаллические модификации. При обычной температуре и вплоть до 417°C существует $\alpha\text{-Co}$ с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой. Выше этой температуры до температуры плавления (1494°C) существует $\beta\text{-Co}$ с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой, которая сохраняется после закалки и охлаждения изделий до 20°C . Температура кипения кобальта около $- 2960^\circ\text{C}$. Кобальт — ферромагнетик, точка Кюри — 1121°C .

Минералы кобальта редки и не образуют значительных рудных скоплений. Главным источником промышленного получения кобальта служат руды никеля, содержащие кобальт как примесь. Переработка этих руд весьма сложна, способ переработки зависит от состава руды. В итоге получают раствор хлоридов кобальта и никеля, содержащий примеси солей Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Действием H_2S осаждают сульфиды Cu, Pb, Bi, после чего пропусканием хлора переводят Fe(II) в Fe(III) и добавлением CaCO_3 осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CaHAsO_4 . От присутствия никеля кобальт отделяют по реакции



Почти весь никель остается в растворе. Черный осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ прокаливают для удаления воды. Полученный смешанный оксид Co_3O_4 восстанавливают водородом или углеродом. Металлический кобальт, содержащий до 2—3% примесей (Ni, Fe, Cu и др.), может быть очищен в дальнейшем электролизом до кобальта с чистотой до 99,2%, осаждающегося на катоде. Для получения особо чистых металлов (99,99%) прибегают к зонной плавке и другим специальным способам.

Кобальтсодержащие сплавы отличаются малыми коэффициентами термического расширения до 870°C , жаростойкостью, высокой коррозионной стойкостью и особыми магнитными свойствами. Сплавы кобальта с тяжелыми металлами (железом, хромом, никелем, молибденом, вольфрамом и др.) представляют собой твердые растворы.

Сплавы, упрочненные карбидными фазами, сохраняют свойства до 1100°C.

Кобальтовые стали содержат в качестве легирующего элемента 10–15% Co. Они имеют особые режимы отжига, закалки и отпуска для создания определенной кристаллической структуры. Кобальтирование — нанесение слоя кобальта на поверхность металлических изделий, что защищает их от коррозии, придает декоративный вид, повышает твердость и износостойкость. Электрохимическое кобальтирование состоит в катодном осаждении кобальта из кислого раствора сульфата кобальта(II) с анодом из чистого металлического кобальта. Для повышения электропроводности к раствору иногда добавляют хлориды щелочных металлов и борную кислоту в качестве буферных соединений, поддерживающих постоянное значение pH.

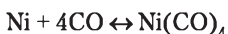
Никель (элемент Z 28, Ni) — серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ^{58}Ni (67,76%), ^{60}Ni (26,16%), ^{61}Ni (1,25%), ^{63}Ni (3,66%), ^{64}Ni (1,16%). Еще восемь изотопов никеля с массовыми числами 54, 55, 56, 57, 59, 62, 65 и 66 а.е.м. получены в разные годы искусственным путем. Самый стабильный из них ^{59}Ni имеет период полураспада 75 тыс. лет, а самые короткоживущие изотопы этого элемента — ^{54}Ni и ^{55}Ni — меньше 5 мин.

При обычных условиях никель существует в виде β -модификации, имеющей гранецентрированную кубическую решетку. Но никель, подвергнутый катодному распылению в атмосфере H_2 , образует α -модификацию, имеющую гексагональную решетку плотнейшей упаковки, которая при нагревании выше 200°C переходит в кубическую. В температурном интервале от 0 до 631 К (верхняя граница соответствует точке Кюри) никель ферромагнитен.

Около 80% никеля от общего его производства получают из сульфидных медно-никелевых руд. После селективного обогащения методом флотации из руды выделяют медно-никелевый концентрат. Этот 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. Обычно электроплавке предшествуют частичный окислительный обжиг и окускование концентрата. Наряду с Ni в штейн переходят часть Fe, Co и практически

полностью Cu и благородные металлы. После отделения Fe окислением (продувкой жидкого штейна в конверторах) получают сплав сульфидов Cu и Ni — фاینштейн, который медленно охлаждают, тонко измельчают и направляют на флотацию для разделения Cu и Ni. Никелевый концентрат обжигают в кипящем слое до NiO. Металл получают восстановлением NiO в электрических дуговых печах. Из чернового никеля отливают аноды и рафинируют его электролитически. Содержание примесей в электролитном никеле (марка 110) 0,01%.

Для разделения Cu и Ni используют также так называемый карбонильный процесс, основанный на обратимости реакции:



Получение карбонила проводят при 100–200 атм. и при 200–250°C, а его разложение — без доступа воздуха при атмосферном давлении при температуре около 200°C. Разложение Ni(CO)₄ используют также для получения никелевых покрытий и изготовления различных изделий (разложение карбонила на нагретой матрице).

В современных автогенных процессах плавка осуществляется за счет тепла, выделяющегося при окислении сульфидов воздухом, обогащенным кислородом. Это позволяет отказаться от углеродистого топлива, получить газы, богатые SO₂, пригодные для производства серной кислоты или элементарной серы, а также резко повысить экономичность процесса. Наиболее совершенно и перспективно окисление жидких сульфидов. Все более распространяются процессы, основанные на обработке никелевых концентратов растворами кислот или аммиака в присутствии кислорода при повышенных температурах и давлении (автоклавные процессы). Обычно никель переводят в раствор, из которого его выделяют в виде сульфидного концентрата или металлического порошка (восстановлением водородом под давлением).

Из силикатных (окисленных) руд никель также может быть сконцентрирован в штейне при введении в шихту плавки флюсов — гипса или пирита. Восстановительно-сульфидирующую плавку проводят обычно в шахтных печах. Образующийся штейн содержит 16–20% Ni, 16–18% S, остальное — Fe. Технология извлечения никеля из штейна аналогична описанной выше, за исключением того, что операция отделения Cu часто выпадает. При малом содержании кобальта в окислен-

ных рудах их целесообразно подвергать восстановительной плавке с получением ферроникеля, направляемого на производство стали. Для извлечения никеля из окисленных руд применяют также гидрометаллургические методы — аммиачное выщелачивание предварительно восстановленной руды, сернокислотное автоклавное выщелачивание и др.

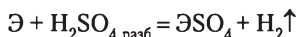
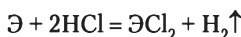
С железом, хромом, медью, марганцем, кобальтом, молибденом, вольфрамом и другими элементами никель в широком интервале концентраций образует разнообразные твердые растворы замещения, что упрочняет сплавы, сохраняя их пластичность, прочность и твердость.

Никелевые сплавы характеризует высокая жаростойкость и коррозионная стойкость, превосходя коррозионно-устойчивые стали. У всех никелевых сплавов сохраняется гранецентрированная кубическая решетка. В настоящее время существует большое количество различных сплавов никеля. Например, жаростойкий сплав нихром имеет состав: 67,5% Ni; 16% Fe; 15% Cr; 1,5% Mn. Сплав инвар, применяемый в качестве конструкционного в измерительных приборах высокой точности, состоит из 36% Ni; 0,5% Mn; 0,5% C; остальное — Fe. Нержавеющая сталь, на изготовление которой уходит половина всего добываемого никеля, имеет состав: 5—10% Ni; 18—25% Cr; 0,14% C; остальное — железо. Магнитные сплавы с наивысшей магнитной проницаемостью в слабых полях готовят с содержанием никеля в 70—85% (примерный состав FeNi_{10}). Сплав под названием мельхиор имеет в составе 29—33% Ni, 1% Mn и применяется для изготовления ряда приборов, клапанов, конденсаторных трубок, а также столовых приборов. Сплав под названием немецкое серебро или «новое серебро», или нейзильбер, родственник мельхиору, содержащий 20% никеля, гасящего красный цвет меди, обладает красивым серебряным внешним видом. Этот сплав успешно конкурирует у ювелиров с серебром. Сплав нейзильбер, содержащий 1% Mn, успешно применяется в инженерных целях, в химическом машиностроении под названием «монель-металл».

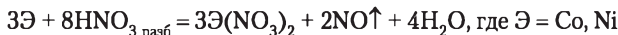
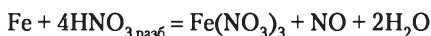
Химические свойства

Простые вещества

Отрицательные значения стандартных электродных потенциалов (диаграммы Латимера) показывают, что рассматриваемые элементы реагируют с кислотами-неокислителями с выделением водорода:



Их реакционная способность уменьшается от Fe к Ni. Азотная кислота 30%-ной концентрации реагирует, образуя нитраты железа(III), кобальта(II) и никеля(II):

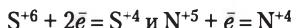


Нитрат железа(II) образуется, если использовать значительно более разбавленный раствор HNO_3 (3%-ный):

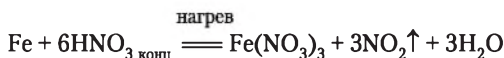
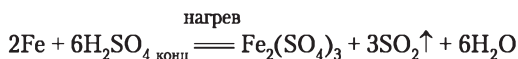


где протекает процесс: $\text{N}^{+5} + 8\bar{e} = \text{N}^{-3}$ с образованием аммиака (NH_3), далее в кислой среде получают соли нитрата аммония.

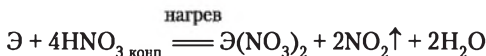
Концентрированные кислоты-окислители $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ на холоде пассивируют металлы триады железа с образованием оксидных пленок. При нагревании процессы:



протекают с выделением $\text{SO}_2\uparrow$ и $\text{NO}_2\uparrow$:

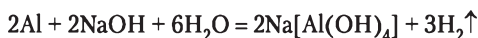


с образованием $\text{Fe}(\text{III})$, а с Co и Ni — нитратов кобальта(II) и никеля(II):



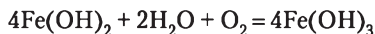
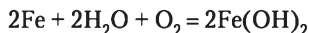
В химическом отношении это металлы средней активности. Если нет влаги, их образцы не реагируют заметно с такими окислителями как кислород, сера, хлор и бром. При высокодисперсном состоянии металлы могут самовоспламеняться (пирофорны). Интенсивность реакции возрастает быстро при нагревании. Металлы в высокодисперсном состоянии получают при восстановлении оксидов при 500°C в токе водорода, либо при изготовлении

так называемых скелетных катализаторов, используемых для процессов гидрирования органических соединений. Скелетные катализаторы получают, выщелачивая алюминий 10–15%-ными водными растворами щелочей из алюминийсодержащих сплавов с 20–50% кобальта или никеля:



Комплексная соль алюминия легко отмывается от скелетных катализаторов, которые оказываются насыщенными атомарным водородом, легко самовоспламеняющимся на воздухе. Такие пирофорные катализаторы гидрирования хранят под слоем воды или спирта. Серо-черные металлические порошки впервые получил английский химик Реней и их называют кобальтом или никелем Ренея (Co_{Ra} и Ni_{Ra}). Аналогично получают другие скелетные катализаторы, например, медь Ренея Cu_{Ra} .

При доступе влаги и кислорода воздуха железо окисляется — ржавеет (процесс коррозии):

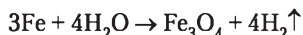


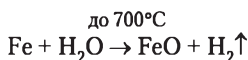
Образовавшиеся гидроксиды железа — $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или FeOOH (оксид-гидроксид железа(III) или ржавчина). Кобальт и никель в компактном состоянии более устойчивы в этих условиях. Со щелочами металлы Fe, Co, Ni не взаимодействуют.

Металлы триады железа реагируют почти со всеми неметаллами. Наиболее химически стойки нитриды. С серой металлы образуют соединения переменного состава, где содержится около 50% серы. При нагревании с кремнием и фосфором образуются соответственно силициды и фосфи́ды; с хлором, бромом, йодом — галогениды; с селеном — селениды; с мышьяком — арсениды; с бором — бориды. С газообразным азотом эти металлы не реагируют.

При нагревании железа с водой до 570°C образуется смешанный оксид Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, железный сурик), а при более высокой температуре — FeO . Этот процесс с образованием водорода из воды длительное время использовался для промышленного получения водорода (железопаровой способ):

до 570°C

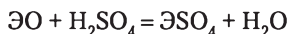
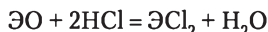




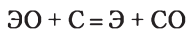
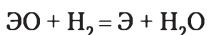
Важнейшие соединения триады железа

Соединения с кислородом

Оксиды Fe, Co, Ni представляют структуры: ЭО, где элементы в степени окисления +2, и Э₂О₃ — в степени окисления +3. Кислородные соединения двухвалентных металлов общей формулы ЭО (по-старому, закиси) и гидроксиды Э(ОН)₂ (по-старому, гидроксиды закисей) практически не растворимы в воде и обладают основными свойствами. Оксиды ЭО тугоплавки ($T_{\text{пл FeO}} = 1369^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл CoO}} = 1805^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл NiO}} = 1984^\circ\text{C}$), они не реагируют со щелочами, но легко растворимы в кислотах с образованием солей:



Водородом и углем оксиды(II) восстанавливаются при нагревании до металла:



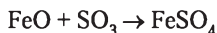
Оксид железа(II) — это черные нерастворимые в воде кристаллы, легко окисляемые на воздухе:



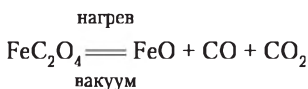
При взаимодействии с азотной кислотой образуется нитрат железа(III):



Оксид железа(II) взаимодействует с кислотными оксидами:

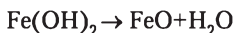
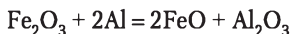
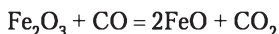
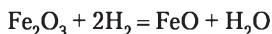


Его получают термическим разложением оксалата железа FeC₂O₄ в вакууме:

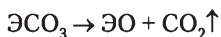


Можно использовать для получения FeO процессы восстановления оксида железа(III) водородом, оксидом

углерода(II) и металлами (металлотермически) в вакууме или термическое разложение гидроксида железа(II):

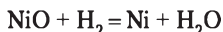


Оксиды кобальта(II) и никеля(II) получают, в основном, термическим разложением солей, образованных летучими кислотами (H_2CO_3 , HNO_3), в вакууме:

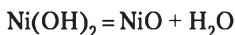


Оксид кобальта(II) CoO — серовато-зеленый кристаллический порошок с решеткой типа NaCl с плотностью $6,45 \text{ г/см}^3$. Оксид устойчив до температуры 2860°C . Мало растворим в воде и других растворителях. Проявляет основные свойства. Восстанавливается до металлического кобальта водородом, углеродом, серой, алюминием. Может быть также получен действием кислорода или паров воды на металлический кобальт при температуре выше 940°C , а также разложением Co_3O_4 или Co_2O_3 либо прокаливанием гидроксида или сульфата кобальта(II).

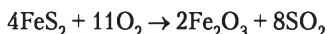
Оксид никеля(II) NiO встречается в природе в виде минерала бунзениита (непрозрачных темно-зеленых октаэдрических кристаллов с плотностью $6,7 \text{ г/см}^3$). Мало растворим в воде. Обладает основными свойствами. Растворяется в кислотах. Восстанавливается водородом при нагревании до металлического никеля:



Оксид никеля(II) NiO получают прокаливанием сульфата никеля(II) или оксидов Ni_2O_3 , Ni_3O_4 , NiO_2 и гидроксида никеля(II):



Оксид железа(III) Fe_2O_3 кристаллическое вещество красно-коричневого цвета, имеет несколько полиморфных модификаций. Образуется при сжигании сульфидов железа, например при обжиге пирита:

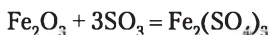


или при прокаливании солей железа(II):

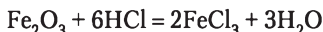


Оксид железа(III) Fe_2O_3 может быть также получен при окислении Fe_3O_4 или FeO . Плавится при 1562°C только в атмосфере кислорода. При повышении температуры образует Fe_3O_4 , смешанно-валентный оксид. Восстанавливается до FeO водородом или оксидом углерода(II). В воде не растворяется.

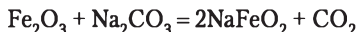
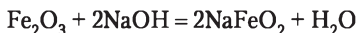
Оксид железа(III) обладает слабо выраженными *амфотерными* свойствами. Взаимодействует с основными и кислотными оксидами (при нагревании):



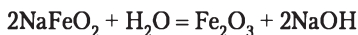
Оксид железа(III) растворяется в кислотах:



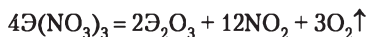
Сплавляется со щелочами или с карбонатами щелочных металлов с образованием ферритов несколько иной структуры, где железо также находится в степени окисления +3:



Ферриты легко гидролизуются с образованием оксида железа(III):



При осторожном термическом разложении нитратов $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ получают **оксид кобальта** Co_2O_3 темно-коричневого цвета с плотностью $5,34 \text{ г/см}^3$ и **оксид никеля** Ni_2O_3 серо-черного цвета с плотностью $4,15 \text{ г/см}^3$.



Оксид кобальта Co_2O_3 устойчив в гидратной форме $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 100°C он частично дегидратируется с образованием соединения оксид-гидроксидной структуры $\text{CoO}(\text{OH})$, не растворяющегося в растворах щелочей и превращающегося при температуре свыше 150°C в смешанный оксид Co_3O_4 , имеющий структуру шпинели:



Шпинели — распространенные в природе минералы класса оксидов, соответствующие двойным оксидам типа $\text{Э}^{2+}\text{O} \cdot \text{R}_2^{3+}\text{O}_3$ или $\text{Э}^{2+}[\text{R}_2^{3+}]_2\text{O}_4$. Названия элементов Э и R входят в название шпинели.

Оксид кобальта(II, III) Co_3O_4 имеет парамагнитные черные октаэдрические кристаллы со структурой шпинели с плотностью 6,1–6,2 г/см³. Шпинель превращается в CoO при 940°C с выделением кислорода. Восстанавливается водородом, углеродом, алюминием. Растворяется в кислотах и расплавленных щелочах.

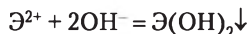
Оксид никеля(III) в гидратированной форме $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется при окислении Ni(II) в щелочной среде действием сильных окислителей (BrO_3^- , анодное окисление). Нерастворимый гидроксид Ni(III) теряет воду и переходит в оксид-гидроксидную форму $\text{NiO}(\text{OH})$, при нагревании которой образуется смешанно-валентный оксид(II)-гидроксид(III) никеля $\text{NiO} \cdot \text{NiO}(\text{OH})$ или $\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})$.

Оксиды и гидроксиды кобальта(III) и никеля(III) являются сильными окислителями, причем эти свойства у Ni(III) выражены очень сильно. В реакциях с сильными кислотами (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) образуются соответствующие соли никеля и выделяются хлор или кислород:



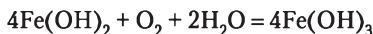
Некоторую амфотерность $\text{Ni}(\text{OH})_3$ подтверждает возможность образования солей типа MeNiO_2 , называемых **никелатами** по аналогии с алюминатами.

Гидроксиды железа, кобальта и никеля(II) $\text{Э}(\text{OH})_2$ окрашены: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в белый; $\text{Co}(\text{OH})_2$ — розово-красный; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — яблочно-зеленый цвета. Те же окраски характерны для образованных ими солей в виде кристаллогидратов. Гидроксиды получают в виде объемистых осадков, действуя водными растворами щелочей на соответствующие соли при pH около 7:

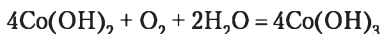


В ряду гидроксидов: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$ восстановительная способность падает.

Гидроксид Fe(II) легко окисляется кислородом воздуха:



Окисление ионов Co^{2+} происходит труднее и протекает медленно:



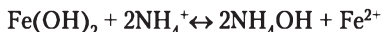
Более интенсивно протекает процесс при добавлении в раствор пероксида водорода:



Самопроизвольного окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха не происходит. Пероксид водорода H_2O_2 является также недостаточно сильным окислителем. Процесс окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ становится возможным лишь при использовании более сильного окислителя, например бромной воды в щелочной среде:



По химическим свойствам $\text{Fe}(\text{OH})_2$ является основанием средней силы и растворяется не только в кислотах с образованием солей, но и в концентрированных растворах солей аммония с получением более слабого основания NH_4OH и растворимой соли железа:

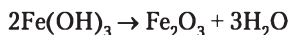


Наибольшие признаки амфотерности проявляет $\text{Co}(\text{OH})_2$, растворимый не только в кислотах, но и в избытке концентрированной щелочи NaOH с сине-фиолетовым окрашиванием жидкости, становящейся прозрачной вследствие образования комплексного соединения:

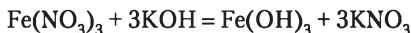


Аналогичное производное $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не выделено. Кислотная диссоциация $\text{Ni}(\text{OH})_2$ весьма незначительна $K_a^I = 6 \cdot 10^{-19}$.

Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — аморфное вещество бурого цвета, при нагревании разлагается до оксида:

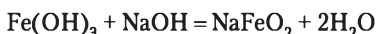


Гидроксид железа(III) образуется при действии на соли железа(III) водных растворов щелочей:



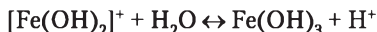
Вопрос строения гидроксида железа(III) в связи с его очень низкой растворимостью ($\text{ПР } \text{Fe}(\text{OH})_3 = 6 \cdot 10^{-39}$) нахо-

дится в стадии дискуссии. Предполагается наличие полимерной структуры $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_n$. Гидроксид железа(III) — амфотерное соединение с преобладанием основных свойств ($K_b^I = 10^{-10}$, $K_a^I = 10^{-13}$). Он легко растворим в кислотах с образованием солей трехвалентного железа и с трудом растворяется в концентрированных растворах щелочей даже при нагревании с образованием комплексных гидроксоферратов(III), например: $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ферритов — солей гипотетической железистой кислоты:



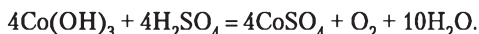
В минералах гетите и лепидокроките содержится оксид-гидроксид железа(III) $\text{FeO}(\text{OH})$.

Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — более слабое основание, чем гидроксид железа(II). Это объясняется тем, что у Fe^{2+} меньше заряд иона и больше его радиус, чем у Fe^{3+} , а поэтому, Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т.е. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ более легко диссоциирует. В связи с этим соли железа(II) гидролизуются незначительно, а соли железа(III) — очень сильно. Гидролизом объясняется и цвет растворов солей $\text{Fe}(\text{III})$: несмотря на то что ион Fe^{3+} почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в желто-бурый цвет, что объясняется присутствием гидроксоионов железа или молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые образуются благодаря гидролизу:

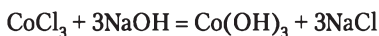


При нагревании окраска темнеет, а при прибавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза.

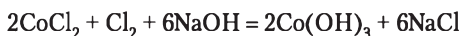
Гидроксид кобальта(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ — темно-коричневое аморфное вещество. Гигроскопичен, при 100°C частично теряет воду. На свету разлагается. В воде не растворяется, медленно реагирует с азотной и серной кислотами, проявляя окислительные свойства, восстанавливаясь до катионов Co^{2+} , например:



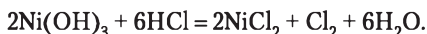
Получается действием щелочи на растворы солей кобальта(III):



или окислением солей кобальта(II) хлором в щелочной среде, например:



Гидроксид никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$ — черное вещество, существующее в двух полиморфных модификациях. Обладает сильно выраженными окислительными свойствами:



Образуется только при окислении гидроксида никеля(II) галогеном в щелочной среде:



Другие важнейшие соединения триады железа

Соединения со степенью окисления +2

Галогениды Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (ЭHal_2) кристаллизуются в виде кристаллогидратов с содержанием от 1 до 9 молекул H_2O . Они хорошо растворимы в полярных растворителях: в воде (за исключением NiF_2 и FeCl_2), в спиртах, некоторые в ацетоне.

Устойчивость и реакционная способность галогенидов триады железа имеют тенденцию к уменьшению в ряду $\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$. Все эти вещества восстанавливаются до металла водородом при высокой температуре, кроме CoI_2 , который восстанавливается водородом даже на холоде. Большинство галогенидов устойчиво на воздухе. Исключение составляют FeBr_2 и FeI_2 , которые при нагревании до 300°C превращаются в оксид железа(III) Fe_2O_3 с выделением соответствующего галогена Br_2 или I_2 , а также NiBr_2 , который в данном случае превращается в NiO . Получают галогениды действием соответствующего галогена или газообразного HHal непосредственно на металл, а также дегидратацией собственных кристаллогидратов. Так, например, соль $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при частичном обезвоживании на воздухе, в зависимости от влажности теряет или приобретает окраску. На этом основано использование ее в качестве гигрометра (ткань или вата пропитывается раствором соли, изменение цвета происходит в зависимости от содержания в соли связанной воды).

Сульфиды Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 и NiS). Сульфид FeS мало растворим в воде, но растворяется в разбавленных кислотах. При нагревании он вза-

имодетствует с парами воды. Влажный FeS окисляется на воздухе до Fe(OH)₃. Сульфид получают нагреванием железа с серой, пропусканием смеси H₂S и H₂ над нагретым до 750–1000°C Fe₂O₃, действием сульфида аммония на растворы солей железа(II).

FeS₂ получают нагреванием с серой порошкообразного железа или пропусканием H₂S через суспензию гидроксида железа(III).

CoS мало растворим в воде, в разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте. Растворяется в хлорной воде (NaOCl) и «царской водке». Восстанавливается при высокой температуре до металла водородом, углеродом, алюминием. Получают его взаимодействием элементов при нагревании, нагреванием серы с CoO, восстановлением CoSO₄ оксидом углерода(II) или водородом, углем и серой.

CoS₂ взаимодействует с азотной кислотой и «царской водкой». Получают дисульфид длительным нагреванием с серой порошкообразного кобальта или сульфида кобальта.

NiS мало растворим в воде и хлороводородной (соляной) кислоте. Превращается в NiO при прокаливании на воздухе. Восстанавливается водородом или углеродом при нагревании до металла. Получают его взаимодействием элементов при нагревании.

Сульфаты Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ (FeSO₄, CoSO₄, NiSO₄). Наиболее практически важной **солью Fe(II)** является кристаллогидрат FeSO₄ · 7H₂O — так называемый железный купорос. На воздухе при хранении соль постепенно теряет воду и Fe(II) окисляется в Fe(III), превращаясь в Fe₂O₃. Получают прокаливанием пирита FeS₂, нагреванием PbSO₄ с железом, дегидратацией гептакристаллогидрата FeSO₄ · 7H₂O.

Сульфат кобальта(II) CoSO₄ представляет собой парамагнитные гексагональные кристаллы плотностью 3,666 г/см³. Разлагается при высокой температуре. Гигроскопичен и растворим в воде. Восстанавливается серой, углеродом, металлическим кобальтом. Получают его продуванием смеси воздуха и оксида серы(IV) над нагретым до 550–600°C порошком CoO или дегидратацией кристаллогидратов CoSO₄ · nH₂O (n = 1, 2, 4, 5, 6, 7).

Сульфат никеля(II) NiSO₄ образует лимонно-желтые орторомбические кристаллы плотностью 3,64 г/см³. Растворяется в воде. Разлагается при высокой температуре.

Восстанавливается водородом, алюминием и магнием при нагревании. Получают его дегидратацией кристаллогидратов $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$).

Нитраты Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

Нитрат железа(II) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде гептакристаллогидрата из раствора, полученного либо растворением металлического железа в разбавленной азотной кислоте, либо обработкой раствора сульфата железа(II) раствором нитрата бария. Известен также нонакристаллогидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат кобальта(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет красную окраску моноклинных кристаллов с плотностью $1,8 \text{ г/см}^3$. Гигроскопичен, растворяется в воде, спирте, ацетоне, метилацетате, диоксане, тетрагидрофуране, ацетофеноне, ацетонитриле, дибутилфосфате, диметилформамиде и мало растворим в концентрированной азотной кислоте. Получают его растворением кобальта, CoO или CoCO_3 в разбавленной азотной кислоте.

Нитрат никеля(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — желто-зеленый порошок. Растворяется в жидком аммиаке. При прокаливании он разлагается. Получают нитрат дегидратацией гексакристаллогидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

**Важнейшие соединения железа и кобальта
со степенью окисления +3**

Фторид железа(III) FeF_3 — зеленые кристаллы с плотностью $3,87 \text{ г/см}^3$. Трифторид мало растворим в спирте, эфире. Гидролизуется водой. Восстанавливается водородом при нагревании. Известны кристаллогидраты $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5, 6, 9$). Получают действием фтора на порошкообразное железо, FeCl_2 или Fe_2Cl_6 , а также нагреванием Fe_2O_3 в атмосфере HF .

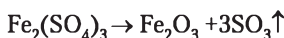
Фторид кобальта(III) CoF_3 образует парамагнитные коричневые кристаллы с плотностью $3,88 \text{ г/см}^3$. Разлагается при нагревании или под действием воды. Мало растворим в спирте, эфире, бензоле. Восстанавливается водородом при нагревании. Известен кристаллогидрат $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Получают действием фтора на металлический кобальт.

Хлорид железа(III) FeCl_3 имеет парамагнитные гигроскопичные темно-красные с зеленоватым оттенком кристаллы с плотностью, равной $2,898 \text{ г/см}^3$. Гидролизуется водой. Растворяется в жидком SO_2 , жидком хлоре, AsCl_3 ,

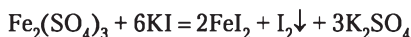
PBr₃, CS₂. Превращается в Fe₂O₃ и Cl₂ при нагревании на воздухе. Проявляет окислительные свойства. Известны кристаллогидраты FeCl₃ · nH₂O (n = 4, 5, 7, 12). Получают трихлорид железа действием сухого хлора на металлическое железо или на смесь Fe₂O₃ с углем, на расплав FeCl₂, на пирит или сульфид железа(II).

Хлорид кобальта(III) CoCl₃ — темно-зеленый (желтый при –60°C) порошок. Неустойчив, окисляет йодид калия KI до элементарного йода и разлагается под действием света, тепла, спирта и воды. Получают пропуская газообразного хлора через раствор CoCl₂, действием хлороводородной кислоты на Co₂O₃.

Сульфат железа(III) Fe₂(SO₄)₃ — парамагнитный очень гигроскопичный желтовато-белый кристаллический порошок с плотностью 3,097 г/см³. Растворяется в воде и в разбавленной серной кислоте. Мало растворим в спирте. Разлагается при нагревании свыше 600°C на Fe₂O₃ и SO₃:

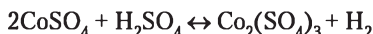


Обладает окислительными свойствами, переходя в двухвалентное состояние:



Известны кристаллогидраты Fe₂(SO₄)₃ · nH₂O (n = 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12). Безводный Fe₂(SO₄)₃ получают в процессе сульфирования Fe₂O₃ концентрированной серной кислотой.

Сульфат кобальта(III) образует зеленовато-синие игольчатые кристаллы кристаллогидрата состава Co₂(SO₄)₃ · 18H₂O, получаемые при электролизе CoSO₄ в растворе H₂SO₄ с определенной концентрацией кислоты — 4 моль/л при 0°C. Уменьшение концентрации кислоты или разбавление системы водой пресекает процесс получения соли Co³⁺:

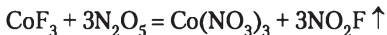


Этот сульфат неустойчив. Разлагается водой с выделением кислорода, растворяется в разбавленной серной кислоте. Получают также окислением насыщенного раствора CoSO₄ озоном.

Нитрат железа(III) Fe(NO₃)₃ · 9H₂O представляет собой фиолетовые кристаллы, растворимые в воде и в эфире. Получается при растворении железа в 30%-ной

азотной кислоте. Нитраты Fe(III) легко гидролизуются до Fe(OH)₃.

Нитрат Co(III) образуется при 20°C по реакции:



с выделением нитронилфторида NO₂F. В присутствии влаги воздуха Co(NO₃)₃ восстанавливается водой до Co(NO₃)₂ с выделением кислорода:

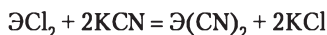


Соединения трехвалентного никеля довольно мало-численны. Они неустойчивы, проявляют окислительные свойства, образуются при энергичном окислении некоторых соединений никеля(II). В качестве примера соединений никеля(III) можно назвать никелаты LiNiO₂, NaNiO₂, Ba₂Ni₂O₅, аддукт NiCl₃ · 2C₆H₄[As(CH₃)₂]₂, сульфид Ni₂S₃, ацетат Ni(CH₃COO)₃.

Характерной особенностью железа, кобальта и никеля, как переходных элементов, является способность образовывать **двойные соли и комплексные соединения**. Координационная теория строения комплексных соединений была разработана А. Вернером на основании изучения комплексных соединений кобальта. Степени окисления +2 у железа, +3 у кобальта и никеля в комплексных соединениях стабилизированы. Для комплексообразователей Э²⁺ и Э³⁺ координационные числа лигандов соответствуют числам 4 или 6. Комплексные соединения с Э²⁺ с координационным числом 4 образуют тетраэдрическую или квадратную структуры (высокоспиновые парамагнитные и низкоспиновые диамагнитные), а с числом 6 — октаэдрическую или искаженную тетрагональную бипирамиду и высокоспиновые парамагнитные комплексные ионы в случае лигандов слабого, а иногда среднего поля, что зависит от числа электронов на *d*-подуровнях и других факторов. Комплексные ионы образуются не только за счет донорно-акцепторного взаимодействия, но и за счет π-дативного. Термодинамическая и кинетическая (инертность) устойчивость однотипных ионов [FeX₆]⁴⁻, [CoX₆]⁴⁻, [NiX₆]⁴⁻ растет от Fe²⁺ к Ni²⁺, имея *sp*³*d*²-гибридизацию шести орбиталей комплекса.

При добавлении к растворам галогенопроизводных двухвалентных Fe, Co, Ni цианида калия KCN образуются сначала аморфные осадки цианидов металлов Э(CN)₂, которые растворяются в избытке KCN с образованием **комплексных**

цианидов, где CN^- представляет собой лиганд сильного поля:



Цианидные комплексные соли(II) со щелочными металлами хорошо растворимы в воде и образуют кристаллогидраты. Они разрушаются сильными кислотами с образованием $\text{Э}(\text{CN})_2$. При нагревании комплексного соединения происходит окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} за счет водородных ионов воды, если устранен доступ кислорода:



Ферроцианид калия или **гексацианоферрат(II) калия** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой нетоксичные, желтые диамагнитные кристаллы, соленые и горькие на вкус, плотностью $1,94 \text{ г/см}^3$, теряющие кристаллизационную воду при 87°C и растворяющиеся в воде, этилаmine, ацетоне. Эту соль исторически называли «желтой кровавой солью», поскольку получали сплавлением отбросов с боем с поташом (K_2CO_3). Действием сильной кислоты, например, $\text{HCl}_{\text{конц}}$ может быть выделена так называемая железистосинеродистая кислота $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в виде белого осадка. Любопытным ее свойством является продолжение комплексообразования, состоящее в присоединении к ней, например, молекул серной кислоты:



Гексацианоферраты(II) и (III) образуют лиганды сильного поля, они имеют октаэдрическую структуру анионных комплексов. В кислой среде анионный комплекс не разрушается, а по обменному механизму входит в структуру гексацианжелезной(II) кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, выпадающей в осадок:



и являющейся сильной кислотой ($K_3 \sim 10^{-2}$; $K_4 \sim 10^{-4}$).

Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой токсичные парамагнитные оранжево-красные (или желтые при -190°C) моноклинные призмы плотностью $1,85 \text{ г/см}^3$. Растворяется в воде и мало раство-

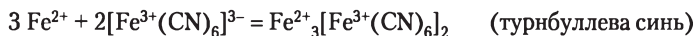
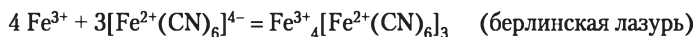
рим в жидком SO_2 , гидразине и спирте. Проявляет окислительные свойства. Гексацианоферрат(III) калия устойчивее гексацианоферрата(II) калия, что подтверждают значения констант устойчивости. С позиций метода валентных связей большую стабильность $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ по сравнению с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ следует объяснять наличием неспаренного электрона в комплексных соединениях железа(III). Разница в энергетических диаграммах молекулярных орбиталей заключается в том, что у Fe(III) на $3d$ -орбиталях расположены не шесть, а пять электронов. Стабилизация системы, учитывая дополнительно π -дативное взаимодействие, здесь меньше, чем в комплексе Fe(II). Соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ядовита, а $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — нет. Неядовитость комплекса гексацианоферрата(II) в желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ определяется его кинетической инертностью, в нем отсутствуют неспаренные электроны, комплекс низкоспиновый с низкой энергией $3d$ -орбиталей центрального атома, образующего шесть d^2sp^3 -гибридных орбиталей в октаэдрическом анионе.

Гексацианжелезную(III) $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ кислоту можно получить при реакции концентрированного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{\text{конц}}$ и $\text{HCl}_{\text{конц}}$:

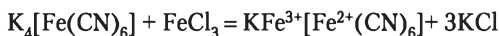


которая как сильный электролит является сильной кислотой на всех трех ступенях диссоциации.

Трехвалентный катион Fe^{3+} образует с «желтой кровяной солью» гексацианоферратом(II) калия интенсивно синюю соль трехвалентного железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, названную берлинской лазурью и являющуюся красящим пигментом. Эта реакция часто используется для открытия ионов Fe^{3+} . При определении наличия катионов Fe^{2+} применяют «красную кровяную соль» $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующую соединение синего цвета — турнбуллевую синь:

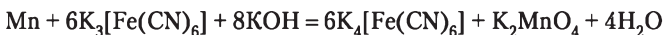


Кроме вышеприведенных структур солей известна растворимая калийная форма, получение которой с Fe^{3+} и Fe^{2+} можно представить схематично двояко:

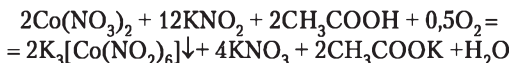




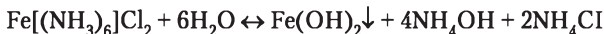
Соль $K_3[Fe(CN)_6]$ проявляет сильные окислительные свойства, особенно в щелочной среде, например, окисляя металлы:



Co(III) образует с лигандом сильного поля CN^- комплексное соединение $K_3[Co(CN)_6]$, из которого действием HCl можно выделить бесцветную трехосновную кислоту $H_3[Co(CN)_6] \cdot nH_2O$ в кристаллогидратной форме. Выпадение в осадок плохо растворимой комплексной соли $K_3[Co(NO_2)_6]$ используется для качественного обнаружения ионов K^+ и их количественного определения:



В безводном состоянии большая часть солей Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} способна присоединять до шести молекул аммиака (лиганда среднего поля). Такие комплексные аммиакаты получаются и разлагаются водой с выделением гидроксидов:



Устойчивость аммиакатов увеличивается в ряду $Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+}$, поэтому наиболее полному гидролизу подвергаются производные Fe^{2+} . Сместить равновесие гидролиза можно добавкой водного раствора NH_3 или NH_4Cl . Вследствие достаточно быстрого окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} равновесие в реакции гидролиза аммиаката постоянно смещается вправо с полным распадом аммиаката. Аналогичные гекса-амминовые комплексы Co и Ni стабильны в водных растворах и разрушение комплексных ионов с полным осаждением $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ невозможно. Они могут быть получены действием аммиака на соответствующие гидроксиды:



Соль состава $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$ настолько трудно гидролизует, что ее используют для количественного определения никеля.

С лигандами слабого поля (F^- , Cl^- , Br^- и т.п.) элементы триады железа образуют высокоспиновые тетра-

галогенидные комплексные соединения тетраэдрической структуры со щелочными металлами во внешней сфере: $(\text{Me})_2[\text{FeCl}_4]$, $(\text{Me})_2[\text{NiBr}_4]$ и др., а также комплексы с полидентатными органическими лигандами (комплексонаты и β -дикетонаты). Последние малостабильны — в присутствии кислорода в них Fe(II) быстро окисляется до Fe(III). Известны также фторидные комплексы MeFeF_4 или $\text{Me}^+[\text{FeF}_4]^-$, $\text{Me}_2^+[\text{FeF}_5]^{2-}$, октаэдрический анион $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ в структуре соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, диссоциирующий в воде с образованием аквакомплексов:



что легко обнаружить качественной реакцией с FeCl_3 :

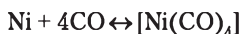


Роданид железа интенсивно окрашен в красный цвет.

При действии фтора F_2 на смесь NiCl_2 и KCl возникают комплексные соединения, содержащие никель в высоких степенях окисления: +3 ($\text{K}_3[\text{NiF}_6]$) и +4 ($\text{K}_2[\text{NiF}_6]$).

Двойные соли образуются с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (железо-аммониевые квасцы), с сульфатами щелочных металлов $\text{MeFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые часто используются в экспериментах по выращиванию кристаллов. В качестве примера приведем **двойной сульфат железа(II) и аммония (соль Мора)** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$, представляющую собой сине-зеленые моноклинные растворяющиеся в воде и устойчивые на воздухе кристаллы.

В присутствии некоторых лигандов стабилизируются аномально низкие степени окисления элементов триады железа, например степень окисления (0). Такие комплексные нейтральные и летучие **карбонилы** имеют в качестве лигандов оксид углерода(II) CO. Практически важны: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ с нулевой степенью окисления элементов-комплексобразователей. Последний комплекс никеля впервые был получен в 1890 г. крупным английским инженером-химиком, одним из основателей химической индустрии в Англии Л. Мондом из мелкораздробленного («восстановленного») никеля и оксида углерода(II):



Карбонильные комплексы с четырьмя лигандами являются тетраэдрическими, с пятью лигандами имеют форму

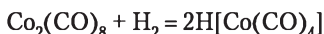
тригональной бипирамиды, а с шестью лигандами — форму октаэдра. Помимо нейтральных комплексов существуют карбонильные комплексы с анионной структурой $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ и $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, которые изоэлектронны структуре $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. В карбонильных соединениях каждый лиганд СО может предоставить атому металла пару электронов, увеличив отрицательный заряд на комплексообразователе, что проявляется в σ -взаимодействии (образовании одной из связей $\text{Me} - \text{O}$). Способность монооксида углерода выступать в качестве акцепторного лиганда не позволяет иметь на атомах комплексообразователя зарядов, в том числе сколько-нибудь значительных. Дополнительно к σ -связыванию возникает π -взаимодействие. В целом суммарный эффект состоит в том, что отрицательный заряд на центральном атоме металла в комплексном ионе вследствие образования четырех, пяти или шести σ -связей с СО перераспределяется на лиганды за счет π -связей металл-углерод, что легко объяснимо, поскольку атом углерода как неметалл имеет большее сродство к электрону ($\text{ЭО } 2,5$), а в связях в оксиде углерода они поляризованы к еще более электроотрицательному атому кислорода, имеющему значение электроотрицательности 3,5. У всех металлов значения электроотрицательностей находятся в пределах 1–1,8. Это взаимодействие σ - и π -связей имеет синергический эффект (синергический означает работающий вместе).

В ИК-спектре оксида углерода(II) поглощение наблюдается при 2143 см^{-1} . При смещении электронов от металла к лиганду СО может заполняться разрыхляющая углерод-кислородная орбиталь, что и наблюдается в инфракрасных спектрах карбонильных комплексов как уменьшение частоты валентных колебаний связи $\text{C} - \text{O}$ в сравнении ИК-спектра молекул СО и связи $\text{C} - \text{O}$ в координированном комплексном соединении. Степени окисления металлов в карбонильных соединениях оцениваются цифрами +1, –1, 0 и –2. Карбонильные комплексы получают сравнительно легко в атмосфере оксида углерода(II). Все карбонильные комплексы сильно ядовиты. На человеческий и животный организм их воздействие аналогично свободному СО.

Тетракарбонил никеля $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ — диамагнитная, бесцветная, очень летучая и высокотоксичная жидкость ($T_{\text{пл}} = -19^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 43,2^\circ\text{C}$) с плотностью $1,356 \text{ г/см}^3$. Разлагается на металлический никель и монооксид углерода при нагревании до $180\text{--}200^\circ\text{C}$. Мало растворим в воде, рас-

творяется в эфире, хлороформе, толуоле, бензоле. Не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. С концентрированной серной кислотой реагирует со взрывом. Атом никеля в карбониле нульвалентен, он имеет 18-электронную оболочку как у благородного газа и не вступает в реакции присоединения. Тетракарбонил никеля используют иногда для отделения никеля от других металлов, имеющих в рудах. Для этого над предварительно восстановленной и нагретой до 80°C рудой пропускают ток CO, уносящий с собой образованный $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Смесь газов нагревают до 200°C, при которой тетракарбонил никеля диссоциирует на Ni и CO. Выпадает очень чистый металлический никель, а газ CO возвращается в процесс (рекуперация). Структура $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ соответствует правильному тетраэдру с атомом-комплексобразователем в центре и длинами связей Ni — C 18,2 нм, C — O 11,5 нм. Тетракарбонил никеля не растворим в воде, не реагирует с разбавленными кислотами и со щелочами. При хранении в запаянном состоянии он устойчив. В контакте с $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}}$ воспламеняется, в присутствии кислорода воздуха постепенно окисляется. Смесь его паров с воздухом взрывчата.

Дикобальтооктакарбонил $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ получают, нагревая порошок кобальта в атмосфере CO при 150–200°C и $2,5 \cdot 10^7$ Па. При 60°C дикобальтооктакарбонил разлагается. Как вещество в твердом виде (оранжевые кристаллы) плавится при 51°C, не растворимо в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. При нагревании под давлением водорода он образует карбонилгидрид кобальта, который можно рассматривать как комплексное соединение, где кобальт находится в степени окисления минус один:



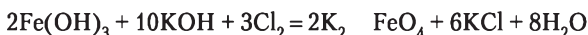
Сила полученной кислоты больше, чем у $\text{H}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, но устойчивость меньше.

Пентакарбонил $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ получают аналогично предыдущим комплексам при 150–200°C под давлением 10 МПа. Он представляет собой легколетучую маслянистую светло-желтую диамагнитную жидкость с плотностью 1,4664 г/см³ ($T_{\text{пл}} = 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 103^\circ\text{C}$). Молекулы этого вещества представляют собой тригональные бипирамиды. Эксплозивен (взрывчат) в смесях с воздухом. При нагревании разлагается на металлическое железо и CO. Растворяется в спирте,

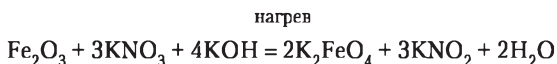
эфире, ацетоне, бензоле, уксусной кислоте. Разлагается водой. Проявляет восстановительные свойства.

Производные, соответствующие *валентности четыре для металлов триады железа не характерны*. При действии фтора на соответствующие соли были получены комплексные фториды с Co^{4+} и Ni^{4+} : $\text{K}_3[\text{CoF}_7]$ синего цвета, а $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ — красного. Черный оксид CoO_2 может быть получен анодным окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$, а NiO_2 частично образуется в процессе окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ хлором либо в процессе электролиза. Все они имеют окислительный характер и неустойчивы. В качестве примеров соединений никеля(IV) можно привести никелаты BaNi_2O_5 , $\text{K}_2\text{Ni}[\text{NiO}_3]_2$, $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{NiO}_3]$, ортоперiodаты MeNiIO_6 (где $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+$).

Производное *шестивалентного железа (феррат калия K_2FeO_4 — пурпурно-красного цвета)* образуется при действии хлора на суспензию гидроксида железа(III) в концентрированном растворе KOH:



или при сплавлении Fe_2O_3 с KNO_3 и KOH по реакции



Это соединение может также образоваться при анодном окислении металлического железа в концентрированном растворе KOH. В водной среде данное соединение неустойчиво и разлагается с образованием гидроксида железа(III), гидроксида калия и сопровождается выделением кислорода. Проявляет сильные окислительные свойства.

Железо в степени окисления +6 образует феррат-ион SO_4^{2-} , для которого известны соли со многими катионами металлов. По строению и растворимости в воде ферраты подобны сульфатам и хроматам. Так, ферраты бария и стронция мало растворимы в воде, а ферраты щелочных элементов образуют растворы малиново-красного цвета. В сильнощелочной среде феррат-ион довольно устойчив, но при подкислении раствора он разрушается:

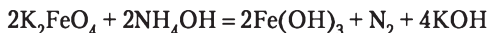


В щелочной среде окислительные свойства ферратов выражены слабо. В этих условиях их несложно синтезировать:



При действии на них BaCl_2 выпадает фиолетово-красный осадок труднорастворимого железно-кислого бария, отвечающий составу $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Значительно труднее выделить легкорастворимые ферраты щелочных металлов.

Свободная железная кислота H_2FeO_4 и отвечающий ей ангидрид FeO_3 — не получены. При подкислении растворов железноокислых солей происходит выделение кислорода, причем железо восстанавливается до трехвалентного. Все ферраты являются чрезвычайно сильными окислителями. Например, аммиак окисляется ими по уравнению:



Применение

Железо является основным элементом из всех используемых человечеством металлов и сплавов. В чистом виде железо из-за его низкой прочности практически не используется, хотя в быту железными часто называют стальные или чугунные изделия. Основная масса железа применяется в виде весьма различных по составу и свойствам сплавов. На долю сплавов железа приходится примерно 95% всей металлической продукции. Железа выплавляется примерно в 50 раз больше, чем, например, алюминия и прочих металлов. На замену стали идут лишь несколько процентов потребляемых нами пластиков.

Сплавы на основе железа технологичны и универсальны, дешевы. Разведанных запасов железных руд хватит на несколько веков. Огромные количества железа расходуются на производство железобетона.

На основе железа создаются материалы, способные выдерживать воздействие высоких и низких температур, вакуума и высоких давлений, агрессивных сред, больших переменных напряжений и т.п. Производство железа и его сплавов постоянно растет.

Железо как художественный материал использовалось с древности в Египте, Месопотамии, Индии. Со времен Средневековья сохранились многочисленные высокохудожественные изделия.

жественные изделия из железа в странах Европы (Англии, Франции, Италии, России и др.) — кованые ограды, дверные петли, настенные кронштейны, флюгера, оковки сундуков. Кованые сквозные изделия из прутьев и изделия из просечного листового железа (часто со слюдяной подкладкой) отличаются плоскостными формами, четким линейно-графическим силуэтом и эффектно просматриваются на световоздушном фоне. В XX в. железо использовалось для изготовления решеток, оград, ажурных интерьерных перегородок, подсвечников, монументов.

Основная доля получаемого **кобальта** расходуется на приготовление различных сплавов. Так, добавление кобальта позволяет повысить жаропрочность стали, обеспечивает улучшение ее механических и иных свойств. Кобальт — компонент некоторых твердых сплавов, из которых изготавливают быстрорежущий инструмент (сверла, резцы и др.). Особенно важны магнитные кобальтовые сплавы (в том числе так называемые магнитомягкие и магнитотвердые). 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. Кобальтовые магнитотвердые сплавы типа SmCo_5 , PrCo_5 и др., характеризующиеся большой магнитной энергией, используют в современном приборостроении. Для изготовления постоянных магнитов находят применение сплавы, содержащие 52% кобальта и 5—14% ванадия или хрома (так называемые викаллои). Порошкообразный кобальт, а также Co_3O_4 служат катализаторами. Соединения кобальта, введенные в стекла при их варке, обеспечивают красивый синий (кобальтовый) цвет стеклянных изделий. Соединения кобальта используют как пигменты многих красителей. В гальванотехнике для изготовления нерастворимых анодов применяют кобальтовый сплав, содержащий 13% Si, 7% Cr, 5% Mn. Рефлекторы дуговых ламп изготавливают из сплава с добавками 30% Cr и 2% W, что создает высокую отражательную способность полированной поверхности. Соли кобальта применяют в сельском хозяйстве как микроудобрения, а также для подкормки животных.

Радиоактивный кобальт-60 (период полураспада 5,271 года) применяется в гамма-дефектоскопии и меди-

цине, главным образом при лучевой терапии опухолей и для стерилизации медикаментов. Он служит также для уничтожения насекомых в зерне и овощах и для консервирования пищевых продуктов. Другие радиоактивные изотопы: ^{56}Co ($T_{1/2} = 77$ сут.), ^{57}Co (270 сут.) и ^{58}Co (72 сут.) как менее опасные (небольшой период полураспада) используют в качестве изотопных индикаторов при исследовании обмена веществ, в частности для изучения распределения кобальта в организме животных (с помощью радиоактивного кобальта исследовали проницаемость плаценты и т.п.).

Основная доля выплавляемого **никеля** (до 80%) расходуется на производство различных сплавов, отличающихся высокими механическими, антикоррозионными, магнитными или электрическими и термоэлектрическими свойствами. В связи с развитием реактивной техники и созданием газотурбинных установок особенно важны жаропрочные и жаростойкие хромоникелевые сплавы. Сплавы никеля используются в конструкциях атомных реакторов. Они характеризуются высокой вязкостью и используются при изготовлении прочной брони. Из никелевых сплавов чеканятся монеты. Общее число различных сплавов никеля, находящихся практическое применение, достигает нескольких тысяч.

Значительное количество никеля расходуется для производства щелочных железо-никелевых, никель-кадмиевых, никель-цинковых, никель-водородных аккумуляторов и антикоррозионных покрытий. Ковкий никель в чистом виде применяют для изготовления листов, труб и т.д. Он используется также в химической промышленности для изготовления специальной химической аппаратуры и как катализатор многих химических процессов. В настоящее время примерно 10% от производимого в мире никеля расходуется на эти цели.

Высокая коррозионная стойкость никелевых покрытий позволяет использовать тонкие никелевые слои для защиты различных металлов от коррозии путем их никелирования. Одновременно никелирование придает изделиям красивый внешний вид. В этом случае для проведения электролиза используют водный раствор двойного сульфата аммония и никеля $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$. Оксиды никеля используют при производстве ферритных материалов и как пигмент для стекла, глазурей и керамики.

Физиологическое воздействие

Железо относится к незаменимым элементам и называется «металлом жизни». Массовая доля железа в растениях составляет 0,02%, в животных организмах — 0,01%. В организме человека сосредоточено ≈ 5 г железа, главным образом, он находится в гемоглобине крови. Избыток железа в организме человека не усваивается, а при дефиците проявляется упадок сил, малокровие, анемия. Недостаток железа вызывает задержку роста и явления хлороза растений, связанные с пониженным образованием хлорофилла. Вредное влияние на развитие растений оказывает и избыток железа, вызывая, например, стерильность цветков риса и хлороз.

В организме человека железо содержится главным образом в гемоглобине крови, ферментах и коферментах — веществах — предшественниках ферментов. Железо входит в порфириновый комплекс гемоглобина (рис. 19.2) и отвечает за транспорт кислорода в теплокровных организмах.

Много железа содержится в сливочном масле, кураге, изюме, орехах, семечках подсолнуха и тыквы, в семенах проросших зерен пшеницы, в черном хлебе. Лук значительно повышает усвоение железа организмом. Железо необходимо не только для создания эритроцитов — красных телец, но и для работы мышц, для синтеза необходимых металлоферментов, регулирующих обменные процессы, в том числе, в тканях мозга. Потребность организма

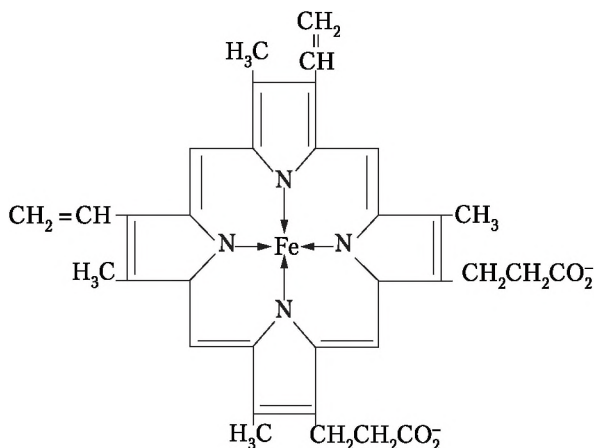
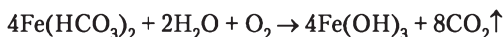


Рис. 19.2. Порфириновый комплекс гемоглобина

в железе меняется с возрастом и физическим состоянием. На 1 кг веса детям необходимо — 0,6 мг, взрослым — 0,1 мг и беременным — 0,3 мг железа в сутки. У животных потребность в железе ориентировочно составляет (на 1 кг сухого вещества рациона): для дойных коров — не менее 50 мг, для молодняка — 30–50 мг; для поросят — до 200 мг, для супоросных свиней — 60 мг.

Интересно использование процесса окисления двухвалентного железа до трехвалентного в телах железобактерий. Последние поглощают из окружающей среды соли Fe^{2+} и кислород, внутри их организмов протекает реакция, приблизительно отражаемая схемой



Выделяющаяся в этом процессе энергия поддерживает жизнедеятельность железобактерий. Можно сказать, что окисление железа является для них актом дыхания.

Кобальт относят к жизненно необходимым микроэлементам. В животном организме содержание кобальта зависит от его уровня в кормовых растениях и почвах. Концентрация кобальта в растениях пастбищ и лугов в среднем составляет $2,2 \cdot 10^{-3}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}\%$ на сухое вещество. Некоторые наземные растения и морские водоросли способны накапливать кобальт. Способность к накоплению кобальта у бобовых выше, чем у злаковых и овощных растений. В связи с высокой способностью к концентрированию кобальта морские водоросли по его содержанию мало отличаются от наземных растений, хотя в морской воде кобальта значительно меньше, чем в почвах. В организме человека он присутствует в структуре витамина B_{12} — комплексного порфирина Co^{3+} . С дефицитом витамина B_{12} связаны болезни крови, ранняя седина волос. Кобальт регулирует деятельность поджелудочной железы, содержание адреналина в крови, регулирует образование аминокислот и белка. В организме среднего по весу человека (массой тела ~70 кг) содержится около 14 мг кобальта. Суточная потребность человека 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. Пищевыми источниками кобальта служат: печень, почки, яйца, молоко. При отсутствии кобальта развивается акабальтоз. Однако избыток кобальта для человека вреден. ПДК (предельно допустимая концентрация)

пыли кобальта в воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$, в питьевой воде допустимое содержание солей кобальта $0,01 \text{ мг/л}$. Особенно токсичны пары октакарбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Среднее содержание его в растениях $5,0 \cdot 10^{-5}\%$ в расчете на сырое вещество, в организме наземных животных $1,0 \cdot 10^{-6}\%$, в морских обитателях — $1,6 \cdot 10^{-4}\%$. В животном организме никель обнаружен в печени, коже и эндокринных железах; он накапливается в ороговевших тканях (особенно в перьях животных). Установлено, что никель активирует фермент аргиназу, влияет на окислительные процессы; у растений принимает участие в ряде ферментативных реакций (карбоксилирование, гидролиз пептидных связей и др.). На обогащенных никелем почвах содержание его в растениях может повыситься в 30 раз и более, что приводит к эндемическим заболеваниям (уродливые формы растений, заболевания глаз у животных, связанные с повышенным накоплением никеля в роговице, — кератиты, кератоконъюнктивиты). Никель, как и кобальт, участвует в процессах кроветворения и обмена веществ, однако никель и его соединения токсичны и могут вызвать отравление. Никель является основной причиной аллергии (контактного дерматита) на металлы, контактирующие с кожей (украшения, часы, джинсовые заклепки).

Токсическая доза для соединений кобальта и никеля (для крыс LD_{50}) составляет 50 мг. Особенно вредны летучие соединения никеля, в частности, его тетракарбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$. ПДК соединений никеля в воздухе составляет от 0,0002 до 0,001 мг/м³ (для различных соединений).

19.2. Палладиево-платиновые элементы

К палладиево-платиновым элементам групп 8—10 Периодической системы элементов относятся рутений $_{44}\text{Ru}$, родий $_{45}\text{Rh}$, палладий $_{46}\text{Pd}$, осмий $_{76}\text{Os}$, иридий $_{77}\text{Ir}$, платина $_{78}\text{Pt}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация

К сверхтяжелым элементам групп 8—10 палладиево-платиновым элементам принадлежат: рутений (*Ruthenium*) Ru, родий (*Rhodium*) Rh, палладий (*Palladium*) Pd (легкие металлы, плотность $\sim 12 \text{ г/см}^3$), осмий (*Osmium*) Os, ири-

дий (*Iridium*) Ir, платина (*Platinum*) Pt (тяжелые металлы, плотность ~ 22 г/см³). Это серебристо-белые с различными оттенками тугоплавкие металлы; благодаря красивому внешнему виду и высокой химической стойкости платиновые металлы наряду с серебром (Ag) и золотом (Au) называют благородными металлами. Самые тяжелые из них — осмий и иридий, самый легкий — палладий.

Имеются указания на то, что самородная платина в древности была известна в Египте, Эфиопии, Греции и Южной Америке. В XVI в. испанские конкистадоры обнаружили в Южной Америке вместе с самородным золотом очень тяжелый белый тусклый металл, который не удавалось расплавить. Испанцы называли его **платиной** — уменьшительным словом от исп. *plata* — серебро. В 1744 г. испанский морской офицер Антонио де Ульоа привез образцы платины в Лондон. Они вызвали живой интерес ученых Европы. Самостоятельным металлом платина Pt, которую первоначально считали белым золотом, была признана в середине XVIII в.

В 1803 г. английский ученый У. Х. Волластон обнаружил в самородной платине **палладий**, получивший это название от малой планеты Паллады (открытой в 1802 г.), и **родий**, названный так по розовато-красному цвету его солей (от греч. *rhodon* — роза). В 1804 г. английский химик Т. Смитсон в остатке после растворения самородной Pt в «царской водке» открыл еще два металла. Один из них получил название **иридий** вследствие разнообразия окраски его солей (от греч. *iris*, род. п. *iridos* — радуга), другой был назван **осмием** по резкому запаху его оксида(VIII) (от греч. *osme* — запах). В 1844 г. К. К. Клаус (Россия, Казанский университет) при исследовании остатков от аффинажа (очистки) уральской самородной Pt в Петербургском монетном дворе открыл еще один платиновый металл — **рутений** (от позднелат. *Ruthenia* — Россия).

Физические и механические свойства платиновых металлов сопоставлены в табл. 19.2. Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке. Кристаллические решетки осмия и рутения — гексагональные с плотнейшей упаковкой. Температуры кипения и плавления металлов в обеих триадах убывают слева направо — от рутения к палладию и от осмия к платине. Наиболее тугоплавки осмий и рутений, самый легкоплавкий — палладий.

Таблица 19.2

Основные физические свойства платиновых элементов

Свойства	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt
Электронная конфигурация	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹	4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁶ s ²	5d ⁷ s ²	5d ⁹ s ¹
Атомные и ионные радиусы, нм	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Э ⁰	—	—	0,086	—	—	0,080
Э ²⁺	0,068	0,066	0,076	—	0,068	—
Э ³⁺	0,062	0,060	0,062	0,063	0,062	0,062
Э ⁴⁺						
Потенциалы ионизации, эВ	7,37	7,46	8,34	8,7	9,1	9
I ₁	16,76	18,07	19,43	17	17	18,6
I ₂	28,47	31,06	32,93	25	27	29
I ₃	47	46	49	40	—	41
I ₄	63	67	66	54	—	55
I ₅	81	85	90	68	—	95
I ₆						
Температура плавления, °С	2310	1960	1552	3050	2443	1793
Температура кипения, °С	4100	3670	2900	5000	4500	3800
Плотность, г/см ³	12,37	12,41	12,02	22,7	22,63	21,46
Степени окисления*	0; (+1); (+2); +3; +4; (+5); +6; (+7); +8	0; (+1); (+2); +3; +4; (+6)	0; +2; (+3); +4; +6	0; (+2); (+3); +4; (+5); +6; +8	0; (+1); +2; +3; +4; (+5) (+6)	0; (+1); +2; (+3); +4; (+5); (+6)
Электроотрицательность по Полингу	1,42	1,45	1,35	1,52	1,55	1,44

* В скобках приведены неустойчивые степени окисления.

Осмий, рутений, иридий и родий очень тверды и хрупки. Наибольшей твердостью обладает осмий, однако и он может быть растерт в порошок. Родий поддается обработке почти так же трудно, как осмий. Иридий поддается механической обработке лишь при температуре красного каления.

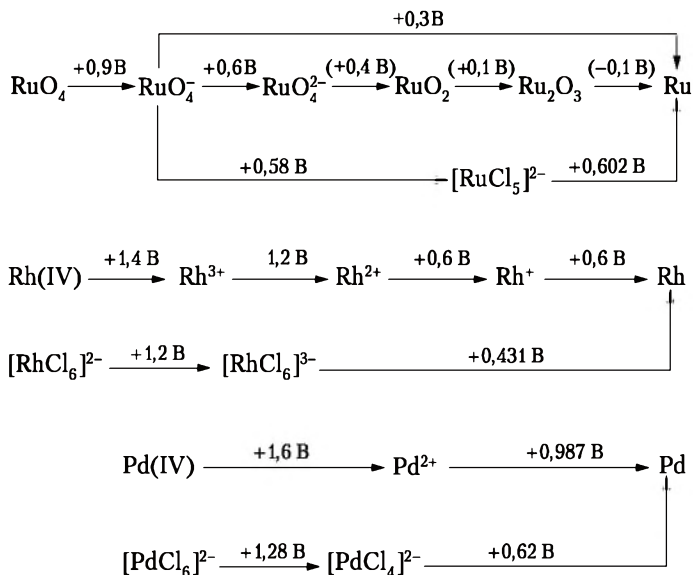
Платина в горячем состоянии поддается прокатке и сварке. Особенно легко обрабатывается механически мягкий и пластичный палладий. Наибольшей тепло- и электропроводностью обладают родий и иридий.

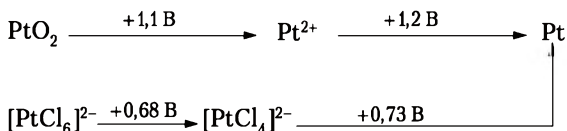
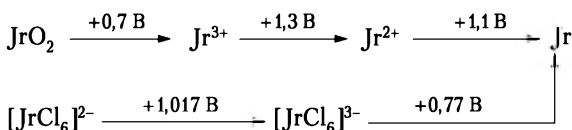
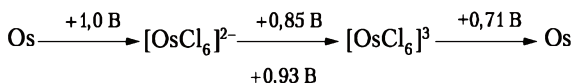
Интересна способность некоторых платиновых металлов (Ru, Pd, Pt) поглощать водород. Особенно это свойственно Pd, объем которого в определенных условиях поглощает до 900 объемов H_2 . При этом Pd сохраняет вид металла, но растрескивается и становится хрупким. Все платиновые металлы парамагнитны.

Все палладиево-платиновые металлы имеют почти одинаковые атомные радиусы (0,134–0,138 нм), а также близкие значения радиусов ионов Ξ^{3+} и Ξ^{4+} , что сказывается на сходстве химических свойств элементов и их соединений.

Стандартные электродные потенциалы металлов Ru — Pt имеют положительные значения, что обуславливает их инертность. Данные *диаграмм Латимера* подтверждают закономерности изменения потенциалов ионизации палладиево-платиновых элементов.

Диаграммы Латимера





Палладиево-платиновые металлы, обладающие высоким значением потенциала ионизации, при обычной температуре характеризуются большой устойчивостью по отношению к химическому воздействию различных реагентов — кислот, щелочей и наиболее активных неметаллов. Однако в определенных условиях они способны растворяться в кислотах, взаимодействовать со щелочами, кислородом, хлором. В значительной степени реакционная способность этих металлов определяется степенью их дисперсности, образованием интерметаллических соединений с другими элементами, присутствующими в металле или сплаве, и часто зависит от присутствия посторонних примесей, оказывающих, вероятно, каталитическое действие на процесс растворения. Проявление в некоторых случаях пассивности палладиево-платиновых металлов после их термической обработки связано, вероятно, с образованием на их поверхности пленки устойчивых оксидов. Наибольшей реакционной способностью при растворении этих металлов обладает металлическая чернь, представляющая собой, в основном, по поверхности почти монокристаллический и губчатый слой металла. Порошкообразные металлы менее активны; компактные металлы реагируют и растворяются очень медленно. Один из общепотребительных приемов дезагрегации компактных металлов перед растворением состоит в получении сплавов с более активными металлами. При этом образуются либо интер-

металлические соединения платиновых металлов, растворимые в минеральных кислотах, либо получают металлы высокой степени дисперсности. Обычно пользуются сплавлением со свинцом, оловом, висмутом и чаще всего с цинком. При сплавлении с этими металлами могут образоваться интерметаллические соединения типа RuSn_3 , RhZn_2 , Rh_3Zn_2 , Rh_2Pb , RhPb_2 , RhSn_3 , PdZn_2 , Pd_3Pb , Pd_3Pb_2 , IrSn_2 , PtSn , Pt_3Pb , PtPb , PtPb_4 , PtZn и др.

Высшая степень окисления +8 наблюдается только у Ru и Os, которые находятся в одной группе 8 Периодической системы элементов. Прочие же палладиево-платиновые металлы обладают степенью окисления не выше +6. Объясняется это тем, что у атомов Ru и Os остаются незаполненными соответственно внутренние 4f- и 5f-подуровни. Поэтому для атомов Ru и Os возможно возбуждение электронов не только с 5s- и 6s-подуровней на 5p- и 6p-подуровни, но и с 4d- и 5d-подуровней на 4f- и 5f-подуровни. Вследствие этого в атомах Ru и Os появляется по 8 неспаренных электронов и соответственно валентность +8. Электронные конфигурации атомов Rh, Ir, Pd и Pt такой возможности не допускают.

Стабилизации максимальных степеней окисления +7 и +8 в соединениях рутения и осмия способствуют лиганды, образующие с металлами ионные связи, а именно кислород и оксигалогениды. Степень окисления +6, характерная для рутения и осмия и лишь изредка встречающаяся у платины, иридия и родия, реализуется, главным образом, в кислородных соединениях. Средние степени окисления — +4 и +3 у рутения, осмия, иридия; +4 — у платины и +2 — у платины и палладия — встречаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами, например с галогенами, аммиаком, аминами, водой. Для рутения, осмия, платины и иридия наиболее характерна степень окисления +4, тогда как родий обычно бывает в степени окисления +3. Степень окисления +3 очень часто проявляется и в соединениях рутения и иридия. Низшие степени окисления (+2 и +1) у осмия, рутения, родия и иридия встречаются редко; у рутения и осмия главным образом в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами (CN^- , NO), а у иридия и родия — в соединениях с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Степени +1 и 0 у всех элементов реализуются весьма редко (в карбонильных соединениях).

Рутений способен к образованию соединений с кратными связями. Как и платина, он образует длинноцепочечные полимерные структуры: $-\text{Ru} - \text{O} - \text{Ru} - \text{O} - \text{Ru} - \text{O} -$ и т.д. Полимерные соединения рутения — одни из первых синтезированных неорганических полимеров. Помимо образования ковалентных связей, возникающих благодаря неспаренному $5s^1$ -электрону с электроном любого иного атома, этот элемент образует дативные и донорно-акцепторные связи. Теоретически к этому способны родий и платина.

О наличии дативных и донорно-акцепторных связей свидетельствуют гидроксидные соединения или гидраты оксидов, строение которых невозможно представить без условных мостиков.

Как типичные переходные элементы эти металлы имеют частично заполненные d -орбитали, вследствие чего они склонны к образованию комплексных соединений с различными степенями окисления и координационными числами. Комплексные соединения палладиево-платиновых металлов, как правило, окрашены и очень прочны.

Нахождение в природе

Палладиево-платиновые металлы принадлежат к наиболее редким элементам, их среднее содержание в земной коре (кларки) точно не установлено. Самые редкие в земной коре — Rh и Ir ($1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе), наиболее распространен Os ($5 \cdot 10^{-6}\%$).

Содержание этих металлов повышено в ультраосновных и основных изверженных породах, происхождение которых связано с глубинными магматическими процессами. К этим породам и приурочены месторождения палладиево-платиновых элементов. Еще больше среднее содержание металлов в каменных метеоритах, которые считаются аналогами средней мантии Земли (например, кларки платиновых металлов в каменных метеоритах составляют $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}\%$ по массе). Руды этих металлов бывают коренные и россыпные, а по составу — собственно палладиевые или платиновые и комплексные (многочисленные коренные месторождения медных и медно-никелевых сульфидных руд, россыпные месторождения золота Au с платиной Pt, а также Au с осмистым иридием Ir). Известно более ста минералов палладиево-платиновых металлов, которые подразделяются на два типа. В россыпях встречаются самородные Pd и Pt, а также различные их сплавы, в том числе

с другими платиновыми металлами, а также с железом Fe и реже — с золотом Au (содержат и другие металлы), например: палладиевая платина, железистая платина (Pt, Fe), изоферроплатина (Pt_3Fe), платинистый палладий, осмистый иридий, иридиевая платина ($\text{Pt, Ir}_2\text{Fe}$), платинистый иридий (Ir_4Pt), осмистый иридий (Ir_2Os), аууроосмид (Ir, Os, Au) и др. Минералы второго типа — различные соединения платиновых металлов с S, Fe, As, Bi, Pb, например: спериллит (PtAs_2), куперит (PtS), брэггит ((Pt, Pd, Ni)S), стибипалладинит (Pd_3Sb), лаурит (RuS_2), холлингворейт ($\text{(Rh, Pt, Pd, Ir)(AsS)}_2$) и др. Минералы этих типов встречаются в виде твердых растворов в медно-никелевых сульфидных рудах, являющихся основным промышленным источником палладиево-платиновых металлов. На долю вторичных источников этих металлов (лом, отработанные катализаторы и др.) приходится от 10 до 33% ежегодного мирового производства палладиево-платиновых металлов. Все минералы образовались на больших глубинах Земли при высокой температуре и давлении. Некоторые изотопы Pd, Ru и Rh накапливаются в продуктах деления U и Pu в ядерных реакторах.

Геохимия палладиево-платиновых металлов в биосфере почти не изучена, их содержание в гидросфере и живом веществе не установлено. Некоторые осадочные марганцевые руды обогащены Pt (до $1 \cdot 10^{-3}\%$), в углях наблюдалась определенная концентрация Pt и Pd ($1 \cdot 10^{-6}\%$); повышенное содержание платиновых металлов отмечалось в фосфоритах (вятских), в золе деревьев, растущих на месторождениях Pt.

Наиболее богатые месторождения палладиево-платиновых элементов расположены в России на Урале и в Канаде (Седбери). Мировое производство этих металлов исчисляется только несколькими десятками тонн.

Простые вещества. Получение

Производство и потребление металлов палладиевой и платиновой триад — очень редких и драгоценных металлов — невелики, что связано исключительно со сложными и трудоемкими операциями их извлечения. После проведения операций по вскрытию руды, содержащей соединения палладий-платиновых элементов, получают соли и соединения, имеющие комплексное строение. Используя различия в растворимости солей и других свойствах, ведут

с применением определенных технологических приемов дальнейшее разделение соединений элементов палладиево-платиновой группы. Строение и реакционная способность большего числа комплексных соединений, которые образуют элементы палладиево-платиновой группы, рассматриваются по классам соединений, включая оксиды, гидроксиды, соли, в том числе галогенопроизводные соединения.

Рутений (элемент Z 44, Ru) — серебристо-серый хрупкий переходный благородный металл. Известно семь устойчивых изотопов рутения с массовыми числами: 96, 98, 99, 100, 101, 102 и 104 а.е.м. Наиболее распространен нуклид ^{102}Ru , содержание которого составляет 31,61%. Искусственно получены радиоактивные изотопы рутения с массовыми числами 94–107 а.е.м. и периодами полураспада от 50 с до 1 года.

Технологическая цепочка получения рутения включает многочасовое растворение («разваривание») сырья — палладиево-платиновых концентратов в «царской водке» (осмий и рутений с «царской водкой» не реагируют). Не растворившиеся осмий и рутений подвергают плавке совместно с солью NaClO_3 и гидроксидом натрия, а после растворения плава получают раствор осматов и рутенатов. Спиртом восстанавливают рутенаты до RuO_2 (нерастворимый осадок черного цвета), который восстанавливают до металла водородом. Осмий остается в растворе, из которого его выделяют как аммонийную соль осмиевой кислоты, термически разлагаемую до OsO_4 с последующим восстановлением оксида водородом до металлического осмия.

Значительным источником рутения является также выделение его из осколков деления ядерных материалов (плутоний, уран, торий), где его содержание в отработанных ТВЭЛ'ах достигает 250 г/т «сгоревшего» ядерного топлива. Радиоактивные изотопы рутения (рутений-103, $T_{1/2} = 39,8$ сут. и рутений-106, $T_{1/2} = 1,01$ года) отделяют на специальных установках электрохимическими, ионообменными и осадительными методами.

Родий (элемент Z 45, Rh) — твердый металл, серебристо-серого цвета. В природе представлен одним стабильным нуклидом ^{103}Rh . Искусственно получены радиоактивные изотопы родия с массовыми числами 89–122 а.е.м. и периодами полураспада от 10 мс до 210 сут.

Технология выделения родия зависит прежде всего от вида и состава перерабатываемого сырья. В качестве

примера рассмотрим извлечение родия из самородной платины. Сырую платину загружают в фарфоровые котлы и обрабатывают «царской водкой». Процесс идет при нагревании в течение суток. Родий, а вместе с ним почти вся платина, палладий, неблагородные металлы (железо, медь и др.), частично рутений и иридий переходят в раствор, в осадке остаются осмистый иридий, кварц, хромистый железняк и другие минеральные примеси. На полученный таким образом раствор действуют сначала хлористым аммонием, чтобы осадить и отделить платину. Оставшийся раствор упаривают: образуется осадок, который состоит из нескольких солей. В нем до 6% родия; присутствуют также палладий, рутений, иридий, платина (всю ее с помощью NH_4Cl отделить не удастся) и неблагородные металлы. Этот осадок растворяют в воде и еще раз тем же способом отделяют платину. А раствор, в котором остались родий, рутений и палладий, направляют на дальнейшую очистку и разделение.

Родий может быть извлечен разными способами. Например, по способу, предложенному русским ученым В. В. Лебединским в 1932 г., вначале нитритом натрия NaNO_2 осаждают и отделяют от раствора осадок гидроксидов неблагородных металлов; родий при этом остается в растворе в форме $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. После этого с помощью NH_4Cl из раствора на холоде выделяют родий; он уходит в виде малорастворимого комплекса $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Однако при этом вместе с родием в осадок переходит и иридий; другие же платиновые металлы — рутений, палладий и остатки платины — остаются в растворе.

Полученный осадок растворяют в водном растворе гидроксида натрия и из этого раствора действием аммиака и NH_4Cl снова осаждают родий — теперь уже в форме другого комплексного соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. Осадок отделяют и тщательно промывают раствором хлорида аммония. На этом очистка родия не заканчивается. Осадок снова загружают в котел с хлороводородной (соляной) кислотой и нагревают несколько часов. При этом протекает следующая реакция:

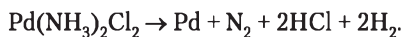


с образованием нового комплексного соединения родия ярко-желтого цвета. Это триамминтрихлорид родия. Его тщательно промывают водой и только после этого приступают

к выделению металлического родия. Соль загружают в печь и прокаливают несколько часов при 800–900°C. Комплексное соединение разлагается и образуется порошкообразный продукт смеси родия с его оксидами. После охлаждения порошок еще раз тщательно промывают разбавленной «царской водкой» для удаления оставшегося незначительного количества неблагородных примесей, а затем снова загружают в печь и восстанавливают до металла, прокаливая в атмосфере водорода. Понятно, насколько трудоемки и технологически сложны перечисленные стадии процесса.

Палладий (элемент Z 46, Pd) — серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической решеткой. Проявляет свойства парамагнетика. Природный палладий состоит из шести стабильных изотопов: ^{102}Pd (1,00%), ^{104}Pd (11,14%), ^{105}Pd (22,23%), ^{106}Pd (27,33%), ^{108}Pd (26,71%) и ^{110}Pd (11,72%). Искусственно получены радиоактивные изотопы палладия с массовыми числами 91–124 а.е.м. Наиболее долгоживущий — искусственный радиоактивный нуклид ^{107}Pd ($T_{1/2} = 7$ млн лет). Многочисленные изотопы палладия образуются при делении ядер U и Pu. В современных ядерных реакторах на 1 т ядерного топлива при 3%-ном выгорании образуется 1,5 кг Pd.

Извлечение палладия начинается с выделения и разделения палладиево-платиновых металлов. Из полученного концентрированного раствора соединений в «царской водке» сначала осаждают золото и платину, а затем $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Далее палладий в виде соли очищают от примесей других металлов перекристаллизацией из раствора NH_4Cl . Полученную соль прокаливают в восстановительной атмосфере:



Приготовленный порошок палладия переплавляют в слитки. Восстанавливая растворы солей палладия, получают мелкокристаллический палладий — палладиевую чернь. Электроосаждение палладия проводят из нитритных и фосфатных кислых электролитов, в частности с использованием $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$.

Осмий (элемент Z 76, Os) — оловянно-белый металл с серовато-голубым оттенком. Природный осмий состоит из семи стабильных изотопов с массовыми числами 184, 186–190 и 192 а.е.м. Любопытно, что чем меньше массовое число изотопа этого элемента, тем менее он распространен: если на долю самого тяжелого изотопа осмия-192

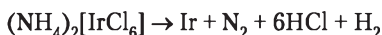
приходится 41%, то на долю осмия-184 — только 0,018%. Из искусственных радиоактивных изотопов осмия самый долгоживущий радионуклид — осмий-194 с периодом полураспада около 700 дней.

Добывают осмий совместно с платиной, но аффинаж осмия существенно отличается от способов выделения других платиновых металлов. Все их, кроме рутения, осаждают из растворов, осмий же получают отгонкой. Но прежде чем отгонять OsO_4 , нужно отделить от платины осмистый иридий, а затем разделить иридий и осмий. Когда платину растворяют в «царской водке», минералы группы осмистого иридия остаются в осадке. Чтобы перевести их в раствор, осадок сплавляют с восьмикратным количеством цинка — этот сплав сравнительно просто превратить в порошок. Порошок спекают с пероксидом бария BaO_3 , а затем полученную массу обрабатывают смесью азотной и хлороводородной (соляной) кислот непосредственно в перегонном аппарате при температуре порядка 800–900°C для отгонки OsO_4 . Затем его улавливают раствором NaOH и получают соль состава Na_2OsO_4 . Раствор этой соли обрабатывают гипосульфитом, после чего осмий осаждают хлористым аммонием в виде соли $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Осадок промывают, фильтруют, а затем восстанавливают водородом при 120°C до осмия. Так получают недостаточно чистый губчатый осмий. Затем его очищают, обрабатывая кислотами (HF и HCl), и довосстанавливают в электропечи в струе водорода. После охлаждения получают металл чистотой до 99,9%. Такова классическая схема получения осмия.

Иридий (элемент Z 77, Ir) — серебристо-белый, очень твердый, тяжелый и прочный металл. Природный иридий содержит два стабильных изотопа. На долю более тяжелого — иридия-193 в природной смеси приходится 62,7%. Доля легкого иридия-191 соответственно 37,3%. Кроме того, у этого элемента есть еще 15 радиоактивных изотопов с массовыми числами от 182 до 198 а.е.м. Наиболее тяжелый изотоп — самый короткоживущий — его период полураспада меньше 1 мин, а самый долгоживущий изотоп — иридий-192 с $T_{1/2} = 74,4$ дня.

Основной источник иридия — анодные шламы медно-никелевого производства. Полученный шлам обогащают. Потом, действуя на него «царской водкой», при нагревании переводят в раствор платину, палладий, родий, ири-

дий и рутений в виде хлоридных комплексов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$. Осмий остается в нерастворимом осадке. Из полученного раствора добавлением хлорида аммония NH_4Cl сначала осаждают комплекс платины $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а затем комплекс иридия $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и рутения $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$. При прокаливании $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ на воздухе получают металлический иридий:



Платина (элемент Z 78, Pt) — серовато-белый, относительно мягкий, очень тягучий, ковкий, тугоплавкий и тяжелый металл. Природная платина состоит из четырех стабильных — ^{194}Pt (33,0%), ^{195}Pt (33,8%), ^{196}Pt (25,2%), ^{198}Pt (7,2%) и двух слабо радиоактивных — ^{190}Pt (0,014%, $T_{1/2} = 6,5 \cdot 10^{11}$ лет), ^{192}Pt (0,78%, $T_{1/2} = 10^{15}$ лет) изотопов. Кроме того, у этого элемента имеются нестабильные изотопы с массовыми числами 173–189, 191, 193, 197, 199, 200 а.е.м. Наиболее долгоживущим радионуклидом является платина-193 с $T_{1/2} = 4,3$ дня.

Казалось бы, если платина встречается в природе в самородном состоянии, то получение ее не представляет большого труда. В действительности это процесс сложный и многостадийный.

Платина — элемент редкий и в природе находится в рассеянном состоянии. Самородная платина обычно представляет собой естественный сплав с другими благородными (палладий, иридий, родий, рутений, осмий) и неблагородными (железо, медь, никель, свинец) металлами. Такая платина (ее называют сырой или шлиховой) встречается в россыпях в виде тяжелых зерен размером от 0,1 до 5 мм. Содержание элементарной платины в этом природном сплаве колеблется от 65 до 90%. Самые богатые уральские россыпи содержали по несколько десятков граммов сырой платины на 1 т породы. Такие россыпи очень редки, как, кстати, и крупные самородки. Сырую платину, подобно золоту, добывают из россыпей промыванием размельченной породы на грохотах.

С присков сырая платина поступает на аффинажный завод. Классический метод выделения платины заключается в длительном нагревании сырой платины в фарфоровых котлах с «царской водкой». При этом почти вся платина и палладий, частично родий, иридий, рутений и основная

масса неблагородных металлов (железо, медь, свинец и др.) переходят в раствор.

В нерастворимом остатке содержатся кварц, осмистый иридий, хромистый железняк. Этот осадок отфильтровывают, повторно обрабатывают «царской водкой», а затем отправляют на извлечение ценных компонентов — осмия и иридия.

Платина в растворе находится в виде двух комплексов: $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (большая часть) и $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$. Добавляя в раствор HCl , разрушают комплекс $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$, чтобы вся платина превратилась в комплекс $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Затем вводят хлорид аммония (нашатырь) и осаждают платину в виде хлорплатината аммония. Но сначала, чтобы присутствующие в растворе иридий, палладий, родий не выпали в осадок вместе с платиной, их переводят в соединения, не осаждаемые хлоридом аммония. Затем раствор «доводят», прогревая его с кислотами (серной или щавелевой) или (по способу И. И. Черняева) с раствором сахара. Операция доводки — процесс трудный и тонкий. При недостатке восстановителя (кислоты, сахара) осаждаемый хлорплатинат будет загрязняться иридием, при избытке же сама платина восстановится до хорошо растворимых соединений Pt^{2+} , и выход благородного металла понизится.

Раствор хлорида аммония вводят на холоде. При этом основная часть платины в виде мелких ярко-желтых кристаллов $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ выпадает в осадок. Основная же масса спутников платины и неблагородных примесей остается в растворе. Осадок дополнительно очищают водным раствором хлорида аммония (нашатыря) и сушат; фильтрат же отправляют в другой цех, чтобы выделить из него драгоценные примеси сырой платины — палладий, родий, иридий и рутений. Сухой осадок помещают в печь. После нескольких часов прокаливании при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ получают губчатую платину в виде спекшегося порошка серо-стального цвета. Полученную губку измельчают и еще раз промывают хлороводородной (соляной) кислотой и водой. Затем ее плавят в кислородно-водородном пламени или в высокочастотной печи и получают платиновые слитки.

Когда платину добывают из сульфидных медно-никелевых руд, в которых содержание элемента Z 78 не превышает нескольких граммов на 1 т руды, источником платины и ее аналогов служат шламы цехов электролиза меди и никеля. Шламы обогащают обжигом, вторичным

электролизом и другими способами. В полученных концентратах содержание платины и ее постоянных спутников — платиноидов — достигает 60%, и их можно извлекать из концентратов тем же путем, что и из сырой платины. Методы получения платины и платиноидов из сульфидных руд разработаны группой отечественных ученых и инженеров.

Химические свойства

Простые вещества

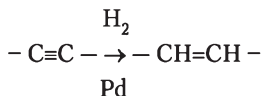
Взаимодействие с газами. Характерной особенностью палладиево-платиновых металлов является их способность поглощать водород, кислород и различные газы. Склонность к абсорбции газов значительно возрастает у металлов, находящихся в тонкодисперсном и коллоидном состояниях. Наибольшая способность к абсорбции водорода присуща палладию; 1 объем палладия при комнатной температуре может поглотить до 900 объемов H_2 и является эталоном водородного сорбента, а при температуре 700°C платина и палладий способны поглощать до 7000 объемов H_2 , что можно отнести к растворению водорода в металлах с образованием гидридов $ЭH_x$. При поглощении определенного объема водорода кристаллическая решетка палладия расширяется, так как образуются твердые растворы водорода в металле. Абсорбционная способность по отношению к водороду убывает в ряду: иридий > родий > платина > рутений > осмий. Абсорбированный водород может быть удален при нагревании металлов до 100°C в вакууме. Легче всего он удаляется из палладия, труднее — из платины и, особенно, иридия. Явление диффузии водорода в палладий используется технически для получения водорода высокой степени чистоты. Примеси, загрязняющие водород, остаются в палладии.

Платина (особенно платиновая чернь) довольно сильно поглощает кислород: 100 объемов кислорода на 1 объем платиновой черни. Палладий и другие платиновые металлы поглощают кислород значительно меньше.

Вследствие способности к абсорбции газов палладиево-платиновые металлы, главным образом палладий, платина и рутений, применяются в качестве катализаторов при реакциях гидрогенизации и окисления. Каталитическая активность их увеличивается при использовании черни. Осмий

также обладает высокой каталитической активностью, но осмиевые катализаторы легко отравляются.

Палладиевые мембраны или палладиевые «губки» использовались в течение многих лет как селективные катализаторы процессов гидрирования алкинов до алкенов с целью получения мономеров — сырья для процессов полимеризации:



Все иные металлические катализаторы гидрирования ведут процесс гидрирования до алканов, не сохраняя π-связи. Водород, находящийся в палладии, становится реакционно-способным как в гидридах $\text{Э}^+\text{H}^-$, $\text{Э}^{2+}\text{H}_2$ и т.д., поскольку он способен (в восстановительных процессах) перевести SO_2 в H_2S , FeCl_3 в FeCl_2 , SnCl_4 в SnCl_2 . Он связывает азот N_2 в окислительном процессе в NH_4NO_2 при 20°C и атмосферном давлении. На холоде и в темноте водород в присутствии палладия восстанавливает хлор, бром, йод и кислород.

Химические свойства палладиево-платиновых металлов имеют много общего. Удобнее всего проследить это, если рассматривать диады, образованные стоящими в таблице Периодической системы элементов одним под другим легким и тяжелым платиновыми металлами.

Таких диад три: 1) рутений, осмий; 2) родий, иридий; 3) палладий, платина.

Взаимодействие с кислотами. Устойчивость палладиево-платиновых металлов к растворению в кислотах является результатом термодинамической прочности кристаллической решетки металлов (низкая концентрация свободных электронов и значительная роль валентных связей). Возможно также действие защитных мономолекулярных оксидных пленок, дополнительно пассивирующих поверхность металла в процессе растворения.

В отсутствие кислорода воздуха на рутений не действует ни одна кислота, даже «царская водка» (смесь концентрированных кислот HCl и HNO_3). Однако содержащая воздух хлороводородная (соляная) кислота медленно растворяет его при обычной температуре, а при 125°C (в запаянной трубке) этот процесс протекает довольно быстро. Возможно, что роль кислорода в данном случае сводится к окислению хлороводородной кислоты с образованием хлора. Азотная кислота

с добавками сильных окислителей — перхлоратов или броматов частично растворяет компактный металлический рутений. В присутствии окислителей Ru также взаимодействует с концентрированными кислотами H_2SO_4 и HClO_4 .

Осмий нерастворим в «царской водке», но растворяется в дымящей азотной кислоте, однако количественного растворения не наблюдается. Кипящая серная кислота окисляет осмий до OsO_4 или OsO_2 . При нагревании с 10%-ной H_2SO_4 и сильным окислителем хромовым ангидридом CrO_3 в токе кислорода при 120°C осмий количественно превращается в OsO_4 .

В виде сплавов родий и иридий очень медленно растворяются в «царской водке» с образованием комплексных кислот. Компактные же родий и иридий нерастворимы даже в «царской водке» при нагревании. Будучи в мелкодисперсном состоянии, Rh медленно реагирует с концентрированными кислотами H_2SO_4 и HBr .

Палладий, в отличие от прочих палладиево-платиновых металлов, растворяется при нагревании в азотной и концентрированной серной кислотах с образованием нитрата и сульфата палладия(II):



Скорость растворения палладиевой губки в концентрированной азотной кислоте мало зависит от концентрации кислоты в пределах 1,8–5,7 г-экв/л. Однако установлен значительный температурный коэффициент реакции. Скорость реакции возрастает на 20% при повышении температуры на 1°C .

Платина медленно взаимодействует с кипящей кислотой H_2SO_4 и с горячей HNO_3 . Медленно растворяется в концентрированных растворах HBr и HI . «Царская водка» при слабом нагревании растворяет и палладий, и платину с образованием комплексных соединений — тетрахлорпалладиевой кислоты ($\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$) и гексахлорплатиновой кислоты ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$):



Все платиновые металлы растворяются в «царской водке» после сплавления с KHSO_4 или спекания с неорганическими пероксидами.

После сплавления платиновых металлов с цинком или оловом они могут быть растворены в кислотах, в которых в обычных условиях не растворяются. Так, родий после сплавления с цинком растворяется при кипячении в смеси хлороводородной и азотной кислот. Сплавление с цинком рекомендуют проводить при красном калении ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) с 10 частями цинка. Сплав металлического иридия с избытком олова может быть растворен в смеси хлороводородной (соляной) кислоты с пероксидом водорода.

Все платиновые металлы, сплавленные с медью, могут быть далее количественно переведены в раствор при помощи смеси хлороводородной и азотной кислот.

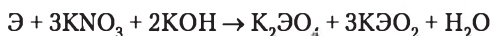
Окислительное сплавление (спекание) со щелочами или пероксидами. Палладиево-платиновые металлы при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей образуют соединения, растворимые в воде, в хлороводородной (соляной), бромоводородной кислотах и в смеси хлороводородной и азотной кислот. Для сплавления применяют следующие смеси: гидроксиды щелочных металлов (NaOH , KOH) и селитра (либо NaNO_3 , либо KNO_3), щелочь и хлорат натрия (NaClO_3) или гипохлорит натрия (NaOCl), карбонат калия (K_2CO_3) и селитра, пероксид бария (BaO_2) и нитрат бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

Обычно сплавление с NaOH , KOH в присутствии азотнокислых солей, сплавление с Na_2O_2 или спекание с BaO_2 считают удобным способом перевода в растворимые соединения таких металлов, как рутений, осмий, родий, иридий. Сплавление с Na_2O_2 производят с 3–5-кратным избытком Na_2O_2 по отношению к весу образца при постепенном повышении температуры до $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Сплав растворяют в разбавленной хлороводородной (соляной) кислоте.

Таким же способом при $\sim 600^\circ\text{C}$ сплавляют металлы со щелочами в присутствии азотнокислых солей ($\text{KOH} : \text{KNO}_3 = 0,3 : 1$). Этот метод часто используется для растворения металлического рутения. Однако было установлено, что после сплавления со щелочью при температуре свыше 350°C наблюдаются некоторые потери металла.

Таким образом, все металлы палладиево-платиновой подгруппы взаимодействуют при нагревании со щелочами в присутствии O_2 или окислителей по следующему уравнению:

нагрев



Меньшую химическую устойчивость проявляют металлы в очень мелко раздробленном состоянии и в виде «черни».

Взаимодействие с кислородом. При прокаливании в атмосфере кислорода палладиево-платиновые металлы образуют тончайшие оксидные пленки на поверхности: Ru при нагревании выше 450°C, Os при 500–600°C, Pt при 900–1000°C, Ir и Rh при ~2000°C. Максимальная скорость окисления рутения наблюдается при 800°C. До температуры 1000°C рутений всегда окисляется только до RuO₂, но если нагревать его до 1200°C и выше, он начинает превращаться в летучий RuO₄, проявляя высшую степень окисления +8. Os может гореть на воздухе окисляясь до OsO₄. Оксиды RuO₄ и OsO₄ представляют собой легкоплавкие желтые кристаллы, пары которых имеют резкий, неприятный запах и очень ядовиты. Другие палладиево-платиновые металлы при взаимодействии с кислородом дают оксиды с разной степенью окисления, подробно рассмотренные ниже.

Взаимодействие с галогенами. Хлорирование палладиево-платиновых металлов особенно в присутствии галогенидов щелочных металлов — наиболее распространенный метод перевода этих элементов в растворимые в воде и кислотах соединения.

Все эти металлы взаимодействуют с хлором при высоких температурах с образованием бинарных хлоридов. При хлорировании газообразным хлором в присутствии NaCl образуются растворимые в воде и в хлороводородной кислоте комплексные хлориды этих металлов. Метод хлорирования в присутствии NaCl нашел широкое применение для растворения платиновых металлов, главным образом, родия, иридия и рутения.

Рутений при хлорировании в присутствии NaCl образует наряду с комплексным хлоридом также летучие бинарные хлориды нескольких модификаций. Одна из них плохо растворима в кислотах.

Осмий реагирует с хлором легче, чем все палладиево-платиновые металлы. Миллиграммовые количества осмия полностью хлорируются за несколько минут в температурном интервале 575–600°C.

Взаимодействие металлического родия с хлором начинается с 250°C. При 500–550°C образуется трихлорид родия

(RhCl_3), который при 800°C возгоняется. В присутствии NaCl образуется комплексный хлорид родия, который в атмосфере хлора может быть нагрет до 950°C без изменения. Смесь Na_3RhCl_6 и NaCl (10 : 1) плавится в атмосфере хлора при 630°C .

Металлический иридий при хлорировании в смеси с 10-кратным избытком NaCl полностью переходит в комплексный хлорид иридия(IV), растворимый в воде и в 0,1 М HCl . Для количественного хлорирования 5 мг иридия требуется более 4 ч. Фиолетово-серый сублимат растворим в хлороводородной (соляной) кислоте.

Бинарный хлорид палладия при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ легко испаряется, однако в присутствии NaCl палладий образует нелетучий при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ комплексный хлорид.

Летучие хлориды платины образуются при температуре выше 650°C . Ниже этой температуры в присутствии солей щелочных металлов платина летучих хлоридов не образует:



Известны также методы хлорирования платиновых металлов (палладия и платины) путем их нагревания с хлоридом натрия или аммония. Реакцию проводят при 400°C , при этом, однако, количественного растворения металлов не наблюдается.

Для перевода платиновых металлов в растворимые соединения используются также и другие галогены, например, фтор и бром. Так, например, со фтором Ru и Os легко реагируют при нагревании, образуя соединения типа RuF_3 , RuF_4 , RuF_5 , RuF_6 . Осмий дает аналогичные соединения, кроме OsF_3 . Удобный метод растворения металлического родия с образованием растворимых в воде бромидов заключается в обработке тонкого порошка металлического родия, предварительно восстановленного в токе водорода, смесью HBr и Br_2 при нагревании на водяной бане в течение 5–6 ч. Избыток HBr и Br_2 отгоняют затем в вакууме при 50°C . Удаление реагентов при более высокой температуре приводит к разложению бромида родия на Br_2 и Rh .

Важнейшие соединения палладиево-платиновых элементов

Оксиды палладиево-платиновых металлов

При синтезах оксидов платиновых металлов во многих случаях образуются оксиды нестехиометрического состава,

которые очищать, разделять и идентифицировать затруднительно. Главным методом их синтеза служит непосредственное взаимодействие металлов с кислородом, либо их получают косвенными способами.

Оксид рутения(IV) RuO_2 образует синие тетраэдрические кристаллы с температурой плавления 955°C и плотностью $6,97 \text{ г/см}^3$. Оксид очень устойчив, мало растворим в воде и спирте. Кислоты и смеси кислот не действуют на оксид рутения(IV). Его получают нагреванием порошкообразного рутения в атмосфере кислорода или посредством прокалывания сульфида рутения(IV) в токе кислорода. Скорость окисления металлического рутения с образованием RuO_2 достигает заметной величины лишь при температуре 850°C . Для RuO_2 характерна реакция диспропорционирования с выделением металла при нагревании до 1300°C :



Оксид рутения(VIII) RuO_4 имеет золотисто-желтые (или оранжевые) ромбоэдрические кристаллы с температурами плавления и кипения 25 и 108°C соответственно и плотностью $3,29 \text{ г/см}^3$. Разлагается со взрывом до оксида рутения(IV) с выделением кислорода при нагревании ниже температуры кипения:



Хлороводородной кислотой RuO_4 восстанавливается до RuCl_3 , причем в концентрированной HCl первоначально образуются нестойкие RuO_2Cl_2 и RuCl_4 .

Преращается в **рутенаты** под действием щелочей:



Пары RuO_4 имеют сильный запах озона и токсичны. Оксид рутения(VIII) обладает окислительными свойствами.

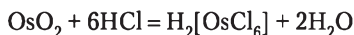
Получают RuO_4 окислением соединений рутения низших степеней окисления в водных растворах при помощи различных окислителей, например окислением рутенатов в щелочной среде хлором, окислением сульфатов рутения броматом или перманганатом и другими окислителями. Оксид рутения(VIII) образуется также при нагревании металла на воздухе или в токе кислорода при высоких температурах.

Оксид осмия(II) OsO — это серовато-черный порошок, мало растворимый в воде и кислотах. Получают нагрева-

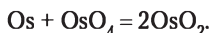
нием смеси осмия, сульфита осмия(II) и карбоната натрия в токе диоксида углерода. Существует в газовой фазе.

Оксид осмия(III) Os_2O_3 образует темно-коричневый порошок (или медно-красные чешуйки), мало растворимый в воде. Получают его восстановлением OsO_4 металлическим осмием при нагревании или нагреванием солей осмия(III) с карбонатом натрия в токе оксида углерода(IV).

Оксид осмия(IV) OsO_2 — коричнево-красные гексагональные кристаллы с плотностью $7,91 \text{ г/см}^3$. Мало растворим в воде и кислотах. Получают этот оксид нагреванием тонкодисперсного металлического осмия в парах OsO_4 , а также аккуратным обезвоживанием $\text{Os}(\text{OH})_4$ в атмосфере азота. При этом образуется черная модификация оксида OsO_2 , которая является более реакционноспособной, чем коричневая модификация этого соединения. Черный оксид осмия(IV) может взаимодействовать с галогеноводородными кислотами, например:

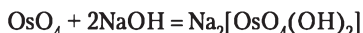


Коричневая модификация OsO_2 получается электровосстановлением щелочного раствора OsO_4 или реакцией осмия с OsO_4 :



В газовой фазе существует OsO_3 .

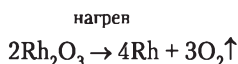
Оксид осмия(VIII) OsO_4 — это диамагнитные светло-желтые прозрачные моноклинные кристаллы с температурами плавления и кипения 41 и 131°C соответственно и плотностью $4,906 \text{ г/см}^3$. Обладает резким запахом, напоминающим запах хлора. Данный оксид растворяется в воде, диэтиловом эфире, тетрахлорметане и этаноле. Растворимость OsO_4 составляет при 0°C $4,3$; при 18°C — $6,47$; при 25°C — $7,24 \text{ г/100 г воды}$. Пары очень токсичны. При растворении образуется $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, проявляющая очень слабые кислотные свойства. При действии концентрированных растворов щелочей могут быть получены красные **перосматы** $\text{Me}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Например:



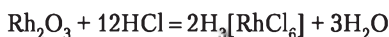
Взаимодействует с раствором аммиака с образованием соответствующих солей — **осматов** $(\text{NH}_4)_2\text{OsO}_4$. Оксид получают окислением кислородом тонкоизмельченного порошка металлического осмия при комнатной температуре на воздухе или в парах воды при температуре выше 212°C .

Для этих целей используют окисление осматов в щелочной среде хлором или окисление в кислой среде азотной кислотой хлоридов и сульфатов осмия.

Оксид родия(III) Rh_2O_3 имеет зеленые кристаллы со структурой корунда. Мало растворим в воде, кислотах и «царской водке». Восстанавливается до металлического родия водородом при нагревании. Получают его нагреванием при $600^\circ C$ порошкообразного родия, нитрата родия(III) или хлорида родия(III) на воздухе при $800^\circ C$. При температуре выше $1100^\circ C$ Rh_2O_3 распадается на металл и кислород:



Оксид родия(III), в основном, проявляет основные свойства и взаимодействуют с кислотами с образованием комплексов $Rh(III)$:



Однако у Rh_2O_3 были отмечены и некоторые *амфотерные* свойства. Так, при сплавлении с оксидами щелочных металлов образуются соли типа шпинелей $Me_2Rh_2O_4$.

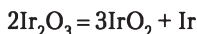
Существование низших оксидов родия **RhO** (температура разложения $1120^\circ C$) и **Rh_2O** ($1127^\circ C$) в системе $Rh - O_2$ не подтвердилось.

Оксид родия(IV) RhO_2 — твердое вещество черного цвета. Получают оксид родия(IV) сплавлением металлического родия с гидроксидом и нитратом калия. В гидратированном виде $RhO_2 \cdot nH_2O$ — это твердое вещество оливково-зеленого цвета. Оксид мало растворим в воде. Растворяется в кислотах. Превращается в Rh_2O_3 при нагревании. Получают его электролитическим окислением $Rh(OH)_3$ в избытке щелочи или окислением растворов солей родия(III) хлором в щелочной среде.

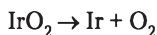
Оксид иридия(III) Ir_2O_3 — твердое неустойчивое вещество темно-синего цвета. Оксид мало растворим в воде и спирте. Растворяется в серной кислоте. Получают его при легком прокаливании сульфида иридия(III) или спекании $K_3[IrCl_6]$ с карбонатом натрия. Соединение легко окисляется на воздухе с образованием оксида иридия(IV).

Оксид иридия(IV) IrO_2 получают в виде тетрагональных кристаллов решеткой типа рутила черного цвета с плотностью $3,15 \text{ г/см}^3$. Мало растворим в воде, спирте и кислотах.

Оксид восстанавливается до металла водородом. Термически диссоциирует на элементы при нагревании. Получают его нагреванием порошкообразного иридия на воздухе или в атмосфере кислорода при 700°C, нагреванием гидратированного оксида $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также в реакции диспропорционирования оксида иридия(III):



Соединение устойчиво в пределах температур 800—1050°C. При более высокой температуре происходит его разложение:

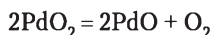
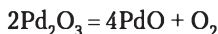


Изучение равновесия в системе $\text{Ir} - \text{O}_2$ методом «потока» в интервале температур 1034—1206°C подтвердило существование в газовой фазе летучего оксида иридия состава IrO_3 .

Оксид палладия(II) PdO образуется в виде черно-зеленого порошка, нерастворимого в кислотах (в том числе и в «царской водке»), при нагревании порошкообразного палладия в токе кислорода при 800—840°C или при сплавлении порошка палладия с KOH и KNO_3 . При более сильном нагревании выше 850°C оксид разлагается на металлический палладий и кислород.

Оксид палладия(IV) PdO_2 удается получить только мокрым путем в виде гидрата. При добавлении щелочи к раствору хлоропалладатов он образуется в виде темно-красного осадка, который при высушивании разлагается и чернеет. При 200°C он полностью превращается в PdO . Уже при обычной комнатной температуре диоксид палладия медленно разлагается, действуя как сильный окислитель. В свежесожденном состоянии он растворим на холоде в разбавленных кислотах, а также в концентрированном растворе гидроксида натрия. Растворимость с потерей воды уменьшается.

Оксиды палладия(III) и (IV) при нагревании теряют кислород и переходят в PdO :



Оксид платины(II) PtO — это фиолетовый или черноватый кристаллический порошок плотностью 14,9 г/см³. Мало растворим в воде. Растворяется в кислотах. Разлага-

ется на элементы при нагревании выше 507°C. Оксид восстанавливается до металла водородом при нагревании. Его получают обезвоживанием $\text{Pt}(\text{OH})_2$ или нагреванием губчатой платины в токе кислорода при 450°C.

Оксид платины(III) Pt_2O_3 можно получить при окислении порошка металлической платины расплавленным пероксидом натрия.

Известен также смешанный оксид платины Pt_3O_4 ($\text{PtO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3$).

Оксид платины(IV) PtO_2 образует черные кристаллы. Мало растворим в воде. Обладает *амфотерными* свойствами. Растворяется в хлороводородной (соляной) кислоте. Ступенчато дегидратируется. Получают его обезвоживанием $\text{Pt}(\text{OH})_4$, кипячением водного раствора PtCl_4 с гидроксидом натрия. Оксид образует несколько гидратов, из которых один — $(\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6)$ является комплексной кислотой (*гексагидроксоплатиновая кислота*), которой соответствуют такие соли, как *гексагидроксоплатинаты* щелочных металлов.

В процессах электролиза щелочных растворов на аноде, выполненном из платины, выделяется оксид платины(VI) PtO_3 , разлагающийся при 20°C до оксида платины(IV):



Гидроксиды палладиево-платиновых металлов

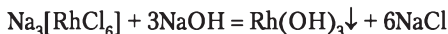
Гидроксид рутения(II) $\text{Ru}(\text{OH})_2$ — коричневый осадок, образующийся при обработке щелочью раствора хлорида рутения(II). Мало устойчив и легко окисляется, превращаясь в $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

Гидроксид рутения(III) $\text{Ru}(\text{OH})_3$ — образуется в виде черного осадка при обработке растворов солей рутения щелочами или окислением гидроксида рутения(II).

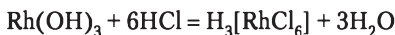
Гидроксид осмия(IV) $\text{Os}(\text{OH})_4$ ($\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — черное аморфное вещество, в воде, растворах кислот и щелочей нерастворимо, кроме концентрированных азотной и серной кислот. Получается при гидролизе соединений $\text{Os}(\text{IV})$, восстановлением солей осмия(VI) — осматов этиловым спиртом. $\text{Os}(\text{OH})_4$ в атмосфере N_2 обезвоживается до OsO_2 .

Гидроксид родия(II) $\text{Rh}(\text{OH})_2$ синтезируют, восстанавливая действием $\text{Sn}(\text{II})$ гидрата $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксид родия(III) $\text{Rh}(\text{OH})_3$ — желтый студнеобразный осадок, получаемый обработкой солей родия(III) щелочами или карбонатами щелочных металлов:



Гидроксид родия(III) проявляет основные свойства и взаимодействуют с кислотами с образованием комплексов $\text{Rh}(\text{III})$:

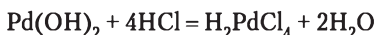


Растворяется в кислотах или избытке щелочи. При обезвоживании превращается в Rh_2O_3 .

Гидроксид иридия(III) $\text{Ir}(\text{OH})_3$ (точнее, гидратированный оксид иридия(III) $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — осадок зеленого цвета, получается осаждением из раствора хлороиридата(III) натрия $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$. Соединения иридия(III) — восстановители, поэтому $\text{Ir}(\text{OH})_3$ кислородом окисляется до $\text{Ir}(\text{OH})_4$.

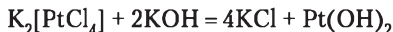
Гидроксид иридия(IV) $\text{Ir}(\text{OH})_4$ (или $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — темно-синее аморфное вещество; в воде, растворах кислот и щелочей не растворимо, кроме концентрированной серной кислоты. Обезвоживается при 350°C ; образуется при нейтрализации растворов хлороиридат(IV) в присутствии окислителей или щелочном гидролизе $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$.

Гидроксид палладия(II) $\text{Pd}(\text{OH})_2$ получается при осаждении из водных растворов. В воздушно-сухом состоянии гидроксид имеет коричневый цвет; при высушивании на водяной бане становится черным. В свежесозданном состоянии гидроксид палладия(II) проявляет *амфотерные* свойства:

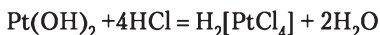


По мере обезвоживания указанный гидроксид растворяется с большим трудом. Он обладает слабо выраженными окислительными свойствами.

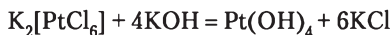
Гидроксид платины(II) $\text{Pt}(\text{OH})_2$ — черный порошок. Мало растворим в воде. Растворяется в концентрированных кислотах. Восстанавливается до металла пероксидом водорода. Получают обработкой щелочью $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$:



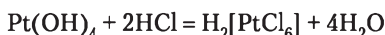
Этот гидроксид проявляют *амфотерные* свойства:



Гидроксид платины(IV) $\text{Pt}(\text{OH})_4$ можно получить осторожным приливанием щелочи к раствору хлороплатината калия:

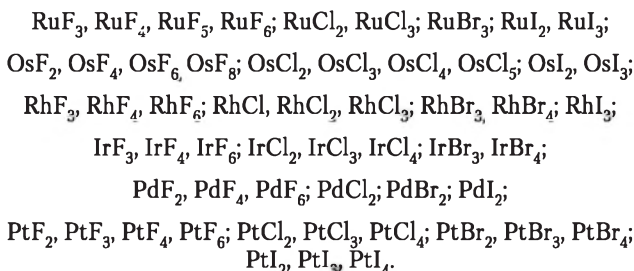


При растворении гидроксида платины(IV) в кислотах и щелочах образуются комплексы анионного типа, например:



Другие важнейшие соединения палладиево-платиновых металлов

Получены следующие **галогенопроизводные** платиновых металлов:



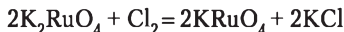
В галогенидах ЭHal_x максимальное число атомов галогенов уменьшается по стерическим (пространственным) причинам от фторидов к йодидам (ЭF_8 , ЭCl_5 , ЭBr_4 , ЭI_4). У низших галогенопроизводных проявляется ионный характер химических связей, а у высших — ковалентность связей элемента с галогеном, что объясняет их молекулярную структуру и проявляется в гидролизе. Галогенопроизводные палладиево-платиновых элементов в основном получают прямым синтезом при взаимодействии металла с соответствующим галогеном при нагревании.

Получены некоторые **цианиды** $\text{Э}(\text{CN})_x$ (где $x = 2, 3$), ряд **сульфидов**, **фосфидов** и **карбидов** общей формулы ЭС (самые твердые из карбидов элементов-металлов).

Катионное состояние палладиево-платиновых элементов (групп 8—10) нестабильно, разнообразием **соли кислородсодержащих кислот** с катионами этих металлов не отличаются. Как соли кислородсодержащих кислот были получены **нитрат рутения(III)** $\text{Ru}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

оксоацетаты рутения(II, III); **сульфит** осмия OsSO_3 ; **сульфаты родия** и **иридия** общей формулы $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и квасцы $\text{MeЭ}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где Me — щелочной металл. Описано получение **нитрата родия**(III) $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, соответствующего **фосфата** и **арсената** (RhPO_4 и RhAsO_4), а также в виде кристаллогидратов **сульфитов родия** и **иридия** $\text{Э}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Палладий и платина представлены, в основном, солями Э^{2+} . Известно получение **сульфата палладия**(II) $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **селената** PdSeO_4 , дигидрата **нитрата** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и тримерных **ацетатов** палладия и платины.

Анионное состояние лабильно. Известны соли в виде кристаллогидратов: $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где шестивалентные металлы группы 8 находятся в структуре анионов. При осторожном пропускании хлора через раствор K_2RuO_4 красного цвета последний меняет окраску на зеленую вследствие образования **перрутената** калия KRuO_4 (со степенью окисления рутения +7), выделяющегося из раствора в виде черных кристаллов:



Такая степень окисления обнаружена только у рутения. Нагревание KRuO_4 ведет к самопроизвольному процессу его диспропорционирования с образованием K_2RuO_4 и RuO_2 . Сплавлением оксидов платиновых металлов ЭO_2 с KNO_3 и KOH могут быть получены соответствующие соли $\text{K}_2\text{ЭO}_4$.

Комплексные соединения палладиево-платиновых металлов

Известны сотни простых и тысячи комплексных соединений палладиево-платиновых металлов. В растворах существуют только их комплексные ионы. Устойчивость высоких степеней окисления палладиево-платиновых металлов в комплексных соединениях уменьшается в рядах: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$ и $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Pt}$. Эти металлы, особенно в низких степенях окисления, представляют собой мягкие льюисовские кислоты. В водных растворах устойчивость галогенидных комплексов изменяется в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, а в случае многоатомных лигандов, в том числе органических, — в ряду донорных атомов $\text{O} < \text{N} < \text{SC}$. Одна из особенностей химии этих металлов — кинетическая инертность комплексов металлов в реакциях замещения лигандов в координационной сфере. Инертность комплексов в существенной

степени зависит от степени окисления металлов и природы лиганда, но в целом уменьшается в ряду $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Os} > \text{Pd}$.

Катионные комплексы образуются с нейтральными монодентатными лигандами H_2O , NH_3 (например; $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) и с органическими лигандами: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин), NH_2OH (гидроксиламин), $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (диметилсульфид), $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (этилсульфид) и др.

Анионные комплексы получают с моно- и бидентатными лигандами — анионами сильных и слабых кислот (Hal^- ; SO_4^{2-} ; FeO_4^{2-} ; CN^- ; SCN^- и др.).

Нейтральные комплексы — с моно- и полидентатными лигандами ($\text{CO}(\text{II})$; $(\text{R})_3\text{P}$ — триалкилфосфин и др.), где заряд комплексообразователя может соответствовать нулю.

Элементы палладиевой и платиновой триад образуют комплексные соединения в степенях окисления 0 (координационные числа КЧ = 4, 5 и другие с CO, кроме палладия и платины); +2, +4 (КЧ = 4, 6 наиболее характерные для платины и палладия).

Производными в нульвалентном состоянии являются **нейтральные комплексные соединения — карбонилы** металлов различного состава. Карбонилы $\text{Ru}(\text{CO})_5$ и $\text{Os}(\text{CO})_5$ летучи; более устойчивы карбонилы составов: $\text{Э}_2(\text{CO})_8$; $\text{Э}_3(\text{CO})_{12}$; $\text{Э}_4(\text{CO})_{12}$; $\text{Э}_6(\text{CO})_{16}$, где Э = Rh или Ir. Платина образует нелетучий твердый полимер $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_n$. Изучение химии карбонилов металлов групп 8—10 в целом перспективно с точки зрения выделения металлов в чистом виде при разложении карбонилов.

Действием CO под большим давлением на RuCl_3 при 185°C получают бесцветные кристаллы $[\text{Ru}(\text{CO})]\text{Cl}$, в котором рутений формально одновалентен. Получены также **карбонильные производные родия, иридия и осмия** типов $[\text{Э}(\text{CO})_2]\text{Hal}$, $[\text{Э}(\text{CO})_3]\text{Hal}$ и $[\text{Э}(\text{CO})_4]\text{Hal}$, где Hal — галогены.

Комплексные хлориды

Рутений. Важнейшими соединениями являются комплексные хлориды рутения(IV) и рутения(III). Обычно комплексные хлориды рутения получают при взаимодействии RuO_4 с хлороводородной (соляной) кислотой. В зависимости от концентрации кислоты и времени ее взаимодействия с RuO_4 происходит образование различных соединений, в которых рутений может присутство-

вать в степенях окисления +6, +4, +3 и в разных ионных формах.

Чем выше концентрация хлороводородной (соляной) кислоты, тем до более низкой степени окисления восстанавливается рутений. В растворе 0,5–3,0 М хлороводородной (соляной) кислоты рутений(VIII) восстанавливается до рутения(VI) по реакции



В присутствии хлорида щелочного металла образуются соли типа $\text{Me}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$. Из этой соли получена свободная кислота $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$.

При взаимодействии оксида рутения(VIII) с более концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой (> 3 М) образуется в основном гексахлорид рутения $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ по следующей схеме:



Однако получить комплексные хлориды типа $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$ таким способом в чистом виде трудно, так как они могут быть загрязнены комплексными хлоридами рутения(III) и гидроксосолями рутения(IV).

Комплексную соль $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ получают при пропускании хлора через раствор соли $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_6]$ или при сплавлении рутения с хлоридом калия. Это — черные кристаллы с кубической решеткой. Термическое разложение соединений типа $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$ начинается при 500°C с выделением рутения в металлическом состоянии.

В водных растворах и растворах хлороводородной (соляной) кислоты такие соединения легко гидролизуются с образованием аква-, гидроксо- и оксосоединений. Этому способствует повышение температуры раствора.

Представляют интерес комплексные хлориды рутения(III) типа $\text{Me}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, где $\text{Me} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. Пентахлорогидроксорутенат калия $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (красные кристаллы, устойчивые до 140°C, хорошо растворимые в воде) получают в чистом виде при восстановлении оксида рутения(VIII) спиртом в хлороводородной (соляной) кислоте в присутствии хлорида калия или восстановлением $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ с последующим выпариванием раствора.

При взаимодействии оксида рутения(VIII) с хлороводородной (соляной) кислотой, еще более концентрированной

ной, чем 6 М, частично образуется $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. Хлор окисляет комплексную соль $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ до $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, а водород под давлением восстанавливает до металлического рутения. При действии хлороводородной (соляной) кислоты и хлорида калия на $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ получают $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$.

Соединения такого типа известны и с некоторыми органическими катионами. Есть упоминание о солях $\text{Me}_4[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, где $\text{Me} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$.

Подобные соединения образуются при термическом разложении других комплексных хлоридов. Так, $\text{K}_2[\text{RuCl}_5]$ — коричневые кристаллы — получают нагреванием $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ до 200°C или нагреванием $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ до 600°C в токе HCl . Они хорошо растворимы в воде.

Осмий. Комплексные хлориды осмия напоминают соответствующие соединения рутения. Их получают путем восстановления оксида осмия(VIII) хлороводородной (соляной) кислотой (или, как говорят, поглощением OsO_4 хлороводородной (соляной) кислотой) в присутствии хлорида щелочного металла.

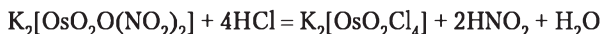
Так же, как и в случае рутения, характер продуктов реакции и степень окисления осмия определяется концентрацией хлороводородной (соляной) кислоты. Для соединений осмия в большей степени, чем для рутения, характерны хлориды осмия — оксихлориды осмия(VI).

Соединения $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ получают осторожной обработкой OsO_4 хлороводородной (соляной) кислотой в присутствии KCl или NH_4Cl соответственно. Соединения диамагнитны.

Получают соединения такого типа и при действии хлороводородной (соляной) кислоты на осматы по реакции



или при действии хлороводородной (соляной) кислоты на нитритные соли оксоосмия по схеме



Реакция протекает при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Наиболее изученными и важными для аналитической химии осмия являются комплексные хлориды осмия(IV) общей формулы $\text{Me}_2[\text{OsCl}_6]$. Они получают либо хлорированием смеси тонкоизмельченного металла с хлоридом калия, либо восстановлением OsO_4 концентрированной хло-

роводородной (соляной) кислотой с последующим выпариванием раствора над фосфорным ангидридом P_2O_5 с целью обезвоживания, а также восстановлением OsO_4 спиртом или солями железа(II) в растворе хлороводородной (соляной) кислоты. Известны комплексные соли с катионами: Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , а также свободная кислота, выделенная в виде гексагидрата $H_2[OsCl_6] \cdot 6H_2O$.

Окраска солей в твердом состоянии меняется в зависимости от природы катиона. Соли калия и аммония красные, цезия — желтые, таллия — оливково-зеленые. Кристаллическая решетка $K_2[OsCl_6]$ кубическая. В разбавленных водных растворах все упомянутые комплексные хлориды осмия мало устойчивы.

Соединения осмия(III) значительно менее изучены, чем соответствующие соли рутения(III), родия(III) и иридия(III).

В спиртовом растворе $K_4[OsCl_6]$ предполагают наличие осмия(II) в виде иона $[OsCl_6]^{4-}$ фиолетового цвета. О комплексных хлоридах осмия(I) сведений не имеется.

Хлоридные комплексы $[OsCl_6]^{3-}$ в водных растворах неустойчивы. При стоянии выделяют гидратированный оксид.

Родий. Обычно имеют дело с комплексными хлоридами родия(III) общей формулы $Me_3[RhCl_6] \cdot nH_2O$, где Me : NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ . Известны аналогичные соединения с органическими основаниями в качестве катионов.

Получают гексахлорородиаты(III) хлорированием порошкообразного металлического родия в присутствии хлорида щелочного металла, методом обменного разложения при взаимодействии гексанитритов родия $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$ с хлороводородной (соляной) кислотой или другими путями. Все соли окрашены в красный цвет и хорошо растворимы в воде.

Натриевая соль кристаллизуется в виде тетрагидрата $Na_3[RhCl_6] \cdot 4H_2O$. Вода удаляется при $120^\circ C$. При $650^\circ C$ соль разлагается. Термическое разложение соли протекает по схеме



При нагревании $K_2[Rh(H_2O)Cl_5]$ до $250^\circ C$ образуется соединение состава $K_2[RhCl_5]$, плохо растворимое в воде. Это, вероятно, димер с двумя хлор-мостиками. Синтезированы соединения со многими органическими основа-

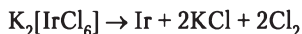
ниями необычного состава, например $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4[\text{RhCl}_7]$, $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{RhCl}_5]$ и др., но их строение требует уточнения.

Иридий. Наибольшее значение имеют комплексные хлориды иридия(IV) и иридия(III) типов $\text{Me}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{Me}_3[\text{IrCl}_6]$ и $\text{Me}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, где $\text{Me} = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ и др.

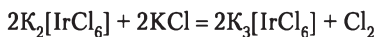
Комплексные хлориды иридия(IV) обычно получают хлорированием мелкораздробленного металла в присутствии хлоридов щелочных металлов и спеканием или сплавлением металлического иридия с окислителями с последующей обработкой спека или сплава хлороводородной (соляной) кислотой.

Растворимость $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ в воде при 20°C составляет 40 г на 100 мл воды, а солей аммония, калия, рубидия и цезия в тех же условиях — 1,5; 1,0; 0,06 и 0,01 г/100 мл соответственно. Структура кристаллов соли $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ кубическая, а комплексного аниона — октаэдрическая.

При нагревании $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ на воздухе в интервале температур $480\text{--}840^\circ\text{C}$ происходит разложение по схеме



а в присутствии хлорида калия протекает окислительно-восстановительная реакция



В разбавленных водных растворах комплексные хлориды иридия(IV) при продолжительном хранении или при нагревании легко гидролизуются с выделением нерастворимых продуктов.

Соль $\text{K}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, образующая зеленые кристаллы, выделена в твердом состоянии при действии оксалата калия $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на гексахлороиридат калия $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$. Растворимость в воде солей калия, аммония, рубидия и цезия типа $\text{Me}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ при 19°C составляет 9,2; 15,4; 1,05 и 0,83 г/100 мл соответственно. Гидратированная кислота $\text{H}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ может быть получена при действии щавелевой кислоты на $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$.

При нейтрализации растворов комплексных хлоридов иридия(III) щелочью происходит (при $\text{pH} \sim 5$) образование нерастворимых продуктов гидролиза. Окислители (хлор, азотная кислота и др.) переводит соли иридия(III) в соединения иридия(IV).

Палладий. Для палладия наиболее характерны соли комплексных кислот $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, которые полу-

чают при растворении палладия в смеси азотной и хлороводородной (соляной) кислот в присутствии избытка хлор-ионов и хлоридов щелочных металлов. Соли можно приготовить и путем хлорирования металлического палладия в присутствии хлорида натрия или сплавлением металла с окислителями с последующей обработкой хлороводородной (соляной) кислотой.

Комплексные хлориды палладия(IV) устойчивы лишь в присутствии окислителя. В кристаллическом состоянии соединение $K_2[PdCl_6]$ — кирпично-красного цвета октаэдрические кристаллы, плохо растворимые в воде. При нагревании это соединение разлагается по схеме



При действии восстановителей соединение также легко переходит в $K_2[PdCl_4]$. При кипячении водных растворов и при взаимодействии с хлороводородной (соляной) кислотой при нагревании $K_2[PdCl_6]$ разлагается с выделением хлора и образованием $K_2[PdCl_4]$. Такое же поведение характеризует и аммонийную соль $(NH_4)_2[PdCl_6]$. Соединение $Na_2[PdCl_6]$ можно получить в растворе окислением хлором соли $Na_2[PdCl_4]$.

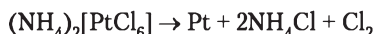
Комплексные хлориды палладия в водном растворе гидролизуются легче, чем все остальные платиновые металлы.

Платина. Платина образует два ряда комплексных хлоридов: производные платины(IV) общей формулы $Me_2[PtCl_6]$ и производные платины(II) типа $Me_2[PtCl_4]$, где Me — водород или щелочные, щелочноземельные элементы или органические основания.

Соединения платины(IV) получают главным образом растворением металла в смеси хлороводородной (соляной) и азотной кислот, при этом наряду с $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ (оранжево-красными кристаллами, расплывающимися на воздухе) образуется и нитрозосоли $(NO)_2[PtCl_6]$, которую можно перевести в платинохлористоводородную кислоту повторной обработкой раствора горячей водой и хлороводородной (соляной) кислотой.

При реакции обмена $H_2[PtCl_6]$ с солями калия, рубидия, цезия и аммония (карбонатами и галогенидами) получают характерные желтые малорастворимые хлороплатинаты. Кристаллы хлороплатинатов имеют форму октаэдров. Растворимость в воде при 20°C (в %): $K_2[PtCl_6]$ — 1,12;

$\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6] - 0,14$; $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6] - 0,08$. Растворимость светло-желтых кристаллов гексахлорплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ при 25°C составляет 0,77%. В насыщенном растворе NH_4Cl растворимость $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ незначительна и соответствует 0,003%. При прокаливании эта соль разлагается:



что используется для выделения платины при переработке руды.

Гексагидрат $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гексахлорплатината натрия хорошо растворим в воде (39,7%) и в абсолютированном спирте и плохо растворим в спирте, разбавленном водой.

При действии восстановителей на растворы хлороплатинатов образуются комплексные хлориды платины(II) — **хлороплатиниты** — красные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но нерастворимые в спирте и органических растворителях.

В водных и солянокислых растворах $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и ее солей могут протекать реакции аквазации и аквагидроксореакции, причем соли более устойчивы к гидролизу, чем кислота. Препаративным путем выделен ряд гидроксохлоридных комплексов платины(IV).

В отличие от остальных платиновых металлов все продукты гидролиза платины(IV) растворимы в воде, даже при кипячении щелочного раствора. Это свойство используется для отделения платины(IV) от других палладиево-платиновых металлов (Pd, Rh, Ru, Ir), которые в тех же условиях образуют нерастворимые продукты гидролиза. Нерастворимый диоксид $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ выделяется в твердую фазу только при нейтрализации растворов $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ уксусной или серной кислотами.

При восстановлении комплексных хлоридов платины(IV) некоторыми восстановителями, например щавелевой кислотой или ее солями, образуются комплексные хлориды платины(II). Хлороплатиниты, как и соли платины(IV), принадлежат к наиболее изученному классу соединений платиновых металлов.

Комплексные хлориды платины(II) в растворе легче подвергаются гидролизу, чем соединения платины(IV). Гидролиз соединений при комнатной температуре начинается при $\text{pH} = 5-7$, а при кипячении — при $\text{pH} = 3$ и при-

водит к образованию нерастворимых продуктов. В связи с этим для количественного отделения платины от других металлов палладиево-платиновой группы гидролитическим методом необходимо полное окисление платины до платины(IV).

Комплексные бромиды

Для комплексных бромидов некоторых палладиево-платиновых металлов в равной мере характерно образование как одноядерных комплексных ионов, так и многоядерных. В последних бром играет роль мостика. Известны мостиковые бромиды родия, иридия, палладия и платины. Эти соединения выделены из водных растворов, что указывает на их устойчивость в водной среде. Наиболее полно изучены мостиковые соединения платины и палладия. Бромиды родия изучены недостаточно, хотя известны соединения следующего состава: $[\text{Rh}_2\text{Br}_9]^{3-}$, $[\text{RhBr}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$. Есть указания на существование полибромидов для иридия типа $[\text{Ir}_3\text{Br}_4]^{5-}$.

Комплексные бромиды платиновых металлов обычно получают растворением простых бромидов в бромистоводородной кислоте. Они могут быть также получены взаимодействием соответствующих комплексных хлоридов платиновых металлов с бромистоводородной кислотой. Считают, что из соединений платины и палладия полностью удалить хлор таким образом не удастся, и рекомендуют вначале нагревать хлориды с хлорной кислотой, после чего проводить обработку бромистоводородной кислотой.

Рутений. Комплексные бромиды рутения наиболее характерны для рутения в степенях окисления +3 и +4. Известны комплексы рутения(III) типа $\text{Me}[\text{RuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Cs}^+$, Rb^+ , NH_4^+ , которые устойчивы на воздухе и растворимы в воде. Высказано предположение, что эти соединения являются производными кислоты $\text{H}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$. Получены соли $\text{Me}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_5]$ и $\text{Me}_3[\text{Ru}(\text{OH})\text{Br}_5]$, где $\text{Me} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , которые при окислении парами брома переходят в производные рутения(IV) состава $\text{Me}_2[\text{RuBr}_6]$.

Осмий. При выпаривании растворов OsO_4 в 20%-ной бромоводородной кислоте в присутствии спирта образуется кислота $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$. Известен ряд солей этой кислоты, они легко гидролизуются. Изучалось влияние концентрации бромоводородной кислоты в растворе на гидролиз $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$. Отмечено, что получение $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ из про-

дуктов гидролиза действием HBr довольно затруднительно, несмотря на обратимость этого процесса.

Комплексные бромиды осмия(III) состава $\text{Me}_3[\text{OsBr}_6]$ получают электролитическим восстановлением производных осмия(IV) в растворе 3 М бромоводородной кислоты в атмосфере CO_2 . Растворы этих солей крайне неустойчивы как вследствие окисления осмия(III) до осмия(IV), так и из-за гидролитического разложения.

Из производных высших степеней окисления осмия описаны только оксидбромиды осмия(VI) типа $\text{Me}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$.

Родий. Комплексные бромиды родия характерны для степеней окисления +3. Соль $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6]$ и кислота, соответствующая этой соли, известны только в растворе. В кристаллическом состоянии получен ряд полиядерных комплексов родия(III).

Сведения о существовании полиядерных бромидных комплексов родия(III) в водных растворах отсутствуют.

Иридий. Наиболее характерны соединения иридия(III) типа $\text{Me}_3[\text{IrBr}_6]$. В присутствии окислителя можно получить производные иридия(IV) состава $\text{Me}_2[\text{IrBr}_6]$. Известен ряд производных комплекса $\text{Me}_2[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_5]$.

Палладий. Для палладия известны два ряда солей: плоскоквадратные комплексные соли $\text{Me}_2[\text{PdBr}_4]$ и октаэдрические $\text{Me}_2[\text{PdBr}_6]$, синтез которых аналогичен синтезу соответствующих хлоридных комплексов. Соответствующие кислоты в свободном виде не выделены. Соли палладия(IV) устойчивы только в присутствии окислителя. Их можно получить и действием паров брома на насыщенные растворы солей палладия(II).

Платина. Для платины наиболее характерны производные, отвечающие степени окисления(IV). Выделена кислота $\text{H}_2[\text{PtBr}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде нонагидрата и ее соли со щелочными металлами и органическими основаниями. Описаны гидроксосоли состава $\text{Me}_2[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]$, где $\text{Me} = \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$. Комплексные соли платины(II) формулы $\text{Me}_2[\text{PtBr}_4]$ получают восстановлением соответствующего соединения платины(IV). Соответствующая кислота в свободном состоянии не выделена.

Комплексные йодиды

Сведения, имеющиеся в литературе относительно комплексных йодидов ограничены.

Рутений. Для рутения эти соединения не описаны.

Осмий. Комплексные йодиды осмия получают при взаимодействии оксикомплексов осмия с йодистоводородной кислотой. Известны соли $\text{Me}_3[\text{OsI}_6]$. Кроме того, для осмия известен ряд сложных оксо- и гидроксокомплексв. Все они исследованы недостаточно. Предполагают, что они представляют собой одно и то же соединение, содержащее ион $[\text{Os}_2\text{OI}_{10}]$.

Родий. Комплексные йодиды родия в твердом состоянии не выделены. Предполагается, что при взаимодействии гексахлородиата с йодистым калием при соотношении $c_{\text{Rh}}/c_{\text{K}} = 1/50\,000$ образуется комплекс $[\text{RhI}_6]^{3-}$.

Иридий. Комплексные соединения иридия хорошо растворяются в воде. Анион $[\text{IrI}_6]^{2-}$ очень легко восстанавливается до $[\text{IrI}_6]^{3-}$ и может существовать в растворе только в присутствии KI.

Палладий. Комплексный йодид палладия получают, растворяя свежесажженный PdI_2 в избытке KI. При этом образуется окрашенный комплекс $\text{K}_2[\text{PdI}_4]$. Комплексные йодиды палладия(IV) неустойчивы и легко восстанавливаются.

Платина. Для платины(IV) известна кислота, соответствующая комплексному йодиду $[\text{PtI}_6]^{2-}$. Она выделена в виде наонакристаллогидрата $\text{H}_2[\text{PtI}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Получены соли этой кислоты со щелочными, щелочноземельными металлами, органическими основаниями, а также с цинком, марганцем, никелем, кобальтом, железом.

Йодидный комплекс $[\text{PtI}_6]^{2-}$ наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатинатов.

Для платины(II) известны только комплексные соли; кислота, соответствующая иону $[\text{PtI}_4]^{2-}$, не выделена.

Комплексные фториды

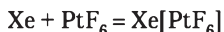
Эти соединения характерны для высших степеней окисления платиновых металлов (+3, +4, +5). Из галогенидных комплексов комплексные фториды наименее устойчивы. Во всех соединениях координационное число центрального атома равно 6.

Комплексные фториды типа $\text{Me}_n[\text{EF}_6]$ получены для рутения и осмия, иридия, родия и платины. Получают их действием на металл или на его простые или комплексные галогениды элементарным фтором или такими фторирующими реагентами, как HF , BrF_3 , BrF_5 . Известно много солей типа $\text{Me}[\text{EF}_6]$, где Me — щелочные и щелочноземельные металлы.

Комплексные фториды типа $\text{Me}_2[\text{ЭF}_6]$ характерны для всех шести палладиево-платиновых металлов.

Гексафториды палладиево-платиновых металлов по физическим и химическим свойствам подобны производным платины. С помощью ионного обмена из солей получены гексафторокислоты для осмия, иридия и платины, причем последняя выделена в твердом состоянии.

Первый ионизационный потенциал молекулярного кислорода $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+$ равен 12,08 В, т.е. почти как у ксенона (12,13 В). Поэтому возникло предположение о возможности протекания реакции у инертных элементов группы 18 с образованием комплексного соединения $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]$ и подобных. Первое соединение с инертным газом было получено канадским химиком Н. Бартлеттом в 1962 г. при проведении реакции PtF_6 с ксеноном:



Природа полученного соединения до сих пор не выяснена.

Комплексные роданиды

Получены комплексные роданиды палладиево-платиновых металлов в низших степенях окисления для Ru(II) , III , Os(III, IV) , Rh(III) , Ir(III) , Pd(II) и Pt(II, IV) . Эти металлы с более высокими степенями окисления Ru(IV, VI, VII) , Os(VI, VIII) и Ir(IV) , реагируя с роданид-ионом, сначала восстанавливаются до более низких степеней окисления, а затем уже образуют роданиды.

Натриевые и калийные соли комплексных роданидов палладиево-платиновых металлов растворимы в воде и во многих органических растворителях. Комплексные роданиды рутения, осмия, родия и палладия обычно ярко окрашены.

Комплексные нитриты

При нагревании растворов комплексных хлоридов с избытком нитритов щелочных металлов образуются в случае палладия(II) и платины(II) комплексные нитриты $[\text{Э}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$, а в случае иридия(III) и родия(III) — $[\text{Э}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. При реакции с NO_2 хлоридов рутения(IV) и платины(IV), помимо замещения ионов хлора на NO_2 , происходит восстановление металлов до более низких степеней окисления. Комплексные нитриты обладают большой, устойчивостью по отношению к гидролизу и не разлагаются даже при кипячении растворов с $\text{pH } 8-10$. Это свойство используется для отделения палладиево-платино-

вых металлов от неблагородных металлов, осаждающихся в этих условиях в виде гидроксидов.

Комплексные аммиакаты

Комплексные галогениды, нитриты и другие кислотосоединения платиновых металлов, реагируя с водным раствором аммиака, образуют весьма устойчивые комплексные аммиакаты. Количество молекул аммиака в комплексах платины(IV), родия(III), иридия(III, IV), рутения(II, III) может быть от 1 до 6, а в комплексах платины(II) и палладия(II) — от 1 до 4.

В зависимости от числа NH_3 -групп комплексные аммиакаты могут быть катионами, анионами или неэлектролитами. Последние обычно трудно растворимы. Способность аммиакатов образовывать ионы с различными знаками зарядов используют при ионообменном разделении металлов.

Связь аммиака с платиновыми металлами очень прочна. Класс комплексных аммиакатов весьма обширен.

Рутений. При реакции комплексных галогенидов Ru(III) с водными растворами аммиака образуются гексаммины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_3$. Это бесцветные соединения, устойчивые по отношению к действию многих реагентов. Тетраммины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ получены в виде *цис*- и *транс*-изомеров. Аммиакаты рутения(II) — сильные восстановители: восстанавливают Au(III) , Hg(II) , Pt(II) до металлов, а SO_2 — до серы.

Некоторые комплексы рутения позволяют химически связать даже такое химически инертное вещество, как атмосферный азот. В 1962 г. русским химиком Н. М. Синицыным было получено комплексное соединение рутения с молекулярным азотом, состав: $[(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{N}_2\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]\text{Cl}$. Позднее, в 1965 г., канадским химиком А. Алленом был синтезирован более простой комплекс рутения с молекулярным азотом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$.

Осмий. Комплексные аммиакаты осмия(III) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ образуются при реакции $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ с аммиаком под давлением при высокой температуре.

Родий. Для родия(III) известны комплексные аммиакаты, содержащие во внутренней сфере от 1 до 6 молекул аммиака. Наиболее легко получают плохо растворимые в воде трихлоротриаммин-родий $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и хлоропентамминдихлорид $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. При увеличении коли-

чества молекул аммиака во внутренней сфере комплексов окраска их изменяется от красной к желтой и к бесцветной.

Иридий. Иридий(III) образует устойчивые аммиакаты таких же типов, как и родий(III). Пентаммин состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, образующийся при продолжительном действии аммиака на растворы хлорида иридия(III), в отличие от подобной соли родия, хорошо растворим в воде.

Гексаммин иридия(III) получается при нагревании хлоропентаммина с водным раствором аммиака в запаянной ампуле. При действии окислителей аммиакаты иридия(III) переходят в соответствующие аммиачные комплексы иридия(IV).

Палладий. При взаимодействии $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с аммиаком выделяется плохо растворимая в воде розовая соль $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (соль Вокелена). При нагревании с избытком аммиака она растворяется, превращаясь в бесцветное соединение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Платина. Платина(II) образует комплексные аммиакаты, в которых число молекул аммиака может быть равным 1; 2; 3 и 4. Моно-, три- и тетрааммины легко растворимы в воде. Диаммины (*цис*- и *транс*-конфигурации) плохо растворимы. При приливании к раствору $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ избытка аммиака на холоде образуется плохо растворимая в воде ярко-желтая соль *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (соль Пейроне). Растворимость ее в воде при 25°C составляет 0,25%. К соли Пейроне часто примешивается зеленая тоже плохо растворимая соль Магнуса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$. Реже в этих условиях образуется также труднорастворимая розовая соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ (хлороплатинит Клеве). В избытке аммиака при нагревании три последние соли растворяются, превращаясь в бесцветный тетрааммин состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$. Аммиакаты платины(IV) получают окислением аммиакатов платины(II) галогенами, а также при реакциях внутрисферного замещения различных лигандов на аммиак в комплексных галогенидах платины(IV).

Цианидные комплексы

В избытке KCN простые цианиды платиновых металлов переходят в комплексные типа $[\text{Э}(\text{CN})_6]^{4-}$ у рутения, осмия, родия и иридия, и $[\text{Э}(\text{CN})_4]^{2-}$ — у палладия(II) и платины(II). Эти соединения могут быть получены также при растворении свежесажженных гидроксидов платиновых металлов в KCN или при сплавлении их хлоридов с KCN.

Вследствие прочности связи Э — NC комплексные цианиды характеризуются большой устойчивостью по отношению к гидролизу, окислению, восстановлению, а также к реакциям замещения CN^- -группы. Соли щелочных металлов легко растворимы в воде, соли тяжелых металлов обычно плохо растворимы.

Рутений. Комплексные цианиды рутения(II) общей формулы $\text{Me}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ получены для многих металлов. Наиболее хорошо изучен $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$, получаемый при реакции хлорида рутения(III) или рутената калия с KCN.

Осмий. При действии KCN на растворы OsO_4 образуется оранжевый осмилцианид состава $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$. Степень окисления осмия, равная(VI) в этом соединении, доказана йодометрическим титрованием и полярографическими исследованиями.

Комплексный цианид(II) $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$ получается подобно $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ и сходен с ним по свойствам. В отличие от соответствующего комплекса рутения(II) $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ не окисляется даже сильными окислителями.

Родий. Желтого цвета соль $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ получают, действуя на гидроксид родия или хлорородинат цианидом калия или сплавляя хлорородинат с KCN.

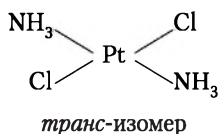
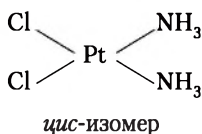
Иридий. Комплексный цианид иридия(III) $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ получается аналогично $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$. Он весьма устойчив в растворе: не гидролизуетсЯ в очень разбавленных растворах, не разрушается и не окисляется смесью хлороводородной (соляной) и азотной кислот, хлором, бромом. При кипячении $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ с серной кислотой из раствора выпадает нерастворимый $\text{Ir}(\text{CN})_3$.

Палладий. В избытке цианидов щелочных металлов $\text{Pd}(\text{CN})_2$ растворяется, образуя бесцветный $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, устойчивость которого в растворе весьма велика и превосходит устойчивость комплексных галогенидов, аммиакатов, роданидов и нитритов палладия.

Платина. Комплексные цианиды платины(II), образующиеся при взаимодействии $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с KCN, относятся к наиболее устойчивым соединениям.

Получить $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ окислением $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ не удастся даже с помощью таких сильных окислителей, как Ce(IV) , KClO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, VO_2 . Нельзя получить комплексный цианид платины(IV) и при взаимодействии соединений платины(IV) с KCN. Поэтому $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ были синтезированы замещением ионов йода на ионы CN^- в йодоплатинате.

Кинетическая устойчивость комплексов определяется по стадиям их диссоциации при разрушении. Так, например, комплексы $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ имеют квадратную, а не тетраэдрическую форму вследствие высокой ковалентности химических связей и обладают большой кинетической инертностью по типу слабого электролита, что проявляется в геометрической изомерии (*цис-транс*-изомерии), которая была обнаружена при наличии в структурах комплексов двух одинаковых заместителей. Изомеры отличаются энергия образования, термодинамические характеристики и некоторые свойства, например, растворимость в воде, в кислотах. Лиганды, находящиеся в *транс*-положениях быстрее подвергаются обмену на другой лиганд (И. И. Черняев). Лиганд более сильного поля, чем NH_3 , замещает лиганды исключительно в *транс*-положениях:



Экспериментально показано наличие исключения. Если к раствору красного цвета $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ добавить избыток аммиака, образуется оранжевого цвета энергетически менее стабильный изомер **дихлородиамминплатины(II)** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ *цис*-конфигурации. Этот нейтральный комплекс физиологически активен, не подвергается изомеризации в *транс*-изомер в организме человека.

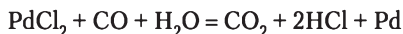
Применение

Практическое применение платиновых металлов обширно и разнообразно. Они используются в промышленности, приборостроении, зубопротезировании и ювелирном деле. Платиновые металлы, а также их сплавы, катализировать многие химические реакции, например, окисление SO_2 в SO_3 в производстве серной кислоты, окисление аммиака в производстве азотной кислоты. Они применяются в нефтеперерабатывающей промышленности для каталитического риформинга с целью получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов, а также водорода. Однако в настоящее время эти катализаторы заменяют более дешевыми веществами.

Стойкость против воздействия кислорода даже при высоких температурах, кислото- и жароупорность делают платину, родий, иридий ценными материалами для лабораторной и заводской химической аппаратуры. Тигли из родия, иридия применяют для работ со фтором и его соединениями или для работ при очень высокой температуре. Общая масса платиновых лодочек на одном из заводов, изготовляющих стеклянное волокно, составляет несколько сот килограммов. Из сплава 90% Pt + 10% Ir изготовлены международные эталоны метра и килограмма. В частях приборов, где требуется большая твердость и стойкость против износа, используют природный осмистый иридий. Очень светлый и не темнеющий со временем сплав 80% Pd + 20% Ag применяют для изготовления шкал астрономических и навигационных приборов.

По способности отражать свет родий лишь немного уступает серебру. Он не тускнеет со временем, поэтому зеркальные поверхности астрономических приборов предпочитают покрывать родием. Для измерения температуры до 1600°C служат термопары из тонких проволок, изготовленных из платины и сплава 90% Pt + 10% Rh. Более высокие температуры (до 2000°C) можно измерять термопарой из иридия и сплава 60% Rh + 40% Ir.

Один из сильнейших ядов, не имеющий запаха, — оксид углерода(II) CO — легко обнаружить, если внести в газовую смесь полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором хлорида палладия:



Вследствие выделения мелкораздробленного палладия бумага чернеет.

Сплавы платины и палладия, которые не темнеют со временем и не имеют привкуса, применяют в стоматологии. На научные и промышленные цели идет около 90% всех платиновых металлов, остальное — на ювелирное производство.

Орден «Победы» и орден Суворова 1-й степени изготавливают из платины.

Физиологическое воздействие

Все платиновые металлы не играют существенной физиологической роли как микроэлементы, поскольку обладают инертностью в химическом отношении. Однако их соеди-

нения могут оказывать отрицательное воздействие на организм человека.

Летучие и растворимые соединения **рутения** вызывают аллергию, раздражают слизистые оболочки, приводя к их изъязвлению. ПДК для содержания аэрозоля RuO_2 в воздухе рабочих помещений составляет 1 мг/м^3 . Радиоактивный изотоп этого элемента рутений-106, попадающий в атмосферу при атомных взрывах, способен долго оставаться в организме, увеличивая риск возникновения раковых опухолей. Крайней ядовитостью отличается RuO_4 .

Соединения **осмия**, особенно легколетучие, также сильно ядовиты. OsO_4 приводит к сильному раздражению глаз даже в малых концентрациях, оказывая слезоточивое действие и вызывая конъюнктивит. Это сильно раздражающее вещество для верхних дыхательных путей, вызывает бронхит, бронхиальные спазмы и затрудненное дыхание, причем симптомы могут проявляться в течение нескольких часов. Более пролонгированное воздействие проявляется в повреждении роговицы, слепоте, расстройствах пищеварительной системы и расстройствах, связанных с воспалениями легких и почек. Оксид осмия(VIII) при контакте с кожей окрашивает ее в зеленый или черный цвет и вызывает дерматит и язвы. Его ПДК в воздухе очень мала, всего $0,002 \text{ мг/м}^3$.

Воздействие соединений **родия** на человеческий организм до конца не изучено. Несмотря на это, они являются высоко токсичными и канцерогенными веществами. LD_{50} хлорида родия для крыс — $12,6 \text{ мг/кг}$. Способность растворимых солей родия усиливать аллергические проявления у людей убедительно не показана.

Металлический **иридий** нетоксичен, но некоторые соединения иридия, например, IrF_6 , очень ядовиты.

Все **палладиевые соединения** также считаются высоко токсичными и канцерогенными. Например, хлорид палладия является сильным раздражителем. При попадании в организм, всасываясь через кожу, вызывает поражения костного мозга, печени и почек.

Известно, что соединения платиновых металлов обладают антимикробной и противовирусной активностью. Недавно были выполнены разработки по использованию одного из комплексов палладия с гексаметилентетраминном (уротропином) для лечения особо опасных патогенных субвирусов. У некоторых **комплексных соединений**

платины была обнаружена противоопухолевая активность (у *цис*-дихлородиаминоплатины(II) — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; *транс*-изомер такой активностью не обладает). К препаратам последнего поколения относится циклоплатам или циклопентиламин платина(II), обладающий высокой лечебной эффективностью и низкой токсичностью. Препарат успешно прошел медико-биологические испытания. Препараты палладия аналогичного спектра действия синтезируются в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Они направлены на коррекцию иммунодефицитного состояния. Комплекс палладия с таурином (β -аминосulfокислотой) рекомендован для лечения аритмии. Многочисленные медико-биологические исследования показали, что биологической противоопухолевой активностью обладают соединения и других платиновых металлов, например, комплексы рутения с диметилсульфоксидом и имидазолом.

19.3. Сверхтяжелые элементы групп 8–10

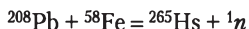
К сверхтяжелым элементам групп 8–10 относятся **хассий** $^{277}_{108}\text{Hs}$, **мейтнерий** $^{276}_{109}\text{Mt}$ и **дармштадтий** $^{281}_{110}\text{Ds}$.

По электронной конфигурации сверхтяжелых радиоактивных химических элементов хассий, мейтнерий и дармштадтий следует отнести к *d*-элементам по последнему входящему электрону. Однако эти элементы в Периодической системе элементов следуют непосредственно за дубнием, сиборгием и борием, имеющими уже полностью заполненный электронами пятый *f*-энергетический подуровень, а расположены в том же седьмом периоде. Прибывающие электроны в соответствии с последовательным увеличением зарядов ядер трех сравнительно недавно открытых химических элементов групп 8–10 занимают *6d*-подуровень и могут быть отнесены и к *f*-, и к *d*-элементам. У дармштадтия просходит перескок («провал») одного *7s*-электрона на *6d*-подуровень, увеличивая степень его заполнения, что энергетически оправдано.

Впервые сообщения об открытии элемента *Z* 108 появились в начале 1970 г. и были совершенно неожиданными для экстремально короткоживущих и трудноуловимых сверхтяжелых химических элементов. По результатам экспедиции в пустынном районе вблизи полуострова Челекен у Каспийского моря группой российских ученых под руко-

водством В. В. Чердынцева на основании фиксирования треков (следов ядер) на образцах минерала молибденита был сделан смелый вывод об обнаружении элемента Z 108 с атомной массой 267 а.е.м. в природе. Сообщения об этом «открытии» попали в журналы «Наука и жизнь» (№ 2 за 1970 г.), «Атомная энергия» (№ 11 за 1970 г.) и пр. и в апреле 1970 г. были обсуждены на заседаниях Геохимического института и Института физических проблем. Впоследствии научная достоверность заключения была оспорена как недостаточно доказанная.

Хассий (элемент Z 108, Hs) впервые был синтезирован в 1984 г. П. Армбрустером и Г. Манзенбергом на линейном ускорителе UNILAC Центра исследований тяжелых ионов (*Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH, GSI*), расположенного в окрестностях г. Дармштадт земли Гессен (Германия). Новый элемент был назван хассий (от старолатинского названия Гессена — *Hassia*). В этих экспериментах удалось получить и надежно идентифицировать только три атома короткоживущего изотопа хассия-265, период полураспада которого удалось определить лишь приблизительно; во всяком случае, он не превышал половины миллисекунды. Изотоп ^{265}Hs был получен бомбардировкой ядра атома свинца ^{208}Pb ядрами атома железа ^{58}Fe по реакции

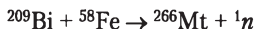


Одновременно и независимо эта же реакция исследовалась в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна, Россия). Поскольку методика, использовавшаяся в Дубне, не позволяла зарегистрировать распад самого ядра ^{265}Hs , рабочая группа IUPAC в 1993 г. пришла к заключению о том, что основная заслуга в открытии элемента Z 108 принадлежит группе из Дармштадта.

В настоящее время получено девять радиоактивных изотопов хассия с массовыми числами 263–267, 269, 270, 275 и 277 а.е.м. У самого короткоживущего изотопа хассия-264 время полураспада составляет 0,26 мс, а у самого долгоживущего хассия-277 — 16,5 мин.

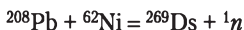
Хассий представляет собой искусственно синтезированный элемент с плотностью 41 г/см³, не встречающийся в природе. Практического применения не имеет. Электронная конфигурация внешнего электронного слоя — $5f^{14}6d^67s^2$. Атомный радиус составляет 0,126 нм. Первая энергия ионизации — 7,77 эВ. В соединениях способен проявлять степени окисления +2, +3, +4, +5, +6, +7 и +8.

Мейтнерий (элемент Z 109, Mt) — искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается. Практического применения не имеет. Впервые менее 10 атомов было получено в 1982 г. в Центре исследования тяжелых ионов (Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI, г. Дармштадт, Германия) в результате реакции

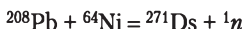


Назван в честь австрийского физика Лизы Мейтнер. Название утверждено IUPAC в 1997 г. В настоящее время синтезировано 13 радиоактивных изотопов мейтнерия с массовыми числами 265—276 и 279 а.е.м. и периодами полураспада от 1,7 мс у мейтнерия-266 до 6 мин у мейтнерия-279. Цвет полученного металла неизвестен, но, вероятно, серебристо-белый или серый. Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 298 К (25°C). Электронная конфигурация внешних электронных уровней — $5f^{14}6d^{77}s^2$. По предварительной оценке, радиус иона Mt^{3+} составляет 0,083 нм. Первая энергия ионизации 8,71 эВ. В химических соединениях предположительно может проявлять степени окисления +1, +3, +5 и +7.

Дармштадтий (элемент Z 110, Ds) — искусственно полученный радиоактивный элемент с электронной конфигурацией внешнего электронного уровня, по-видимому, $5f^{14}6d^{97}s^1$, в природе не встречается, практического значения не имеет. Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 298 К (25°C). Цвет неизвестен, но, вероятно, серебристо-белый или серый. Название получил от города Дармштадт (Германия) по устоявшейся традиции называть элементы в честь места их открытия. Открыт в 1994 г. в Центре исследования тяжелых ионов (Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI, г. Дармштадт, Германия) С. Хоффманном, В. Ниновым, Ф. П. Хессбергером и др. Новый элемент был получен в процессе слияния ядер атомов никеля и свинца:



Другой изотоп дармштадтия был получен в результате реакции слияния ядра атома свинца с ядром более тяжелого изотопа никеля:



IUPAC на своей 42-й Генеральной ассамблее в Оттаве официально ввел в Периодическую систему элементов

новый химический элемент под номером 110, получивший название дармштадтий.

В настоящее время известно восемь радиоактивных изотопов дармштадтия с массовыми числами 267, 269—271, 273, 279—281 а.е.м. Для изотопов с атомными массами 267—273 а.е.м. период полураспада не превышает нескольких миллисекунд. Но для самого тяжелого из известных изотопов (с массой 281 а.е.м.) период полураспада составляет около 11,1 с.

О химических свойствах и физиологической активности сверхтяжелых радиоактивных элементов групп 8—10 сведений пока не имеется.

Глава 20

ГРУППА 11

Группа 11 Периодической системы включает медь $_{29}\text{Cu}$, серебро $_{47}\text{Ag}$, золото $_{79}\text{Au}$, ренгений $_{111}\text{Rg}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация. Реакционная способность

Медь относится к числу металлов, известных с глубокой древности. Раннему знакомству человека с медью способствовало то, что она встречается в природе в свободном состоянии в виде самородков, которые иногда достигают значительных размеров. Медь и ее сплавы сыграли большую роль в развитии материальной культуры. Благодаря легкой восстанавливаемости оксидов и карбонатов медь была, по-видимому, первым металлом, который человек научился восстанавливать из серосодержащих и кислородных соединений, имеющих в рудах. Латинское название меди (*купрум*) может происходить, по-видимому, от названия острова Кипр, где древние греки добывали медную руду.

Серебро и **золото** известны человечеству также с древнейших времен. «Благородство» серебра и золота, как и их соседей по периоду палладия и платины, проявляется в способности пребывать в природе в самородном состоянии. Серебро и золото в самородном состоянии не приходится выплавлять из руд. Серебро было известно еще в IV тысячелетии до н.э. в Египте, Персии, Китае. В Ассирии и Вавилоне серебро считалось священным металлом и являлось символом Луны. В Средние века серебро и его соединения были очень популярны среди алхимиков. С середины XIII в. серебро становится традиционным материалом для изготовления посуды. Серебро и по настоящее время используется для чеканки монет. Латинское слово *аргентум* состоит из *ар-*, что означает происхождение из земли, и *гентум* от *геннао* — рождать. Кроме того, полагают, что это слово восходит к санскритскому *арг*, что означает пылать,

быть светлым. Английское название этого металла *Silver*, немецкое *Silber* и схожие с ними названия — голландское *Zilver*, шведское *Silfer*, датское *Solf*, полагают, произошли от ассирийского слова *sarpu*, означающего белый металл, серебро. Славянские названия *сидабрас*, *сребро* (чешск. — *стрибро*) и старославянское и древнерусское *сребро* большинство филологов связывает с германским *Silber*, восходящим к ассирийскому *sarpu*. Возможно, однако, и другое сопоставление — со словом *serp* — по-старославянски *сърп* — лунный.

Золото было первым металлом, известным человеку. Изделия из золота найдены в культурных слоях эпохи неолита (V—IV тыс. до н.э.). В древних государствах — Египте, Месопотамии, Индии, Китае добыча золота, изготовление украшений и других предметов из него существовали в III—II тысячелетиях до н.э. Золото часто упоминается в Библии, «Илиаде», «Одиссее» и других памятниках древней литературы. Алхимики называли золото царем металлов и обозначали его символом Солнца.

До сих пор нет единого мнения о происхождении слова «золото». В корнях этого названия у славянских, германских, финских и других европейских народов встречаются буквы *з, о, л, г, у* народов Востока — чаще всего встречаются буквы *а, у, р*. Очевидно, от этих последних букв и произошло принятое в науке латинское название золота — *аурум* (от *аврора* — утренняя заря). Однако сочетание букв *з, о, л* некоторые исследователи связывают с цветом металла и словом «желтый».

Элемент № 111 (рентгений) был впервые синтезирован в результате ядерной реакции между ядрами радионуклидов висмута и никеля 8 декабря 1994 г. в г. Дармштадт (Германия). Авторами первой публикации в немецком журнале «*Zeitschrift für Physik*» были С. Хофманн, В. Нинов, Ф. П. Хессбергер и др. Помимо немецких физиков в большую международную группу входили трое ученых из российского Объединенного института ядерных исследований, в г. Дубне (А. Г. Попеко, А. В. Еремин, А. Н. Андреев), болгарин (В. Нинов), два словака и представитель Финляндии. Первооткрыватели предложили назвать элемент **рентгением** в честь знаменитого немецкого физика, лауреата Нобелевской премии, открывшего γ -лучи, В. К. Рентгена (1845—1923 гг.). IUPAC официально признал открытие 111-го элемента в 2003 г., а в 2004 г. присвоил название рентгений и символ **Rg**.

Медь Cu, серебро Ag и золото Au являются предпоследними d -элементами в четвертом, пятом и шестом периодах. Электронная конфигурация атомов меди — $3d^{10}4s^1$, хотя в атомах элементов подгруппы меди в $(n - 1)d$ -состоянии должны находиться девять электронов. Энергетически устойчивее d^{10} -конфигурация и один из s -электронов атомов меди переходит на $(n - 1)d$ -подуровень. Точно такое же перераспределение электронов s -подуровня характеризует соответственно атомы серебра ($4d^{10}5s^1$) и золота ($5d^{10}6s^1$). Завершенность предыдущего d^{10} -подуровня, которым обладают эти элементы, и наличие одного неспаренного s -электрона объясняет большую устойчивость двухатомных молекул Cu_2 , Ag_2 и Au_2 по сравнению с аналогичными димерными структурами щелочных элементов первой группы K_2 , Rb_2 , Cs_2 . Образование двухатомных молекул из атомов металлов фиксируется выше температуры их кипения: для меди — выше 2540°C , для серебра — 2210°C , для золота — 2947°C . Устойчивость молекул Cu_2 , Ag_2 , Au_2 подтверждает определенная энергия диссоциации двухатомных структур на атомы (кДж/моль):

Cu_2 174	K_2 50
Ag_2 157	Rb_2 47
Au_2 210	Cs_2 43

В элементарном состоянии Cu, Ag и Au представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цветов, основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

Некоторые важнейшие характеристики элементов группы 11

Элемент	$_{29}\text{Cu}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{79}\text{Au}$
Электронная конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Радиусы атомов и ионов, нм Э^0	0,128	0,144	0,144
Э^+	0,046 (КЧ = 2) 0,060 (КЧ = 4)	0,067 (КЧ = 2) 0,100 (КЧ = 6)	0,137 (КЧ = 6)

Окончание табл. 20.1

Элемент	$_{29}\text{Cu}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{79}\text{Au}$
Э^{2+}	0,057 (КЧ = 4) 0,073 (КЧ = 6)	0,079 (КЧ = 4)	0,094 (КЧ = 6)
Э^{3+}	0,054 (КЧ = 4)	0,057 (КЧ = 4) 0,075 (КЧ = 6)	0,068 (КЧ = 4) 0,085 (КЧ = 6)
Потенциалы ионизации, эВ I_1 I_2 I_3	7,73 20,29 36,83	7,58 21,49 34,83	9,22 20,52 30,47
Электроотрицательность по Полингу	1,75	1,42	1,42
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{Э}^+/\text{Э}^0}$, В	+0,521	+0,799	+1,691
Температура плавления, °С	1085	962	1064
Температура кипения, °С	2540	2210	2947
Плотность, г/см ³	8,9	10,5	19,3
Степень окисления *	0; +1; +2; (+3); (+4)	0; +1; (+2); (+3); (+4); (+5)	0; +1; +3; (+5); (+6); (+7)

*В скобках приведены нестабильные степени окисления.

Все три металла характеризуются значительными удельными весами, довольно высокими температурами плавления и кипения и сравнительно малой твердостью. Тягучесть и ковкость меди и ее аналогов (особенно Au) исключительно велики. Из 1 г золота можно вытянуть проволоку длиной 3 км, а путемковки или прокатки Au могут быть получены листочки (золотая фольга) толщиной до 0,0001 мм. Такие листочки в 500 раз тоньше человеческого волоса. Они имеют в отраженном свете желтый, а в проходящем — зеленый цвет. По своей электро- и теплопроводности элементы группы меди (группа 11) также превосходят все остальные металлы.

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду Cu — Ag — Au быстро уменьшается. Золото

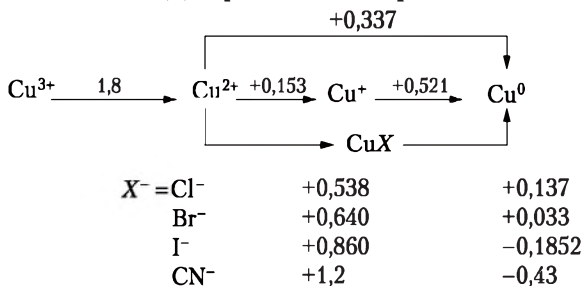
и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных карбонатных солей. С кислородом непосредственно соединяется только медь (при нагревании), с серой — не только Cu, но и Ag. С водородом, азотом и углеродом Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах.

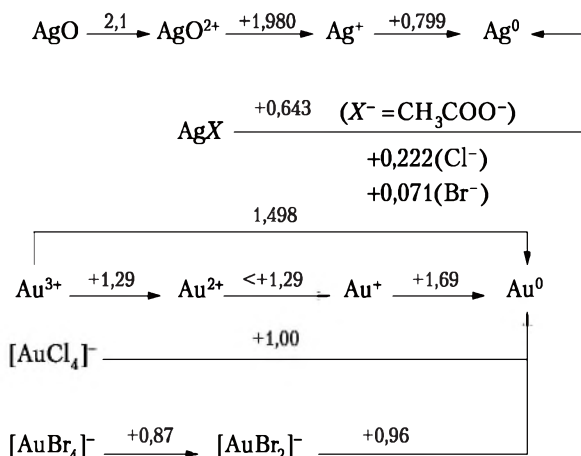
Значительно легче, чем с другими элементами, протекает взаимодействие меди и ее аналогов со свободными галогенами. Сама медь легко соединяется с ними уже при обычной температуре. В случае серебра реакция протекает медленно, а золото реагирует с сухими галогенами только при нагревании. Напротив, в водном растворе хлора («хлорной воде» $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$) золото растворяется легко. В этих условиях реакция взаимодействия медленно протекает у серебра ввиду покрытия его поверхности слоем труднорастворимого хлорида серебра.

Реакционную способность для всех элементов группы меди иллюстрируют **диаграммы Латимера** (потенциалы приведены в вольтах). Они не вытесняют водород из кислот. Все превращения и валентные преобразования элементов в группе 11 приводят непосредственно к металлам с нулевой степенью окисления, из которых серебро и золото относят к благородным металлам, что подтверждается их способностью находиться в природе в так называемом самородном состоянии.

В соединениях серебро главным образом одновалентно. Напротив, Cu и Au образуют по два довольно хорошо изученных ряда производных: Cu — одно- и двухвалентного, Au — одно- и трехвалентного элемента. Более устойчивыми и практически важными являются в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Все растворимые соединения Cu, Ag и Au ядовиты.

Диаграммы Латимера





Наиболее характерной особенностью большинства соединений рассматриваемых элементов является легкость восстановления их до металлов. В соответствии с положением в ряду напряжений легче всего восстанавливается Au, труднее — Cu. Другой весьма четко выраженной чертой является их склонность к комплексообразованию.

Нахождение в природе

Содержание **меди** в земной коре сравнительно невелико — 0,007%, что позволяет ей по распространенности в природе занимать лишь 23-е место среди всех элементов. Это в 1000 раз меньше, чем алюминия, в 600 раз меньше, чем железа. В речной воде меди содержится очень мало $1 \cdot 10^{-7}\%$. Приносимая в океан со стоками медь сравнительно быстро переходит в морской ил. Поэтому глины и сланцы несколько более обогащены медью ($5,7 \cdot 10^{-3}\%$), а морская вода резко недосыщена этим элементом ($3 \cdot 10^{-7}\%$).

Медь встречается как в соединениях, так и в самородном виде (самый тяжелый из найденных самородков весил 420 т). Медь входит более чем в 198 минералов, из которых для промышленности важны только 17, преимущественно в виде сульфидов, фосфатов, силикатов, карбонатов, сульфатов. Главными рудными минералами являются: сульфиды — халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , ковеллин CuS , борнит Cu_5FeS_4 , халькозин (медный

блеск) Cu_2S ; оксид — куприт Cu_2O и карбонаты — малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, азурит $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Большая часть медной руды добывается открытым способом. Содержание меди в руде составляет от 0,4 до 1,0 %.

Мировым лидером по производству меди считается Чили, затем идут США, Россия, Казахстан, Канада, Замбия, Заир, Польша и Перу.

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 — $2,7 \cdot 10^{-8}\%$. Встречается преимущественно в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях, в зоне сульфидных месторождений, изредка — в осадочных породах (среди песчаников, содержащих углестое вещество) и в россыпях.

Известны более 60 серебросодержащих минералов, делящихся на несколько групп: самородное серебро и сплавы его с Cu и Au; простые сульфиды серебра — акантит и аргентит Ag_2S ; теллуриды и селениды серебра — гессит Ag_2Te , науманит Ag_2Se , эвкайрит AgCuSe и др.; антимониды и арсениды серебра — дискразит Ag_3Sb и др.; галогениды и сульфаты серебра — кераргирит AgCl , бромирит AgBr , аргентоярозит $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ и др.; сложные сульфиды и тиосоли ($n\text{Ag}_2\text{S} \cdot m\text{Me}_2\text{S}_3$, где $\text{Me} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; пираргирит Ag_3SbS_3 , прустит Ag_3AsS_3 , полибазит $(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ и т.п.).

Однако несмотря на большое количество минералов серебра, в рудах они встречаются в незначительных количествах, часто рассеяны среди других минералов. Самородное серебро встречается значительно реже самородного золота, так как легче образует соединения с другими элементами. Самородное серебро представляет собой природный сплав с золотом и ртутью, реже с сурьмой, медью, железом, висмутом, мышьяком, платиной и другими элементами. Встречается в виде неправильных зерен, пластинок, листочков, проволочных и нитевидных выделений. Из минералов самородного серебра можно указать кюстелит (до 10% Au), кончсбергит (до 5% ртути), бордозит (до 30% ртути), анимикит (до 11% сурьмы), чиленит (до 5% висмута) и др. Крупные самородки чрезвычайно редки и могут достигать сотен килограммов. Так, в 1477 г. на руднике «Святой Георгий» (месторождение Шнееберг в Рудных горах в 40–45 км от г. Фрайберг в Германии) был обнаружен самородок серебра весом 20 т. Глыбу серебра размером $1 \times 1 \times 2,2$ м выво-

локли из горной выработки, устроили на ней праздничный обед, а затем раскололи и взвесили. В Дании, в музее Копенгагена, находится самородок весом 254 кг, обнаруженный в 1666 г. на норвежском руднике Конгсберг. Крупные самородки обнаруживали и на других континентах. В настоящее время в здании парламента Канады хранится одна из добытых на месторождении Кобальт в Канаде самородных пластин серебра, имеющая вес 612 кг. Другая пластина, найденная в том же месторождении и получившая за свои размеры название «серебряный тротуар», имела длину около 30 м и содержала 20 т серебра.

Все минеральные месторождения серебра делятся на собственно серебряные руды, в которых содержание этого элемента превышает 50%, и комплексные полиметаллические руды цветных и тяжелых металлов с содержанием серебра не выше 10–15%. Комплексные месторождения обеспечивают примерно 80% добычи серебра (в качестве побочного продукта переработки сульфидных руд), причем 40–50% из этого количества серебра извлекают из цинковых руд, до 15–20% — из кобальтовых и медных, а остальное — из сурьмяных и смешанных руд. Основные месторождения таких руд сосредоточены в Мексике, Канаде, Австралии, Перу, США, Боливии и Японии. На долю указанных стран приходится 70–80% добычи первичного серебра. Общие запасы серебра в развитых и развивающихся странах составляют 505 тыс. т (1986 г.), в том числе подтвержденные — 360 тыс. т.

Золота в земной коре очень мало — всего $4,3 \cdot 10^{-7}\%$ по массе, т.е. в среднем лишь 4 мг/т горных пород. Это один из самых редких элементов: его втрое меньше редкого металла палладия, в 20 раз меньше серебра, в 200 раз меньше ртути, в 300 раз меньше вольфрама, в 600 раз меньше урана, в 10 тыс. раз меньше меди. По распространенности в земной коре золото находится на 70-м месте среди всех химических элементов. Неравномерное распределение золота в различных частях земной коры затрудняет изучение его геохимических особенностей. В морях и океанах содержится около 10 млрд т золота, т.е. 1 л морской и речной воды содержит около $4 \cdot 10^{-9}$ г золота. Примерно столько же содержится золота в речных и подземных водах. Повышенное содержание золота приблизительно 10^{-6} г/л обнаруживают в водах источников и рек, протекающих в золотоносных районах.

Золото относится к самородным металлам. Кроме того, известны до 20 минералов, содержащих помимо золота некоторые другие элементы, в том числе медь, железо, теллур, селен. Пирит и другие сульфиды часто содержат примесь золота, которое извлекают при переработке медных, полиметаллических и других руд. Самородное золото чаще всего содержит до 10–15% Ag. При более высоком содержании серебра (35–45%) минерал становится серебристо-белым с зеленоватым оттенком; он носит название **электрум**. Практически ~97% всего добываемого золота получают из самородного золота и лишь остальные ~3% из его минералов, в которых золото находится в виде химических соединений (чаще всего с теллуrom, с которым образует серебристо-белые кристаллы, иногда с желтым оттенком): калаверита AuTe_2 , монтбрейита Au_2Te_3 , мутманнита $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}$ (скобки указывают, что эти элементы могут содержаться в минерале в разных пропорциях), креннерита $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}_2$, сильванита $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}_4$, монтбрейита $(\text{Au}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$, петцита Ag_3AuTe_2 , ауростибита AuSb_2 , аурантимоната AuSbO_3 , аурикуприда Cu_3Au , нагиагита $\text{Pb}_5\text{Au}(\text{Te}, \text{Sb})_4\text{S}_{5-8}$, тетрааурикуприда AuCu , фишессерита Ag_3AuSe_2 и др.

По размеру частиц самородное золото делится на тонкодисперсное (1–5 мкм), пылевидное (5–50 мкм), мелкое (0,05–2 мм) и крупное (более 2 мм). Частицы массой более 5 г относят к самородкам. Крупнейшие самородки — «Плита Холтермана» (285 кг) и «Желанный Незнакомец» (71 кг) найдены в Австралии. Находки самородков известны во многих районах Урала, Сибири, Якутии и Колымы. Самородное золото концентрируется в гидротермальных месторождениях, имеющих важное промышленное значение (кварцевые золотоносные жилы и др.). Разрушение эндогенных месторождений золота приводит к образованию золотых россыпей, имеющих промышленное значение.

Существуют два типа месторождений золота — в россыпях и в рудах. В золотоносных песках в руслах ручьев и рек легкие породы со временем вымываются, и на дне остаются зерна золота, которые легко промыть и отфильтровать. В рудных жилах или жилах золотоносного кварца золото внедряется в другой минерал, часто залегающий глубоко под землей. Золотоносные руды добывают мощными экскаваторами, бурением, взрывными работами, золото выделяют и рафинируют механическими или химическими методами.

Золото добывается в 41 стране. Его основные запасы сосредоточены в России, ЮАР и Канаде. До 1830 г. бóльшая часть мирового запаса золота являлась «наследством» древних цивилизаций, в том числе южноамериканских, а годовая добыча нового золота составляла не более 12 т. Разработка золота существенно увеличилась с открытием его месторождений в Сибири. Затем золото нашли в Северной Америке. Это стало причиной «золотой лихорадки» 1849 г. в Калифорнии и привело к появлению Американского Запада. В 1851 г. золото было найдено в Австралии (в Новом Южном Уэльсе и Виктории), и в течение семи лет население этого континента удвоилось, достигнув 1 млн. Затем «золотую лихорадку» пережили Трансвааль (1884 г.) провинция ЮАР, Клондайк на северо-западе Канады (1896 г.) и район г. Ном на Аляске (1900 г.). В 1890 г. мировое производство золота выросло до 150 т в год. Сейчас оно в 15 раз больше и составляет около 2300 т в год. Лидером по добыче золота является Южная Африка (27%).

Элемент Z 111 **рентгений** — искусственно синтезированный элемент, в природе не встречается.

Простые вещества. Получение

Медь (элемент Z 29, Cu) — золотисто-розовый пластичный металл, на воздухе быстро покрывается оксидной пленкой, которая придает ей характерный интенсивный желтовато-красный оттенок. Природная медь состоит из смеси двух стабильных изотопов ^{63}Cu (69,1%) и ^{65}Cu (30,9%). Получены радиоактивные изотопы меди с массовыми числами 58–62, 64–68 а.е.м. с периодами полураспада от 0,18 с до 58,5 ч.

Получение меди — многоступенчатый процесс. Руду дробят, а затем подвергают флотации. Во флотационных машинах измельченная руда смешивается с водой, в которую заранее введены специальные добавки — флотореагенты (от англи. *float* — плавать). С подачей воздуха образуется пенящаяся пульпа. Зерна минералов, содержащие металлы и плохо смачиваемые водой, прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность, а пустая порода оседает на дно. Умелым подбором реагентов можно при флотации частично отделить собственно медную руду от соединений других металлов. Добавка цианидов и цинкового купороса уменьшает флотируемость сульфида цинка — частого спутника меди в сульфидных рудах. Добавка извести позволяет

«утопить» часть железосодержащего пирита. Сульфиды железа присутствуют в большинстве медных руд. Первая в СССР обогатительная фабрика для флотации медной руды была построена в 1929 г. в Казахстане.

В результате флотационного обогащения получается концентрат, который поступает в медеплавильные печи. В настоящее время наиболее распространены отражательные печи. Это крупные горизонтальные агрегаты, занимающие большую площадь. Шихту загружают в печь, на откосы, идущие вдоль ее боковых стен. Газообразное, жидкое или пылевидное топливо подается не в шихту, а в пространство над ней. Тепло, образующееся при сгорании, как бы отражается от стен печи; температура в отражательной печи около — 1200°C . При плавке здесь образуется не медь, а так называемый штейн, состоящий в основном из трех элементов — меди, железа и серы, и образуется шлак. Расплавы штейна и шлака не смешиваются, более легкий шлак плавает на поверхности штейна. Кварцевый флюс вводится в состав шихты для того, чтобы уменьшить содержание железа в штейне. Окисленное железо сплавляется с кварцем и частично переходит в шлак. Кроме того, чтобы увеличить содержание в штейне меди, концентрат предварительно подвергают окислительному обжигу. Но, несмотря на все ухищрения, количество меди в штейне редко превышает 30%.

Поэтому следующая стадия производства — превращение штейна в черновую медь. Этот процесс происходит в конверторах, наподобие бессемеровских, похожих на бочонок, уложенный на бок. Поскольку количество примесей, которые надо выжечь в конверторе, очень велико, процесс идет долго; образующийся при этом шлак приходится неоднократно сливать. Подогревать конвертор не нужно: штейн в него заливается в расплавленном состоянии, а реакции окисления железа и серы сопровождаются выделением больших количеств тепла. Поэтому в конвертор подаются лишь воздух и — через горловину измельченный кварц.

Сначала выжигается железо. Как металл менее благородный, оно окисляется кислородом воздуха раньше, чем медь. Его оксиды реагируют с кварцем, образуя шлак — силикаты железа. Затем начинается окисление связанной с медью серы. Температура в конверторе все время находится примерно на одном уровне — около 1200°C . Продувку конвертора воздухом прекращают, когда в нем остается так называемая черновая медь, содержащая 98—99% основ-

ного 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 удалять. А золото, серебро и дефицитный никель слишком ценны сами по себе. Поэтому черновую медь подвергают рафинированию — огневому и электролитическому. Первая в России электролитическая медь была получена в конце 1880-х гг.

В ванну с электролитом помещается катод — тонкий лист из чистой меди. Анодом служит толстая литая плита из черновой меди. Анод растворяется в электролите, а ионы меди разряжаются на катоде. В электролите содержится серная кислота, которая переводит в раствор такие примеси, как никель, железо, цинк. Но так как их электродный потенциал значительно меньше, чем у меди, на катоде они не осаждаются, а остаются в растворе. А золото, серебро и теллур в раствор не переходят и при разрушении анода осаждаются на дно ванны в виде шлама. Все затраты на рафинирование обычно окупаются драгоценными металлами, извлеченными из черновой меди. В рафинированной меди сумма примесей не превышает 0,1%.

Серебро (элемент Z 47, Ag) — благородный металл с красивым блеском. Природное серебро состоит из двух стабильных изотопов ^{107}Ag и ^{109}Ag , процентное содержание которых соответственно равно 31,35 и 48,65%. Известно более 20 искусственных радиоактивных изотопов с массовыми числами от 102 до 115 а.е.м. и с периодами полураспада от нескольких десятков до сотен тысяч секунд. Из этой группы изотопов наибольшие периоды полураспада имеют изотопы ^{110}Ag и ^{105}Ag , соответственно равные 270 и 40 дням.

Большого промышленного значения серебряные руды не имеют. Основную массу серебра (до 80%) получают при комплексной переработке свинцово-цинковых, а также медных руд. Первая стадия переработки всех серебряносодержащих руд — флотационное и гравитационное обогащение. Дальнейшие методы выделения серебра зависят от типа руды, содержания серебра и делятся на пирометаллургические и гидрометаллургические.

Полиметаллические сульфидные руды не поддаются прямой гидрометаллургической переработке. Вначале их

подвергают окислительно-восстановительному (или хлорирующему) обжигу. При обжиге свинцовых руд Ag_2S концентрируется в оксиде Pb, а затем в металлическом свинце Pb. Для отделения серебра от свинца применяют методы Паркеса и Паттинсона.

По методу Паркеса серебросодержащий Pb плавят вместе с цинком Zn и серебро концентрируется в виде интерметаллидов. После отгонки Zn остаток купелируют (нагревают в печи в потоке воздуха) и отделяют сырое металлическое серебро от оксидов остальных металлов.

По методу Паттинсона растворы сплава серебросодержащего свинца медленно охлаждают. При этом вначале кристаллизуется чистый свинец (Pb), который отделяют от расплава; остается сплав (Pb с Ag) с содержанием серебра 2–3%, который далее перерабатывают купелированием.

При переработке медных руд после окислительно-восстановительных плавок получают сплавы Cu с Ag, из которых серебро выделяют электролизом. Из сплава отливают аноды и при их растворении медь (Cu) осаждается на катоде, а серебро концентрируется в шламе.

Собственно серебряные руды перерабатывают после обогащения методом цианирования, для чего руду обрабатывают водным раствором цианидов NaCN или KCN в присутствии O_2 , затем серебро извлекают из полученных растворов комплексных цианидов восстановлением металлами, например цинком, или разделяют с использованием анионитов.

В настоящее время интерес представляет амальгамный метод извлечения серебра, по которому руда смешивается со ртутью (Hg — единственный жидкий металл) и хлоридами. При этом образуется амальгама серебра (сплав или раствор серебра в ртути); из нее после отгонки в вакууме ртути получают сырое серебро.

Полученное рассмотренными выше методами серебро всегда содержит немного золота, а также медь. Рафинирование серебра проводят или методом аффинажа или электролитическим методом. При первом методе неочищенное серебро растворяют в кипящей серной кислоте. Серебро переходит в раствор в виде сульфата, а золото в виде порошка осаждается на дно ванны. Серебро восстанавливают из раствора медью или железом. В настоящее время более широко используется метод электролитического рафинирования в слабом растворе азотной кислоты или нитрата серебра.

Из неочищенного серебрянного анода на катоде можно получить кристаллическое серебро чистотой 99,95 %.

Все серебросодержащие отходы промышленности (отработанные фотоматериалы, контакты, источники питания и т.п.) подвергаются переработке с целью извлечения вторичного серебра. Это серебро составляет 60—70% от общего потребления серебра, расходуемого в промышленности.

Золото (элемент Z 79, Au) тяжелый блестящий металл желтого цвета. Состоит из одного устойчивого изотопа ^{197}Au . Получено 20 его радиоактивных изотопов с массовыми числами 184—196, 198—204 а.е.м. с периодами полураспада от нескольких секунд до 185 сут.

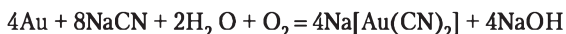
Для получения золота используются его основные химические свойства: присутствие в природе в самородном состоянии, способность реагировать лишь с немногими веществами (ртуть, цианиды).

Из россыпных месторождений золото можно извлечь отмучиванием, основанным на большой разности плотностей золота и пустой породы. В потоке воды минералы с плотностью меньше золота (а это почти все минералы земной коры) смываются и металл концентрируется в тяжелой фракции песка, состоящего из минералов повышенной плотности, — шлихе. Процесс называется отмывкой шлиха или шлихованием. В небольших объемах его можно проводить вручную при помощи промывочного лотка. Этот способ используется с древнейших времен и до сих пор для отработки маленьких россыпных месторождений старателями, но основное его применение — в поиске месторождений золота, алмазов и других ценных металлов. Промывка используется и для разработки крупных россыпных месторождений, но при этом применяются специальные технические средства: драги и промывочные устройства. Экономически рентабельна отработка россыпей с содержанием золота более 0,1 г на 1 м³ рыхлой породы (песков, суглинков и т.д.). Этот способ, применявшийся уже в глубокой древности, сопряжен с большими потерями. Он уступил место амальгамации и цианированию.

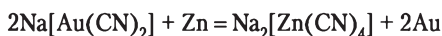
Метод амальгамации основан на способности ртути образовывать сплавы — амальгамы с различными металлами, в том числе с золотом. При этом методе увлажненная дробленая порода смешивалась со ртутью и подвергалась дополнительному измельчению в мельницах — бегунных чашах. Амальгаму золота (и сопутствующих металлов)

извлекали из получившегося шлама промывкой, после чего ртуть отгонялась из собранной амальгамы и использовалась повторно. Метод амальгамации известен с I в. до н.э. Наибольшие масштабы применения метод приобрел в американских колониях Испании, начиная с XVI в: это стало возможным благодаря наличию в Испании огромного ртутного месторождения Альмаден. В более позднее время использовался метод внешней амальгамации, когда дробленая золотоносная порода при промывке пропускалась через обогатительные шлюзы, выстланные медными листами, покрытыми тонким слоем ртути. Метод амальгамации применим только на месторождениях с высоким содержанием золота или при его обогащении. Сейчас он используется очень редко, главным образом старателями в Африке и Южной Америке.

Метод цианирования основан на реакции золота с цианидами в присутствии кислорода воздуха. Измельченная золотоносная порода обрабатывается разбавленным (0,3—0,03%) раствором цианида натрия NaCN. При этом золото по уравнению



переходит в раствор, из которого затем выделяется действием металлического цинка:



Метод цианирования первоначально применялся на крупных заводах, где порода дробилась и цианирование проводилось в специальных чанах. Однако развитие технологии привело к появлению метода «кучного» выщелачивания, который заключается в следующем: готовится водонепроницаемая площадка, на нее насыпается руда и ее заливают растворами цианидов, которые, просачиваясь через толщу породы, растворяют золото. После этого вся масса поступает в специальные колонны, в которых золото осаждается, а регенерированный раствор вновь отправляется «на кучу».

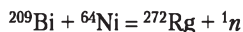
Метод цианирования ограничен минеральным составом руд. Он не применим, если руда содержит большое количество сульфидов или арсенидов, так как цианиды реагируют с этими минералами. Поэтому цианированием перерабатываются малосульфидные руды или руды из зоны окисления, в которой сульфиды и арсениды окислены атмосфер-

ным кислородом. Для извлечения золота из сульфидных руд используются сложные многоэтапные технологии.

Золото, добытое из месторождений, содержит различные примеси, поэтому его подвергают специальным процессам высокой очистки, которые производятся на аффинажных заводах. Очистка полученного тем или иным путем золота от примесей (аффинаж) производится чаще всего обработкой его горячей концентрированной H_2SO_4 или при помощи электролиза.

Для очистки (аффинажа) золота электролизом (способ Э. Вольвилла, 1896 г.) аноды, отлитые из нечистого золота, подвешивают в ванне, содержащей раствор трихлорида золота AuCl_3 , катодом служит лист чистого золота. При прохождении тока примеси выпадают в осадок (анодный ил, шлам), а на катоде отлагается золото чистотой не менее 99,99%, остальные сотые и тысячные доли процента приходятся на примеси (свинец, железо, сурьму, висмут, медь, серебро и т.д.). Аффинированное золото выпускается в слитках различной массы — 1 г, 5 г, 10 г, 50 г, 100 г, 500 г, 1000 г, 12 000 г, а также в виде лент, полос, фольги, проволоки и других полуфабрикатов.

Рентгений (элемент Z 111, Rg) — искусственно синтезированный переходный металл, аналог золота, структура его электронной оболочки передается формулой $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^1$. Новый элемент (всего несколько атомов) был получен в 1994 г. в г. Дармштадт (Германия) в результате ядерной реакции:



приведшей к образованию радиоактивного нуклида элемента с периодом полураспада 1,5 мс. Позже открытие было подтверждено в других исследовательских центрах. По другим ядерным реакциям были получены изотопы рентгения с массовыми числами 273—283 а.е.м. с периодами полураспада от 5 мс у ^{273}Rg до 10 мин у ^{283}Rg . Название официально принято IUPAC в 2004 г.

Химические свойства

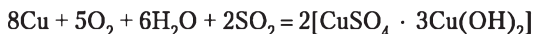
Простые вещества

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и по ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ быстро уменьшается. Золото и серебро на воздухе не изменяются, а медь постепенно

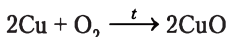
покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основных углекислых (карбонатных) солей:



В присутствии в воздухе оксида серы(II) образуется основной сульфат меди:



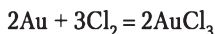
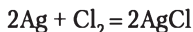
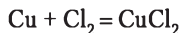
С кислородом при нагревании непосредственно соединяется только медь:



с серой — не только Cu, но и Ag.

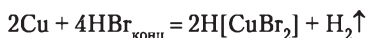
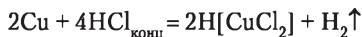
С водородом, азотом и углеродом металлы Cu, Ag и Au не реагируют даже при высоких температурах. Однако при взаимодействии атомарного водорода (водород в атомарном виде получают действием тихого электрического разряда (12 000 вольт) на водород с молекулярной структурой H_2 , который при уменьшенном давлении диссоциирует на $2\text{H}\cdot$) с металлическим серебром образуется твердый гидрид серебра AgH , устойчивый в атмосфере водорода при 500°C , но быстро разлагающийся водой на H_2 и оксид Ag_2O . В аналогичных условиях наблюдалось образование менее устойчивого гидрида золота.

Значительно легче, чем с другими элементами, происходит взаимодействие меди и ее аналогов со свободными галогенами. Медь легко соединяется с ними при обычной температуре. В случае серебра реакция протекает медленно, а золото реагирует с сухими галогенами только при нагревании. Напротив, в водном растворе хлора («хлорной воде») элементы группы 11 растворяются. При этих условиях реакция протекает, но медленно ввиду покрытия поверхности тонким слоем трудно растворимого хлорида и медленнее всего с золотом:



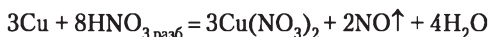
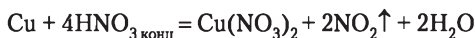
В ряду стандартных электродных потенциалов эти металлы находятся после водорода, причем медь стоит почти рядом с ним, а золото — дальше всех. Поэтому в водных растворах таких кислот, как HCl , H_2SO_4 и т.п.,

при отсутствии окислителей не растворяется даже медь. Однако с концентрированными хлороводородной (соляной) и бромоводородной кислотами медь реагирует, проявляя валентность 1 и образуя комплексные соединения, благодаря их устойчивости ($K_{уст}$ хлоридного комплекса = 10^5 , $K_{уст}$ бромидного комплекса = 10^6):



Устойчивее бромидный комплекс.

В кислородсодержащих кислотах, являющихся окислителями (HNO_3 и т.п.), медь и серебро растворяются легко без выделения водорода:



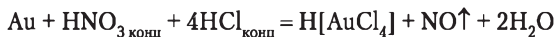
а золото растворяется лишь в том случае, если окислительные свойства кислоты выражены особенно сильно, в частности, при взаимодействии с селеновой кислотой:



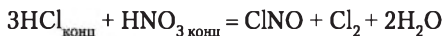
Лучшим растворителем для золота является насыщенная хлором хлороводородная (соляная) кислота, взаимодействующая по уравнению



Хорошо растворяет золото также «царская водка»:

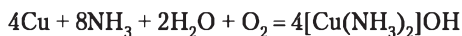


В этой реакции при взаимодействии компонентов «царской водки» сначала промежуточно образуется хлорид нитрозила и молекулярный хлор, а далее хлор выполняет роль окислителя:



По отношению к сильным щелочам элементы группы меди устойчивы. Медь в присутствии кислорода в реак-

ции с водным раствором NH_3 образует растворимый в воде аммиачный комплекс с однозарядной медью Cu(I) :



Окислительный процесс затем продолжается до образования водорастворимого комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ со степенью окисления меди +2. Константа нестойкости этого комплексного соединения $K_n = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 2 \cdot 10^{-13}$. Ввиду большой устойчивости комплексного иона темно-синего цвета металлическая медь при доступе воздуха растворяется в водном растворе NH_4OH (нашатырный спирт).

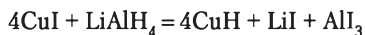
Металлы группы 11 образуют многочисленные **сплавы** между собой и с другими металлами, например: CuAu , Cu_3Au , бронзы (оловянные, свинцовые, кремнистые, алюминиевые); латуни (цинковые, оловянные, алюминиевые), медно-никелевые (мельхиор, нейзильбер, манганин и др.) и многие другие сплавы, в том числе монетные. Содержание драгоценных металлов характеризует проба, которая определяет количество серебра или золота в 1000 г сплава (золото 958 и 583 пробы, серебро 875 пробы). Для изготовления золотых и серебряных монет международным стандартом является проба 900 для золота (90% Au и 10% Cu) и проба 500 для серебра (50% Ag и 50% Cu).

Основные соединения меди, серебра и золота

В соединениях серебро преимущественно одновалентно, медь — одно- и двухвалентна, золото — одно- и трехвалентно. Более устойчивыми и практически важными являются в большинстве случаев производные двухвалентной меди и трехвалентного золота. Устойчивость их в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ растет.

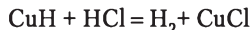
Соединения с водородом

С водородом медь непосредственно не взаимодействует. Однако известен **гидрид меди(I)** CuH — кристаллическое вещество красно-бурого цвета. Его получают действием алюмогидрида лития на CuI в растворе «абсолютного» (безводного) диэтилового эфира или простого эфира циклического строения тетрагидрофурана:

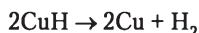


Менее чистый, содержащий воду гидрид меди CuH получают при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 в водном растворе.

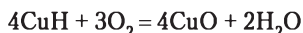
Гидрид меди устойчив по отношению к разбавленным кислотам, но с концентрированным раствором HCl в воде или с газообразным хлороводородом взаимодействует по схеме



Нагревание (в сухом состоянии выше 60°C , во влажном — выше 45°C) вызывает распад гидрида CuH на элементы:



Гидрид меди(I) легко окисляется кислородом воздуха:



Известны также *гидриды серебра(I)* AgH и *золота(I)* AuH , образующиеся в небольших количествах при нагревании соответствующих металлов в атмосфере атомарного водорода.

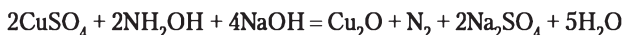
Соединения с кислородом

Элементы группы меди образуют следующие оксиды:

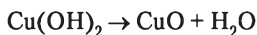
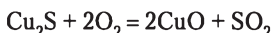
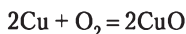


Все оксиды — твердые окрашенные вещества, практически нерастворимые в воде. Термическая устойчивость оксидов в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$ понижается от меди к золоту. Оксиды серебра и золота, а также Cu_2O_3 термически нестойки.

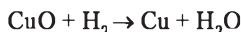
Оксид меди(I) Cu_2O можно получить обработкой солей меди(II) щелочами или карбонатами щелочных металлов в присутствии восстановителя, например глюкозы, гидразина $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ или гидроксилamina NH_2OH :



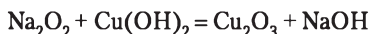
Оксид меди(II) CuO черного цвета можно получить прокаливанием на воздухе металлической меди, окислительным обжигом сульфида меди Cu_2S (минерал халькозин) либо термическим разложением основного карбоната меди(I) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (минерал малахит), нитрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



В атмосфере водорода CuO восстанавливается до металлического состояния:



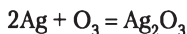
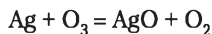
Оксид меди(III) Cu_2O_3 образуется в водном растворе при действии пероксида натрия на суспензию гидроксида меди(II):



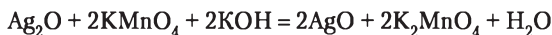
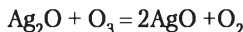
Оксид серебра(I) Ag_2O получают действием водного раствора щелочи на нитрат серебра:



Озон в присутствии влаги окисляет серебро до высших **оксидов(II)** AgO (Ag_2O_2) или **(III)** Ag_2O_3 :



AgO , являющийся соединением Ag(I)Ag(III)O_2 , может быть получен взаимодействием озона с Ag_2O , AgNO_3 или Ag_2SO_4 ; обработкой раствора AgNO_3 раствором пероксодисульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) в щелочной среде при 90°C и, наконец, обработкой щелочной суспензии Ag_2O перманганатом калия (KMnO_4):



При 100°C AgO разлагается на отдельные элементы со взрывом.

Оксид серебра(III) Ag_2O_3 образуется в смеси с оксидом серебра(II) при действии фтора (или персульфата) на соль серебра(I). Черная кристаллическая смесь $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgO}$

неустойчива, обладает окислительными свойствами и при легком нагревании превращается в AgO .

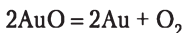
Оксид золота(I) Au_2O получают кипячением AuCl , Au_2Cl_6 с гидроксидом калия или карбонатом щелочного металла, а также разложением гидроксида золота(I):



Это вещество легко диспропорционирует на элементарное золото и оксид золота(III):



При нагревании гидроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$ превращается в **оксид золота(II)** AuO , который при температуре выше 220°C разлагается по реакции:

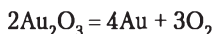


Однако существование соединения AuO до сих пор оспаривается.

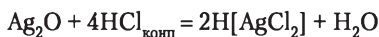
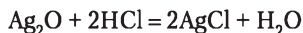
Коричневый **оксид золота(III)** Au_2O_3 получают осторожным нагреванием гидроксида золота(III) в вакууме:



Это единственный оксид золота, образование которого точно установлено. Данное соединение мало устойчиво. Разлагается до чистого металла на свету или при нагревании выше 160°C :

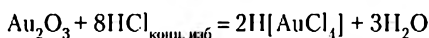
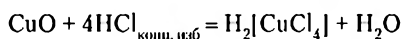
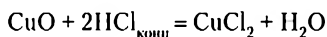
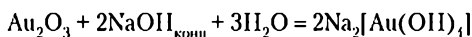
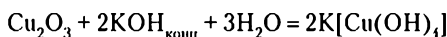
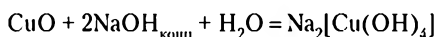
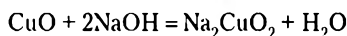


Оксид серебра(I) Ag_2O **проявляет основной характер**, реагируя с кислотами. При взаимодействии этого вещества с разбавленной хлороводородной (соляной) кислотой образуется плохо растворимый хлорид серебра AgCl , а с избытком концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты — водорастворимое комплексное соединение $\text{H}[\text{AgCl}_2]$:

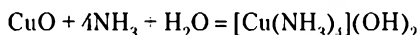
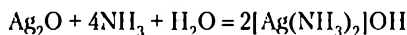


Оксиды меди и золота проявляют **амфотерные** свойства, причем у Cu_2O и CuO ярче выражен основной характер, а у Cu_2O_3 , Au_2O , Au_2O_3 — кислотный. При взаимодействии со щелочами они образуют гидроксо-, оксокупраты и гидроксоаураты, а с избытком концентрированных гало-

генопроизводных кислот — галогенокомплексы общих формул $[\text{ЭHal}_2]^-$, $[\text{ЭHal}_4]^{2-}$, $[\text{ЭHal}_4]^-$:

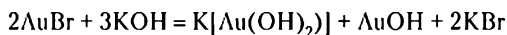
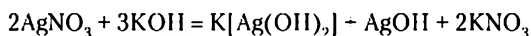


Оксиды одновалентных элементов, а также CuO легко растворяются в водном растворе аммиака с образованием устойчивых амминокомплексов типа $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^-$ и $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



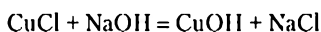
Гидроксиды и их производные

Известны **гидроксиды Cu(I, II) и Au(III)** . Гидроксиды AgOH и AuOH существуют только в очень разбавленных растворах, и при выделении из них при комнатной температуре разлагаются соответственно на Ag_2O и Au_2O с выделением воды. Гидроксид AgOH удалось получить только при -50°C при взаимодействии AgNO_3 со спиртовым раствором KOH при pH 8,5–9, а гидроксид AuOH (или точнее $\text{Au}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при слабом нагревании AuBr в водном растворе KOH :



Гидроксиды меди и золота — твердые окрашенные вещества, практически не растворимые в воде, термически нестойкие.

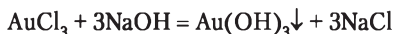
Гидроксид меди(I) CuOH может быть получен обработкой солей меди(I) щелочью при низкой температуре:



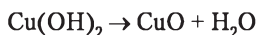
Желтый осадок CuOH при кипячении с раствором краснеет, превращаясь в красный оксид меди(I) Cu_2O :



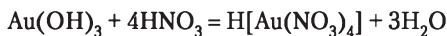
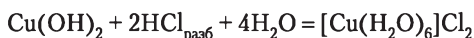
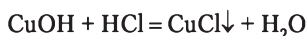
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Au}(\text{OH})_3$ получают по общему методу образования трудно растворимых гидроксидов:



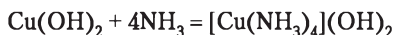
При нагревании гидроксиды меди(II) и золота(III) разлагается с выделением соответствующих оксидов(II) и (III):



Гидроксиды меди(I, II) и золота(III) *амфотерны*; AgOH и AuOH проявляют только *основные свойства*. При взаимодействии со щелочами образуются анионные комплексы: гидроксокупраты(I, II) и гидроксоаураты(III); при растворении в кислотах $\text{Cu}(\text{OH})_2$ может образовывать как катионные, так и анионные комплексы, $\text{Au}(\text{OH})_3$ — только анионные:



Гидроксиды меди растворяются в водном растворе аммиака в результате образования комплексных аммиакатов:



Среди катионных комплексов меди особенно устойчивы аммиакаты типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (бесцветный) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (темно-синий).

Комплексообразование, как правило, стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Среди анионных комплексов меди и золота особо устойчивы гидроксо-, галогено-, цианокупраты и аураты с координационными числами 2 (Cu(I)) и 4 (Cu(II), Au(III)).

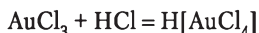
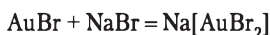
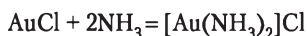
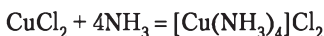
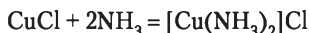
Галогениды

Все галогениды металлов подгруппы меди при обычных условиях — твердые, в большинстве своем кристаллические вещества. Соли ЭHal, кроме AgF, а также CuF₂, AuF₃ и AuI₃, плохо растворимы в воде. Соли общей формулы CuHal₂ более устойчивы, чем CuHal, за исключением CuI₂, который разлагается в момент образования в водных растворах на CuI и I₂:



Термически нестойки галогениды золота, фториды Cu(II) и Ag(II). По ряду Cl — Br — I термическая устойчивость солей уменьшается.

Большинство галогенидов склонны к комплексообразованию с галогеноводородными кислотами, галогенидами щелочных металлов и аммиаком. Ряд галогенидов Э(I) реагирует с ионами S₂O₃²⁻ и аммиаком:



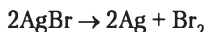
Галогениды Cu(I) и Au(I) легко окисляются кислородом воздуха и другими окислителями:



Для них характерны реакции диспропорционирования:



Галогениды Ag(I) чувствительны к действию света:

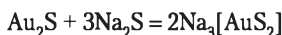


Сульфиды

Известны сульфиды Cu(I, II) , Ag(I) , Au(I, III) .

Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании, остальные сульфиды — обменными реакциями.

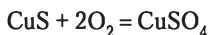
Сульфиды меди растворяются в полисульфидах щелочных металлов и аммония, а также в HNO_3 ; сульфиды серебра и золота растворяются в сульфидах щелочных металлов:



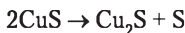
Сульфид серебра растворяется в растворах цианидов:



Влажный CuS окисляется кислородом воздуха:



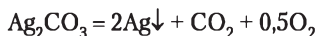
При прокаливании CuS восстанавливается в сульфид меди(I):



Важнейшие соли кислородсодержащих кислот

Соли меди и серебра кислородсодержащих кислот в основном получают действием соответствующих кислот непосредственно на металлы, их оксиды или другие их неорганические соединения. Исключение составляет сульфат меди(I) Cu_2SO_4 , который получают нагреванием сульфата меди(II) с медью, а также карбонаты, получаемые взаимодействием соответствующих нитратов с карбонатом или гидрокарбонатом натрия.

Соли серебра(I) разлагаются при нагревании выше 300°C:



В основном соли серебра кислородсодержащих кислот нерастворимы в воде за исключением **нитрата серебра** AgNO_3 , что обуславливает широкое применение этого соединения в качестве реактива для получения различных соединений серебра. Интересным фактом является то, что при добавлении к раствору AgNO_3 щелочи образуется не гидроксид серебра AgOH , который разлагается при комнатной температуре, а темно-коричневый оксид серебра Ag_2O :

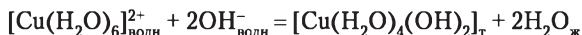


Для **сульфата меди(I)**, также не растворимого в воде, характерно диспропорционирование:

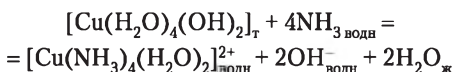


Кристаллогидраты для солей Cu(I) не характерны, так как аквакомплексы Cu(I) малостойки. Для Cu(II) , напротив, очень характерны аквакомплексы голубого цвета типа $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (безводные соли Cu(II) чаще всего бесцветны либо окрашены в темно-коричневый или черный цвет). Поэтому соли кислородсодержащих кислот меди(II) часто выделяются из водных растворов в форме кристаллогидратов. Например, **сульфат меди(II)** из водных растворов кристаллизуется в виде голубых кристаллов пентагидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ («медный купорос»). В $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ четыре молекулы H_2O находятся в четырехугольной плоскости относительно центрального атома меди, пятая молекула играет мостиковую роль вместе с анионом SO_4^{2-} : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что встречается и в структурах других кристаллогидратов с нечетным количеством молекул кристаллизационной воды. При нагревании $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ сначала отщепляется внутрисферная вода (105°C), а при более высокой температуре (260°C) — пятая молекула из внешней сферы комплексного соединения, поскольку имеет, по-видимому, определенную связь с сульфат-ионом. Оказывается, что связь $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$, где H_2O во внутренней сфере, более прочна по сравнению со связью $\text{Cu}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$.

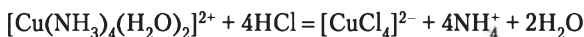
При добавлении раствора щелочи к раствору $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выпадает в осадок гидратированный гидроксид меди(II) голубого цвета:



Если в качестве основания используется водный аммиачный раствор, то получаемый гидратированный гидроксид меди(II) растворяется в избытке аммиака и образуется ярко-синий диакватетраамминовый комплекс:

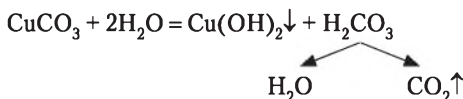


В реакции аммиачных комплексных катионов меди с $\text{HCl}_{\text{конц}}$ протекает замена лигандов среднего поля NH_3 на лиганды слабого поля Cl^- с образованием тетрахлоркупрата(II) желтого цвета. Хлороводородная кислота выводит из внутренней сферы комплексного иона NH_3 , разрушая комплексный ион и образуя устойчивый ион аммония NH_4^+ :



Нитрат меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ выделяется из водных растворов в виде гексакристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, переходящего при нагревании в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Эти соли имеют синий цвет. Безводный нитрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ окраски не имеет.

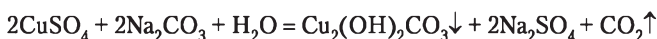
Нормальный **карбонат меди** не удалось получить из водного раствора из-за интенсивно протекающего гидролиза соли:



Его можно синтезировать при нагревании CuO или основного карбоната меди (малахита) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ в атмосфере диоксида углерода:



Основной карбонат меди получают, действуя на водные растворы солей $\text{Cu}(\text{II})$ карбонатом натрия или калия:



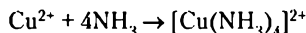
Двухвалентные соли меди в кислых средах при действии восстановителей восстанавливаются в соли одновалентной меди:



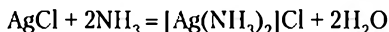
К малорастворимым солям меди относятся кристаллогидраты ортофосфата $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, оксалата $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и некоторые другие. Соли серебра представлены ортофосфатом $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$, хорошо растворимым в воде.

Нитраты и сульфаты Au(III) существуют только в концентрированных растворах HNO_3 конц. и H_2SO_4 конц. При разбавлении водой соли гидролизуются до $\text{Au}(\text{OH})_3$ ↓. При медленном упаривании $\text{Au}(\text{OH})_3$ в растворе с концентрированной HNO_3 образуется трикристаллогидрат $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В реакциях с калийными солями получены растворимые комплексные соли нитро- и сульфатауратов $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$.

Аммиакаты — продукты взаимодействия солей с аммиаком, являющиеся комплексными соединениями. Их получают либо взаимодействием солей с NH_3 в водном растворе, либо действием газообразного или жидкого NH_3 на твердые соли. Например, аммиачный комплекс меди(II) с $\text{KCl} = 4$ образуется в результате реакции



Для серебра, как и для меди, наиболее характерным является катион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ с $\text{KCl} = 2$, образующийся при воздействии аммиака на соли серебра:



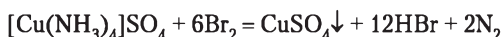
Химическая связь молекул аммиака с комплексообразователем устанавливается через атом азота, который служит донором неподеленной пары электронов.

Образование аммиокомплексов в водных растворах происходит путем последовательного замещения молекул воды во внутренней сфере аквакомплексов на молекулы аммиака:



Аммиакаты разрушаются при любых воздействиях, которые удаляют (при нагревании) или разрушают (дей-

ствием окислителя) молекулу аммиака, переводят аммиак в кислотной среде в катион аммония (катион аммония не содержит неподеленных пар электронов и поэтому не может выполнять функции лиганда), либо связывают центральный атом комплекса, например, в виде малорастворимого осадка:



В сухом состоянии галогениды Cu^+ , Ag^+ , Au^+ легко соединяют газообразный NH_3 с образованием комплексных соединений, из которых наиболее «богатые» аммиаком, имеющие состав $[\text{Э}(\text{NH}_3)_3]\text{Hal}$. Аммиакаты с еще большим содержанием NH_3 могут быть получены при использовании жидкого аммиака. Например, AuCl в этих условиях образует комплекс состава $\text{AuCl} \cdot 12\text{NH}_3$ с $\text{KЧ} = 12$.

Водный аммиак растворяет большинство галоидных солей Cu^+ и Ag^+ с образованием бесцветных комплексных соединений, содержащих преимущественно катионы $[\text{Э}(\text{NH}_3)_2]^+$. Интересно, что по ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ растворимость галогенидов в водном растворе аммиака очень быстро возрастает (100 г насыщенного при 0°C раствора содержат 0,28 г AgCl , 2,35 г AgBr или 84,1 г AgI). Для AuCl известен бесцветный аммиакат состава $\text{AuCl} \cdot \text{NH}_3$, образующийся при взаимодействии AuCl с NH_4OH (и последующем упаривании раствора). Он нерастворим в воде, но растворяется в избытке NH_4OH (вероятно, вследствие образования $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$). При нагревании выше 150°C этот аммиакат разлагается. Йодистое золото образует с жидким аммиаком комплекс состава $[\text{Au}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$ с $\text{KЧ} = 6$.

Подобно солям Ag^+ легко растворяется в аммиаке и Ag_2O . В результате растворения образуется комплексное основание $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, диссоциирующее приблизительно в той же степени, как NaOH . Константа нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $6 \cdot 10^{-8}$. Аналогичный комплекс одновалентной меди сам по себе еще устойчивее ($K_{\text{н}} = 1 \cdot 10^{-11}$), но легко окисляется кислородом воздуха. Следует отметить, что раствор аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ нельзя хранить (так как при стоянии из него выделяется весьма взрывчатый осадок).

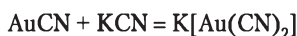
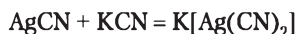
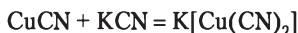
При помощи восстановления аммиачных растворов солей серебра могут быть получены плотно пристающие к стеклу тонкие пленки атомарного металлического Ag . На этом основано производство зеркал. Осажден-

ная на стекле блестящая серебряная пленка для защиты от внешних воздействий покрывается сверху лаком. Обычно для серебрения стекла применяются два свежеприготовленных раствора. Раствор (А) готовится следующим образом. К раствору 6 г AgNO_3 в 100 мл воды добавляют водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка, затем приливают 70 мл 3%-ного раствора NaOH и снова водный аммиак до полного «прояснения» раствора (без избытка). Последний разбавляют водой до 500 мл. Раствор (Б) готовится следующим образом. Раствор 1,3 г глюкозы в 25 мл воды (к которой добавлена одна капля концентрированной кислоты HNO_3) кипятят 2 мин, охлаждают и разбавляют равным объемом спирта (этанола). Перед самым употреблением растворы А и Б смешивают в соотношении 10 : 1. Плотная пленка серебра осаждается на стекле примерно через 30 мин (предварительно тщательно очищенном обработкой горячей смесью $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (азотная кислота плюс дихромат калия), затем дистиллированной водой и, наконец, этанолом). При необходимости получения более толстого слоя Ag обработку повторяют со свежими порциями растворов еще один или два раза. Образовавшийся осадок серебра промывают водой и спиртом.

Раствором AgNO_3 в водном аммиаке иногда пользуются для нанесения несмываемых при стирке меток на белье. Проявление и закрепление метки достигается путем немедленного проглаживания помеченного места горячим утюгом. Для снятия такой метки ее обрабатывают крепким раствором KI и промывают водой.

Свойство металлической меди легко образовывать комплексы используется практически для чистки медных изделий с помощью аммиачного раствора хлорида аммония. Водорастворимые комплексные соединения меди легко смываются водой.

Цианиды CuCN , AgCN и AuCN не растворяются в воде и разбавленных кислотах. Для их растворения используют NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, цианиды щелочных металлов, образующие с катионами Э^+ комплексные ионы:



Константы нестойкости комплексных ионов уменьшаются в ряду $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ($K_n = 10^{-16}$), $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ($K_n = 10^{-21}$), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ($K_n = 10^{-39}$), и стабильность ионов возрастает.

Медь как металл может непосредственно реагировать с цианидом щелочного металла:



При 20°C цианид меди(II) $\text{Cu}(\text{CN})_2$ неустойчив и разлагается по уравнению с выделением дициана:

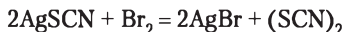


Параллельно при распаде $\text{Cu}(\text{CN})_2$ образуется комплекс состава $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При действии KCN на раствор AuCl_3 он обесцвечивается с образованием комплексного тетрацианида $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$ в виде полутормного кристаллогидрата. Удаление кристаллизационной воды при нагревании сопровождается отщеплением дициана $(\text{CN})_2$ и образованием другой соли $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, где Au находится в степени окисления +1. Свободная исторически так называемая золотосинеродистая кислота $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, может получаться действием HCN на раствор AuCl_3 . В этом случае анион очень слабой циановодородной (синильной) кислоты CN^- вытесняет анион сильной хлороводородной кислоты Cl^- . Смещение равновесия в сторону образования комплексной тетрациановой структуры объясняется очень малым значением константы нестойкости комплексного иона $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

Роданиды. Соли роданововодородной кислоты HSCN — роданиды (тиоцианаты) легко получают из цианидов путем присоединения серы. По химическим свойствам они сильно напоминают хлориды. Как и последние, роданиды образуют с элементами подгруппы меди белые не растворимые в воде и в разбавленных кислотах вещества ЭSCN , которые при избытке ионов SCN^- образуют комплексные структуры $\text{Me}[\text{Э}(\text{SCN})_2]$; $\text{Me}[\text{Э}(\text{SCN})_3]$; $\text{Me}[\text{Э}(\text{SCN})_4]$, где Me — щелочной металл.

Тиоцианат золота(I) AuSCN при нагреве до 140°C разлагается до металлического золота и родана $(\text{SCN})_2$. Родан может быть также получен действием на AgSCN брома (в сероуглеродном растворе) по реакции



Роданид меди(II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ является неустойчивым соединением и при температуре 20°C диспропорционирует с образованием роданида меди(I) и родана:



Соединения с высшими степенями окисления меди, серебра и золота

В соединениях медь может иметь две степени окисления: менее стабильную степень Cu^+ и намного более стабильную Cu^{2+} , которая образует комплексные соли синего и сине-зеленого цвета. В необычных условиях можно получить соединения со степенью окисления +3 и даже +5. Последняя встречается в солях купраборанового аниона $\text{Cu}(\text{B}_{11}\text{H}_{11})_2^{3-}$, полученных в 1994 г.

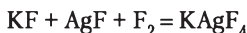
Медь(III). Доказано, что медь(III) с конфигурацией $3d^8$ может существовать в кристаллических соединениях и в комплексах, образуя анионы — **купраты**. Купраты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов можно получить, например, нагреванием смеси оксидов в атмосфере кислорода. **KCuO_2** — это диамагнитное соединение голубовато-стального цвета.

При действии фтора на смесь KCl и CuCl_2 образуются светло-зеленые кристаллы парамагнитного соединения K_3CuF_6 .

При действии спиртового раствора щелочи и пероксида водорода на охлажденный до -50°C спиртовой раствор хлорида меди(II) выпадает коричнево-черный осадок пероксида меди **CuO_2** . Это соединение в гидратированной форме можно получить при действии пероксида водорода на раствор соли сульфата меди, содержащего в небольших количествах Na_2CO_3 . Суспензия $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в растворе KOH взаимодействует с хлором, образуя осадок **Cu_2O_3** красного цвета, частично переходящий в раствор.

При действии фтора на фторид серебра(I) AgF получен **фторид серебра(II) AgF_2** .

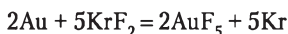
При нагревании смеси фторида серебра AgF и фторидов щелочных металлов в атмосфере газообразного фтора получены соединения **Ag(III)** :



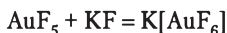
Все соединения серебра(III) неустойчивы и разлагаются при наличии следов влаги. Высокой стабильностью обла-

дает только комплекс Ag^{3+} с этилендибигуанидином, который образуется в виде красной соли при действии водного пероксодисульфата калия в присутствии сульфата этилендибигуанидина на Ag_2SO_4 .

Соединения золота в высших степенях окисления легко разлагаются во влажном воздухе, либо при нагревании, либо диспропорционируют. **Фторид золота(V)**, красно-коричневые кристаллы, образуется при окислении золота фторидом криптона:



Это соединение является очень сильным окислителем. Органические вещества, будучи с ним в контакте, воспламеняются. На воздухе пентафторид золота легко гидролизуется. С основными фторидами образует гексафтораураты(V):



Гептафторид золота AuF_7 устойчив только в вакууме. При 20°C он разлагается на AuF_5 и F_2 . В продуктах гидролиза AuF_5 и AuF_7 обнаружены Au_2O_3 и Au^0 . Гептафторид золота AuF_7 синтезирован из гексафторида AuF_6 по реакции



Образование степеней окисления золота +5, +6, +7 доказаны и подтверждены элементным анализом и определением молярных масс фторидов.

Так как до настоящего времени было получено всего лишь несколько атомов химического элемента $Z\ 111$ **рентгения**, его химические свойства остаются неизученными.

Применение

Медь, ее соединения и сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время особо ценятся не механические ее свойства, а тепловые и электрические характеристики. В этом медь уступает только серебру. У алюминия электросопротивление почти вдвое больше, а у железа — больше почти в шесть раз. Из меди делают токопроводящую проволоку и детали аппаратуры, используют в химическом машиностроении при изготовлении вакуум-аппаратов, перегонных котлов, холодильников, змеевиков. Из меди и ее сплавов делают инструменты и орудия труда. Стальной инструмент

при работе искрит. Поэтому только из меди делают инструменты для производств со взрывоопасными и легко воспламеняющимися веществами.

Более чем из 30% меди получают сплавы. Сплавы меди с другими металлами используют в машиностроении, в автомобильной и тракторной промышленности, для изготовления химической аппаратуры. Гильзы патронов и артиллерийских снарядов сделаны из латуни — сплава меди с цинком. В качестве легирующих добавок в состав латуни могут входить алюминий, железо, марганец, свинец и другие элементы. Латунь хорошо обрабатывается давлением, обладает высокой вязкостью и хорошей сопротивляемостью ударным нагрузкам от пороховых газов. В гильзовой латуни 68% меди. Высокая коррозионная стойкость меди против соленой воды используется в «морских» латунях. Знаменитый коррозионно-стойкий сплав томпак содержит от 88 до 97% меди (остальное олово).

Современные бронзы отличаются по составу и свойствам. Всего 5–11% алюминия превращают медь в материал для изготовления пружин, а сплав меди состава: 10% Al, 4% Ni, 4% Fe применяют для изготовления ответственных деталей авиационных двигателей и турбин. Свинцовые бронзы (27–33% Pb) являются материалом для изготовления подшипников, работающих на больших скоростях. Бериллиевые бронзы (до 2,3% Be) известны как одни из самых прочных среди всех цветных сплавов.

В сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и для борьбы с различными вредителями растений обычно используют медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ в основном применяется в качестве поделочного камня и как сырье для производства меди.

В технике припои занимают особое место, так как паяный шов должен быть не только прочен и плотен, но и коррозионно устойчив. Припои ПСр–10, ПСр–12, ПСр–25 содержат в составах 10, 12 и 25% серебра, 1% цинка, а остальное — медь. В них нуждаются котлы высокого давления, трансформаторы, электрические шины, патрубки, штуцеры, коллекторы и другая аппаратура из меди и ее сплавов.

Высокая вязкость и пластичность металла позволяют применять медь для изготовления разнообразных изделий с очень сложным узором. Проволока из красной меди в отожженном состоянии становится настолько мягкой и пластичной, что из нее легко можно вить всевозможные

шнуры и выгибать самые сложные элементы орнамента. Кроме того, проволока из меди легко спаивается с серебряным припоем, хорошо серебрится и золотится. Эти свойства меди делают ее незаменимым материалом при производстве филигранных изделий.

Коэффициент линейного и объемного расширения меди при нагревании приблизительно такой же, как у горячих эмалей, в связи с чем при остывании эмаль хорошо держится на медном изделии, не трескается, не отскакивает. Благодаря этому мастера для производства эмалевых изделий предпочитают медь всем другим металлам.

Древнее техническое использование **серебра** — производство зеркал. Французский химик А. Птижан и немецкий химик Ю. Либих разработали рецепты серебряных растворов, которые с некоторыми изменениями сохранились до нашего времени. Зеркалами снабжены маяки, автомобильные и прочие фары, оптические приборы и т.д. Родиевые зеркала по отражательной способности уступают серебряным.

Серебро — лучший электропроводник. Из серебра делают электроды для мощных цинк-серебряных аккумуляторов. Высокую теплопроводность и химическую инертность серебра используют в электротехнике: из серебра и его сплавов делают электрические контакты, серебром покрывают провода в ответственных приборах. Из серебряно-палладиевого сплава (75% Ag) делают зубные протезы.

Огромные количества серебра раньше шли на изготовление монет. Сейчас из серебра делают в основном юбилейные и памятные монеты.

Много серебра расходуется для изготовления ювелирных изделий и столовых приборов. Многие декоративные серебряные изделия покрыты красивой чернью. Для чернения используют так называемую «серную печень», содержащую полисульфид калия (в основном K_2S_4). Под действием этого реагента на поверхности серебра образуется черная пленка сульфида Ag_2S .

Соединения серебра часто неустойчивы к нагреванию и к действию света. Открытие светочувствительности солей серебра привело к появлению фотографии и быстрому увеличению спроса на серебро. Причем почти половина всего серебра шла на изготовление кино- и фотоматериалов. Так, обычная черно-белая фотопленка содержит (до проявле-

ния) до 5 г/м^2 серебра. Вытеснение черно-белых фотографий и кинофильмов цветными позволило значительно снизить потребление серебра.

Серебро применяется в химической промышленности для изготовления катализаторов некоторых процессов, а для пищевой промышленности из серебра делают некорродирующие аппараты.

Интересное, хотя и ограниченное применение, находит йодид серебра; его используют для местного управления погодой путем распыления с самолетов. Хлорид серебра, прозрачный в инфракрасной области спектра, используется в инфракрасной оптике. Монокристаллы фторида серебра используются для генерации лазерного излучения с длиной волны $0,193 \text{ мк}$ (ультрафиолетовое излучение). Ацетиленид серебра (карбид) изредка применяется как мощное инициирующее взрывчатое вещество (детонаторы). Фосфат серебра используется для варки специального стекла, применяющегося для дозиметрии излучений. Примерный состав такого стекла: 42% фосфата алюминия, 25% фосфата бария, 25% фосфата калия, 8% фосфата серебра. Перманганат серебра, кристаллический темно-фиолетовый порошок, растворимый в воде, используется в противогасах.

Золото — это прежде всего валютный металл, выполняющий функцию всеобщего эквивалента денег. Много золота оседает в банковских хранилищах. Еще больше используется для изготовления ювелирных изделий: на них расходуется более 70% слиткового металла. Кажется, что ювелирная промышленность потребляет в год золота больше, чем его добывается: в 1990-е гг. добывалось 2300–2700 т ежегодно. При этом промышленно развитые страны потребляют только треть золота, а развивающиеся — 60%. Крупнейший потребитель золота — население Индии, купившее в 2000 г. 1855 т драгоценного металла. США потребляют 400–450 т в год, Саудовская Аравия — 190–220 т, Китай и Турция — около 200 т, страны Персидского залива, Южная Корея, Египет, Пакистан, Индонезия — более 100 т в год.

Золото расходуется на изготовление монет и медалей, зубных протезов, коррозионноустойчивых деталей химических аппаратов, неокисляющихся электрических контактов, термопар, для нанесения защитных покрытий, изготовления специальных сортов стекла. Золото применяется при изготовлении деталей реактивных двигателей, ракет,

ядерных реакторов, тепло- и светоотражающих покрытий космических аппаратов. В качестве катализатора золото (в виде контактной сетки) используется для окисления синильной кислоты до циановой, из которой получают полимеры и другие продукты. Сульфид цинка, активированный золотом, под воздействием пучка электронов светится зеленым цветом, что используется при изготовлении катодолуминофоров.

Хлорное золото AuCl_3 используют для изготовления высококачественного красного стекла — «золотого рубина». Как окрашивающее вещество AuCl_3 служит для рисования по стеклу и фарфору, а также тонирующим веществом в фотографии, придавая отпечаткам черно-фиолетовый, коричневый и пурпурно-фиолетовый оттенки. Для этого иногда используют NaAuCl_4 .

Элемент **рентгений** практического применения не имеет.

Физиологическая активность

Медь — необходимый для растений и животных микроэлемент. Основная биохимическая функция меди — участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов. Количество меди в растениях колеблется от 0,0001 до 0,05% (на сухое вещество) и зависит от вида растения и содержания меди в почве. В растениях медь входит в состав ферментов-оксидов и белка пластоцианина. В оптимальных концентрациях медь повышает холодостойкость растений, способствует их росту и развитию. Среди животных наиболее богаты медью некоторые беспозвоночные (у моллюсков и ракообразных в гемоцианине содержится 0,15–0,26% меди). Поступая с пищей, медь всасывается в кишечнике, связывается с белком сыворотки крови — альбумином, затем поглощается печенью, откуда в составе белка церулоплазмينا возвращается в кровь и доставляется к органам и тканям.

Содержание меди у человека колеблется (на 100 г сухой массы) от 5 мг в печени до 0,7 мг в костях, в жидкостях телах — от 100 мкг (на 100 мл) в крови и до 10 мкг в спинномозговой жидкости; всего меди в организме взрослого человека около 100 мг. Медь входит в состав ряда ферментов (например, тирозиназы, цитохромоксидазы), стимулирует кроветворную функцию костного мозга. Малые дозы меди влияют на обмен углеводов (снижение содержания сахара

в крови), минеральных веществ (уменьшение в крови количества фосфора) и др. Увеличение содержания меди в крови приводит к превращению минеральных соединений железа в органические, стимулирует использование накопленного в печени железа при синтезе гемоглобина.

При недостатке меди злаковые растения поражаются так называемой болезнью обработки, плодовые — экзантемой; у животных уменьшаются всасывание и использование железа, что приводит к анемии, сопровождающейся поносом и истощением. Применяются медные микроудобрения и подкормка животных солями меди. Отравление медью приводит к анемии, заболеванию печени, болезни Вильсона. У человека отравление возникает редко благодаря тонким механизмам всасывания и выведения меди. Однако в больших дозах медь вызывает рвоту; при всасывании меди может наступить общее отравление (понос, ослабление дыхания и сердечной деятельности, удушье, вплоть до коматозного состояния). ПДК для аэрозолей меди составляет 1 мг/м^3 , для питьевой воды содержание меди должно быть не выше $1,0 \text{ мг/л}$.

В медицине сульфат меди применяют как антисептическое и вяжущее средство в виде глазных капель при конъюнктивитах и глазных карандашей для лечения трахомы. Раствор сульфата меди используют при ожогах кожи фосфором. Иногда сульфат меди применяют как рвотное средство. Нитрат меди употребляют в виде глазной мази при трахоме и конъюнктивитах.

Серебро не относится к биоэлементам; в живом веществе его содержание в шесть раз меньше, чем в земной коре. В организме человека содержится около $7,3 \text{ ммоль}$ серебра, в основном, в печени, гипофизе, эритроцитах, в пигментной оболочке глаз. Хорошо известно бактерицидное действие малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании $0,05 \text{ мг/л}$ ионы серебра обеспечивают высокую антимикробную активность, причем такую воду можно пить без вреда для здоровья. Вкус ее при этом не изменяется. (Для сравнения: в воде для питья космонавтов допускается концентрация Ag^+ до $0,1\text{--}0,2 \text{ мг/л}$.) При содержании $0,1 \text{ мг/л}$ вода консервируется на целый год. Препараты серебра все шире используют для стерилизации питьевой воды (некоторые бытовые фильтры содержат «посеребренный» активированный уголь, выделяющий в воду очень малые дозы серебра).

Бактерицидное действие ничтожных концентраций ионов серебра объясняется тем, что они вмешиваются в жизнедеятельность микроорганизмов, мешая работе биологических катализаторов — ферментов. Соединяясь с аминокислотой цистеином, входящим в состав фермента, ионы серебра препятствуют его нормальной работе.

Однако введение значительных концентраций ионов серебра вызывает у животных снижение иммунитета, изменения в сосудистой и нервной тканях головного и спинного мозга, а при увеличении дозы — повреждения печени, почек, щитовидной железы. Описаны случаи отравления человека препаратами серебра с тяжелыми нарушениями психики. К счастью, в теле человека через одну-две недели остается всего 0,02–0,1% введенного серебра. ПДК для серебра в воде составляет 50 мкг/л, почти как у свинца, нормируется по санитарно-токсикологическому признаку вредности, класс опасности 2 (высокоопасные).

При многолетней работе с серебром и его солями, когда они поступают в организм длительно, но малыми дозами, может развиваться необычное заболевание — аргирия. Поступающее в организм серебро способно медленно отлагаться в виде металла в соединительной ткани и стенках капилляров разных органов, в том числе в почках, костном мозге, селезенке. Накапливаясь в коже и слизистых оболочках, серебро придает им серо-зеленую или голубоватую окраску. Изредка окраска может быть настолько интенсивной, что кожа напоминает кожу негров.

Развивается аргирия очень медленно, первые ее признаки появляются через два — четыре года непрерывной работы с серебром, а сильное потемнение кожи наблюдается лишь спустя десятки лет. Раз появившись, аргирия не исчезает, и вернуть коже ее прежний цвет не удастся. Если не считать чисто косметических неудобств, больной аргирией может не испытывать никаких болезненных ощущений или расстройств самочувствия (если не поражены роговица и хрусталик глаза); в этом отношении аргирию можно назвать болезнью лишь условно. Есть у этой болезни положительная сторона — при аргирии не бывает инфекционных заболеваний: человек настолько пропитан серебром, что оно убивает все болезнетворные бактерии, попадающие в организм.

Препараты серебра находят широкое применение в аптечной практике. Так, в составе ляписа, обладающего вяжущим,

бактерицидным и прижигающим действием, находится нитрат серебра. К препаратам, содержащим серебро, относятся протаргол (комплекс серебра с белком) и колларгол (коллоидное серебро). Эти растворы применяют для лечения различных заболеваний. Закапывание определенного количества 2%-ного раствора колларгола три раза в день в течение месяца в нос при наличии аденоидов может спасти ребенка от операционного вмешательства.

Противоядием от серебра, в случае отравления, служит раствор NaCl, образующий с ионами серебра нерастворимый осадок AgCl, легко выводимый из организма.

Золото относится к микроэлементам, постоянно находящимся в живых организмах. Оно зарегистрировано в качестве пищевой добавки E175. Некоторые соединения золота токсичны, накапливаются в почках, печени, селезенке и гипоталамусе, что может привести к органическим заболеваниям и дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении. Препараты золота используют в лечении туберкулеза, инфекционного полиартрита, ряда кожных заболеваний, эритематозной волчанки, туберкулеза, проказы. Так, эффективным средством лечения трудноизлечимого заболевания — эритематозной волчанки оказался тиосульфат золота и натрия AuNaS_2O_3 . Для лечения волчанки и туберкулеза в России были синтезированы высокоактивные препараты: санокризин $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кризанол, содержащий 33,5% золота в виде ауриотиопропанолсульфоната кальция $(\text{AuSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3)_2\text{Ca}$, а также ауранофин, содержащий связь Au — S и координационно связанный с атомом золота триэтилфосфин: $\text{R} - \text{SAu} - \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, где R — полностью ацелированный остаток глюкозы. Предполагается, что препараты золота влияют на иммунные процессы в организме. В радиотерапии для лечения злокачественных опухолей, например, молочной железы, используют радионуклид ^{198}Au с периодом полураспада около 3 сут. В зубопротезной технике используют сплавы золота с серебром и медью.

Физиологическая активность элемента **рентгения** не изучена.

Глава 21

ГРУППА 12

К группе 12 Периодической системы элементов относятся **цинк** $_{30}\text{Zn}$, **кадмий** $_{48}\text{Cd}$, **ртуть** $_{80}\text{Hg}$.

Общая характеристика. Электронная конфигурация. Реакционная способность

Входящие в группу 12 элементы **цинк** $_{30}\text{Zn}$, **кадмий** $_{48}\text{Cd}$ и **ртуть** $_{80}\text{Hg}$ имеют полностью завершённую электронную $(n - 1)d$ -оболочку. Поэтому их свойства в значительной мере похожи на свойства постпереходных p -элементов — металлов последующих групп Периодической системы элементов и мало похожи на свойства d -элементов предыдущих по Периодической таблице групп. В металлическом состоянии Zn , Cd и Hg — серебристо-белые вещества. Они довольно легкоплавки и летучи, а **ртуть** — единственный жидкий при обычной температуре металл.

Когда впервые был выплавлен металлический **цинк**, точно не установлено. Известно, что в Индии его получали ещё в V в. до н.э. Получение металлического цинка (под названием *тутии* или *фальшивого серебра*) описано у римского историка Страбона (60—20 гг. до н.э.). Позже, однако, искусство выплавки цинка в Европе было утрачено. Цинк ввозили из стран Востока, но в очень небольших количествах. До середины XVIII в. он оставался редкостью. Чистый цинк долгое время не удавалось выделить. Лишь в 1743 г. в Бристоле заработал первый в Европе цинковый завод после того, как А. С. Маргграф разработал способ получения металла прокаливанием смеси его оксида с углем без доступа воздуха в глиняных огнеупорных ретортах с последующей конденсацией паров цинка в холодильниках. Название «цинк» происходит от латинского слова, обозначающего бельмо или белый налет, и впервые встречается у Парацельса (1530 г.). Происхождение этого слова

точно не установлено. Возможно, слово «цинк» восходит к древнегерманскому *цинко*, также означавшему налет, бельмо на глазу. Общеупотребительным название «цинк» стало с 20-х гг. XX в.

В 1817 г. немецкий химик Ф. Штрөмейер при ревизии одной из аптек обнаружил, что имевшийся там карбонат цинка содержал примесь неизвестного металла, который осаждался в виде желтого сульфида сероводородом из кислого раствора. Ф. Штрөмейер назвал открытый им металл *кадмием* (от греч. *kadmēia* — нечистый оксид цинка). Этим словом с древних времен называли карбонатные цинковые руды. Название восходит к мифическому Кадму, который будто бы первым нашел цинковый минерал и открыл людям его способность изменять цвет меди при выплавке из руд сплава меди с цинком (латуни).

Независимо от Ф. Штрөмейера немецкие ученые К. Герман, К. Карстен и В. Мейснер в 1818 г. открыли химический элемент кадмий в силезских цинковых рудах. Впервые производство кадмия было организовано в Верхней Силезии (Германия) в 1829 г.

Самородная *ртуть* была известна за 2000 лет до н.э. народам Древней Индии и Древнего Китая. Ими же, а также греками и римлянами применялась киноварь (природный сульфид ртути HgS карминно-красного цвета) как краска, лекарственное и косметическое средство. Греческий врач Диоскорид (I в. н.э.), нагревая киноварь в железном сосуде с крышкой, получил ртуть в виде паров, которые конденсировались на холодной внутренней поверхности крышки. Продукт реакции был назван *hydrárgyros* (от греч. *hýdor* — вода и *árgyros* — серебро), т.е. жидким серебром, откуда произошло латинское название ртути *хидраргирум*, или *гидраргирум* (*hydrargyrum*). Происхождение русского названия «ртуть» не установлено. По одной из версий, это слово заимствовано из арабского языка (через тюркские языки); по другой — связано с литовским *ritu* — качу, катаю. Твердую ртуть впервые получили в декабре 1759 г. петербургские академики И. А. Браун и М. В. Ломоносов. Ученым удалось заморозить ртуть в смеси из снега и концентрированной азотной кислоты. В опытах М. В. Ломоносова отвердевшая ртуть оказалась ковкой, как свинец. Известие о «фиксации» ртути произвело сенсацию в ученом мире того времени; оно явилось одним из наиболее убедительных доказательств того, что ртуть — такой же металл, как и все прочие.

Важнейшие характеристики Zn, Cd, Hg приведены в табл. 21.1.

Таблица 21.1

Важнейшие физико-химические характеристики элементов группы XII

Элемент	$_{30}\text{Zn}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{80}\text{Hg}$
Электронная конфигурация	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Радиусы атомов и ионов, нм \AA^0	0,133	0,154	0,157
\AA^{2+} (КЧ = 4)	0,074	0,095	0,102
Потенциалы ионизации, эВ I_1 I_2 I_3	8,39 17,96 39,72	8,99 16,91 18,76	10,44 18,76 34,20
Электроотрицательность по Полингу	1,66	1,46	1,44
Стандартный электродный потенциал $E^0_{\text{\AA}^+/\text{\AA}^0}$, В	-0,763	-0,403	+0,850
Температура плавления, °С	419,4	321	-38,8
Температура кипения, °С	906	770	357
Плотность, г/см ³	7,13	8,65	13,55
Степень окисления	0; +2	0; +2	0; +1; +2

При переходе от Zn к Cd атомный радиус элементов возрастает, а от Cd к Hg он остается почти неизменным за счет предшествующего лантанидного сжатия, имеющего место в шестом периоде (подгруппа лантанидов). Изменение в электроотрицательности показывает, что соединения цинка (оксид и гидроксид) могут проявлять амфотерные свойства, а кадмия — основные. Значения потенциалов ионизации возрастают от цинка к ртути, что согласуется

с большей неустойчивостью соединений ртути в сравнении с подобными соединениями цинка и кадмия. Возрастание потенциалов ионизации у элементов группы 12 в сравнении с элементами групп 1–11 объясняется проникновением электронной пары ns^2 электронов под экран из $(n - 1)d^{10}$ -электронов, а у ртути под оболочку $4f^{14}$ -электронов.

Химическая активность в ряду $Zn - Hg$ понижается. Как металлы элементы группы 12 имеют характерные степени окисления 0 и +2, что следует связать с имеющейся законченной электронной оболочкой, соответственно $3d^{10}$, $4d^{10}$ и $5d^{10}$. Ртуть из-за особой устойчивости $6s^2$ -конфигурации существенно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg_2^{2+} , устойчивый в водном растворе. В радикале Hg_2^{2+} атомы связаны между собой ковалентной связью — $Hg - Hg$ —, т.е. оба атома ртути в нем двухвалентны. В производных Hg_2^{2+} степень окисления ртути принимают равной +1.

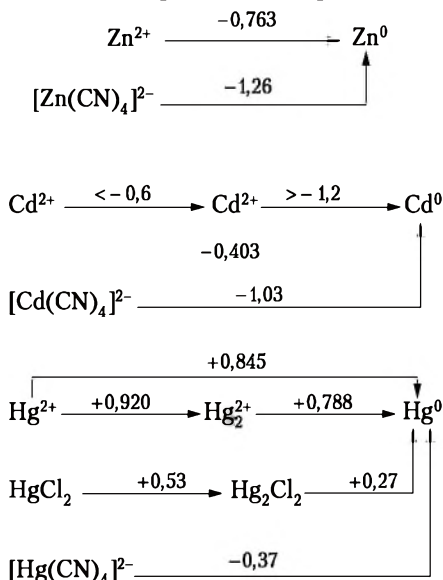
На основании *диаграмм Латимера* можно сделать заключение, что термодинамическая вероятность образования у ртути степеней окисления +1 и +2 приблизительно одинакова, а для кадмия и цинка практически реальна только степень окисления +2, согласно стандартным электродным потенциалам (В).

Соединение ртути(I) получается при действии металлической ртути на соединения ртути(II). Ион Hg_2^{2+} нестойк, нестойки и соединения, в которые он входит, особенно гидроксид и карбонат. Они быстро разлагаются на Hg и HgO и соответственно H_2O или CO_2 . В соединениях $Hg(II)$ велика доля ковалентной связи, многие соли $Hg(II)$ — слабые электролиты.

Для ионов элементов группы 12 характерно комплексобразование. Координационные числа: для $Zn^{2+} = 4$, для $Cd^{2+} = 6$, для $Hg^{2+} = 2, 4, 6$.

Все три элемента легко образуют сплавы друг с другом и многими другими металлами. Особое место среди них занимают сплавы ртути — амальгамы. При взаимодействии многих металлов со ртутью получают интерметаллиды (химические соединения), например золото образует Hg_3Au_2 , $HgAu_3$, натрий образует с ртутью семь соединений, калий — пять.

Диаграммы Латимера



Нахождение в природе

Среднее содержание **цинка** в земной коре (кларк) — $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе, в основных изверженных породах его несколько больше ($1,3 \cdot 10^{-2}\%$), чем в кислых ($6 \cdot 10^{-3}\%$). В воде Мирового океана содержание цинка составляет 0,01 мг/л. Известно 66 минералов цинка, важнейшие из них — цинкит ZnO , сфалерит (цинковая обманка) ZnS , виллемит ZnO (57,83—72,11%) + SiO_2 (26,55—27,97%), каламин $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, смитсонит ZnCO_3 , франклинит ZnFe_2O_4 . Главные залежи сфалерита находятся в США, Мексике, Великобритании и других странах Европы. Разнообразные примеси придают сфалериту всевозможные цвета. Видимо, за это минерал называли цинковой обманкой. Цинковую обманку считают первичным минералом, из которого образованы другие минералы цинка: смитсонит, каламин. На Алтае встречается полосатая смесь цинковой обманки и бурого шпата («бурундучная» руда), похожая на затаившегося зверька. Разведанные подтвержденные запасы цинка в мире составляют 323,9 млн т (данные 1997 г.). Месторождения цинка имеются в 70 странах

мира. Обеспеченность запасами с учетом роста потребности в нем составляет более 40 лет. Крупнейшие запасы цинковых руд находятся в России, Австралии, Казахстане, Канаде и Китае.

Кадмий — редкий и рассеянный элемент с кларком в литосфере $1,3 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Он, в основном, находится в виде примесей в полиметаллических рудах цинка, свинца и меди. Минерал сфалерит ZnS местами содержит до 0,5—1% Cd, максимумально — до 5%. Реже встречается гринокит (кадмиевая обманка) CdS . В биосфере известны три очень редких самостоятельных минерала кадмия — карбонат CdCO_3 (отавит), оксид CdO (монтепонит) и селенид CdSe . Присутствует кадмий в определенных количествах и в воздухе. По зарубежным данным содержание кадмия в воздухе составляет 0,1—5,0 нг/м³ в сельской местности, 2—15 нг/м³ в городах и 15—150 нг/м³ — в промышленных районах. Среднее содержание кадмия в почве — 0,06 мг/кг. Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 млн т, промышленные — в 600 тыс. т.

Ртуть принадлежит к числу весьма редких элементов. Ее среднее содержание в земной коре (кларк) близко к $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ по массе. Приблизительно в таких количествах она содержится в изверженных горных породах. Важную роль в геохимии ртути играет ее миграция в газообразном состоянии и в водных растворах. В земной коре ртуть преимущественно рассеяна; осаждается из горячих подземных вод, образуя ртутные руды (содержание ртути в них составляет несколько процентов). В биосфере ртуть в основном рассеивается и лишь в незначительных количествах сорбируется глинами и илами (в глинах и сланцах — в среднем $4 \cdot 10^{-5}\%$). В морской воде находится $3 \cdot 10^{-9}\%$ ртути. Самородная ртуть, встречающаяся в природе, образуется при окислении киновари HgS в сульфат и разложении последнего при вулканических извержениях (редко), а также гидротермальным путем (выделяется из водных растворов).

Известно 35 ртутных минералов; главнейший из них — киноварь HgS . Киноварь HgS и ее разновидности метациннабарит $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ и тиманнит HgTe являются источниками промышленной добычи и сырьем при получении жидкого металла ртути. В природе сульфид ртути HgS встречается в трех модификациях, отличающихся кристаллической структурой. Помимо общеизвестной

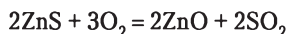
киновари существует так называемая «кровь дракона» как включение в виде красных «звездочек» в гранитные структуры. Имеются следующие аллотропные модификации киновари: с плотностью $8,18 \text{ г/см}^3$ α -форма и модификация, называемая β -киноварью с плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$. При нагревании аллотропные модификации превращаются в «настоящую» киноварь с гексагональной структурой кристаллической решетки, красным ярким алмазным блеском с плотностью $8,1\text{--}8,2 \text{ г/см}^3$. При нагревании до 400°C она переходит в кубическую модификацию черного цвета, затем загорается, превращается в пары ртути и сернистый газ. В отсутствие воздуха при 200°C ртуть из киновари начинает испаряться, а при температуре 440°C полностью диссоциирует на ртуть и серу. При охлаждении этих паров кристаллизуется киноварь красного цвета. Желтая модификация HgO встречается в природе в виде минерала монтроидита.

Ртуть — один из немногих металлов, крупнейшие месторождения которых находятся в Европе. Наиболее крупными месторождениями ртути считаются Альмаден (Испания), Монте-Амьята (Италия) и Идрия (Югославия). В России известны 23 месторождения ртути, промышленные запасы на 2002 г. составляли 15,6 тыс. т. Запасы ртути за рубежом составляют 500 тыс. т, в том числе в Испании — 250, Италии — 100, США — 50, Канаде — 15, Мексике — 15, Турции — 9, Алжире — 8 тыс. т. Значительными ресурсами обладают Япония, Боливия, Перу, КНР, Словакия. Содержание ртути в рудах колеблется в пределах от 0,05 до 6–7%.

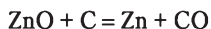
Простые вещества. Получение

Цинк (элемент Z 30, Zn) — синевато-белый металл. Известны пять стабильных изотопов цинка с массовыми числами ^{64}Zn (48,6% по массе), ^{66}Zn (27,9%), ^{67}Zn (4,1%), ^{68}Zn (18,8%) и ^{70}Zn (0,6%). Искусственно получены девять радиоактивных изотопов, среди которых наиболее долгоживущий радионуклид ^{65}Zn с $T_{1/2} = 245$ сут.

Цинк добывают из полиметаллических руд, содержащих 1–4% Zn в виде сульфида, а также Cu, Pb, Ag, Au, Cd, Bi. Руды обогащают селективной флотацией, с получением цинковых концентратов (50–60% Zn) и с одновременным получением свинцовых, медных, а иногда также пиритных концентратов. Цинковые концентраты обжигают в печах в кипящем слое, переводя сульфид цинка в оксид ZnO :

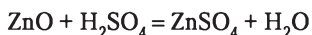


Образующийся при этом сернистый газ SO_2 расходуется на производство серной кислоты. Цинк из ZnO может быть получен двумя способами. По пирометаллургическому (дистилляционному) способу, существующему издавна, обожженный концентрат подвергают спеканию для придания зернистости и газопроницаемости, а затем восстанавливают углем или коксом при нагревании до $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$:



Образующиеся при этом пары металла конденсируют и разливают в изложницы. Сначала восстановление проводили только в ретортах из обожженной глины, обслуживаемых вручную. Позднее стали применять вертикальные механизированные реторты из карборунда, затем — шахтные и дуговые электропечи. Из свинцово-цинковых концентратов цинк выделяют в шахтных печах с дутьем воздуха. Полученный таким образом цинк содержит до 3% примесей, в том числе ценный кадмий. Дистилляционный цинк очищают ликвацией (отстаиванием расплава — жидкого металла от железа и части свинца при 500°C), достигая чистоты 98,7%. Применяющаяся иногда более сложная и дорогая очистка ректификацией дает металл чистотой 99,995% и позволяет дополнительно извлекать кадмий.

Основной способ получения цинка в настоящее время — электролитический (гидрометаллургический). Обожженные концентраты обрабатывают серной кислотой:

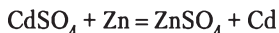


Получаемый сульфатный раствор очищают от примесей (осаждением их цинковой пылью) и подвергают электролизу в ваннах, плотно выложенных внутри свинцом или поливинилхлоридом. Цинк осаждается на алюминиевых катодах, с которых его ежедневно удаляют (сдирают) и затем плавят в индукционных печах. Обычно чистота электролитного цинка 99,95%, полнота извлечения его из концентрата (с учетом переработки отходов) составляет 93—94%. Из отходов производства получают цинковый купорос ZnSO_4 , Pb, Cu, Cd, Au, Ag; иногда также In, Ga, Ge, Tl.

Крупнейшими производителями цинка являются Австралия, Канада и Китай. Эти же страны являются основными экспортерами цинка. Крупнейшими импортерами являются США, Тайвань и Германия.

Кадмий (элемент Z 48, Cd) — белый блестящий тяжелый мягкий тягучий металл. Элемент состоит из смеси восьми природных изотопов с массовыми числами: 106 (1,215%), 108 (0,875%), 110 (12,39%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%), 116 а.е.м. (7,58%). Причем шесть из них стабильны, у двух изотопов обнаружена слабая радиоактивность: это ^{113}Cd с $T_{1/2} = 7,7 \cdot 10^{15}$ лет и ^{116}Cd с $T_{1/2} = 3,0 \cdot 10^{19}$ лет. Искусственно получены другие радиоизотопы кадмия с массовыми числами 95—105, 107, 109, 115, 117—132 а.е.м. с периодами полураспада от 5 мс у ^{95}Cd до 461,4 сут. у ^{109}Cd .

Кадмий получают из побочных продуктов переработки цинковых, свинцово-цинковых и медно-цинковых руд, содержащих 0,2—7% кадмия. В настоящее время для производства кадмия используется гидрометаллургический способ, заключающийся в следующем. Кадмийсодержащее сырье выщелачивают раствором серной кислоты или отработанным электролитом цинкового производства и затем осаждают из раствора кадмиевую губку цинковой пылью:

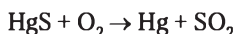


Затем готовят кадмиевый раствор, обрабатывая губку разбавленной серной кислотой или отработанным кадмиевым электролитом. Кадмий из полученного раствора осаждают электролизом, а катодный осадок плавят под слоем твердого гидроксида натрия и отливают в палочки; чистота полученного металла — не менее 99,98%. В год производится около 20 тыс. т кадмия. Объем его производства в большой степени связан с масштабами производства цинка.

Ртуть (элемент Z 80, Hg) — при комнатной температуре представляет собой тяжелую серебристо-белую заметно летучую жидкость, пары которой чрезвычайно ядовиты. В природе ртуть представлена семью стабильными изотопами с массовыми числами: 196 (0,2%), 198 (10,0%), 199 (16,8%), 200 (23,1%), 201 (13,2%), 202 (29,8%), 204 а.е.м. (6,9%). Известны радиоактивные изотопы ртути с массовыми числами 191—195, 197, 199, 203 и 205 а.е.м. Период полураспада нуклида ртути-203 составляет 46,9 сут., а нуклида ртути-205 — 5,5 мин.

В киновари содержится 86,2% ртути, но в рудах, считающихся богатыми, на ее долю в среднем приходится около 8%. В бедных рудах ртути не больше 0,12%. Такие руды приходится обязательно обогащать тем или иным путем, «отсеивая» бесполезные компоненты.

Из руд и концентратов ртуть извлекают главным образом пирометаллургическими методами. Обжиг происходит в шахтных, отражательных или трубчатых печах при 700—750°С. Такая высокая температура нужна для того, чтобы киноварь окислялась, а не возгонялась, и процесс окисления прошел до конца:



В результате обжига получается парообразная ртуть, которую превращают в жидкий металл в специальных аппаратах — конденсаторах. Выход ртути составляет более 80%.

Хотя газы, образующиеся при обжиге, проходят несколько стадий очистки, конденсируется не столько металлическая ртуть, сколько так называемая «ступпа» — тонкодисперсная смесь, состоящая из мельчайших капелек ртути и мелкой пыли сложного химического состава. В ступпе присутствуют соединения как самой ртути, так и других элементов. Ее подвергают отбивке, стремясь разрушить пылевые пленки, мешающие слиянию микроскопически малых капелек жидкого металла. Ту же цель — извлечение ртути — преследует и повторная дистилляция. Но извлечь из ступпы всю ртуть так и не удастся, и это одна из нерешенных проблем металлургии ртути.

Перспективны вакуумный обжиг ртутьсодержащего сырья и гидрометаллургическое извлечение ртути выщелачиванием HgS водными щелочными растворами сульфида Na_2S или тиосульфида Na_2S_n ($n = 2-4$). Из образовавшихся растворов тиосолей ртуть вытесняется металлами: алюминием, цинком или сурьмой с последующим выделением ртути электролизом. Для получения технической ртути конденсированный в пирометаллургическом процессе металл фильтруют через пористые перегородки, керамические фильтры, сукно, замшу и др., последовательно промывают растворами щелочей, азотной кислотой, раствором нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и отгоняют ртуть в вакууме. Для получения особо чистой ртути используют четырехстадийное электрохимическое рафинирование в электролизерах с ртутными электродами. При этом содержание примесей остается в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Мировое производство ртути в последнее десятилетие составляло около 8600 т/год. Потребление ртути в США — 1800—2000, Японии — 600—900, Германии — 600, Италии —

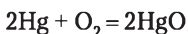
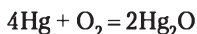
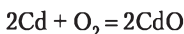
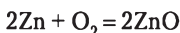
550, Испании — 400, в Великобритании — 350, Франции — 300 т/год.

Химические свойства

Простые вещества

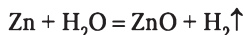
На воздухе при температуре до 100°C цинк быстро тускнеет, покрываясь поверхностной пленкой основных карбонатов $n\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1$ или 2), которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Однако во влажном воздухе, особенно в присутствии CO_2 , происходит разрушение металла даже при обычной температуре. Кадмий на воздухе также тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида CdO . Ртуть в сухом воздухе (или в атмосфере кислорода) при комнатной температуре сохраняется неограниченно долго.

При сильном нагревании на воздухе или в кислороде цинк и кадмий интенсивно сгорают с образованием соответствующих оксидов ZnO и CdO , а ртуть при взаимодействии с кислородом дает два соединения: черный оксид ртути(I) Hg_2O и красный оксид ртути(II) HgO :

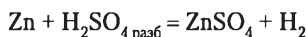


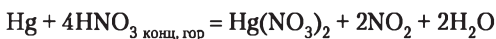
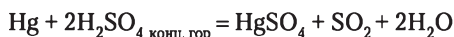
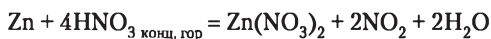
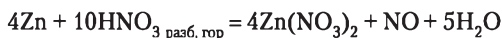
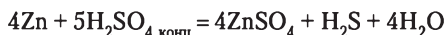
Hg_2O появляется в виде черной пленки на поверхности ртути при действии озона O_3 .

В ряду напряжений цинк и кадмий расположены до водорода, причем цинк до железа, а ртуть — за водородом. Несмотря на наличие защитной пленки цинк из нагретых паров воды выделяет водород:



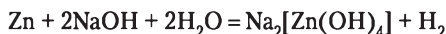
Zn и Cd вытесняют водород из разбавленных растворов кислот-неокислителей. Ртуть взаимодействует только с кислотами-окислителями, причем при избытке ртути образуются соли Hg_2^{2+} , а при недостатке — Hg^{2+} . Цинк и кадмий с кислотами-окислителями образуют соответствующие соли без выделения водорода:



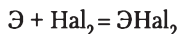


При взаимодействии с HNO_3 в зависимости от ее концентрации образуются соответствующие нитраты металлов и различные продукты (NO_2 , NO , NH_4^+). В реакциях с концентрированной серной кислотой образуются сульфаты металлов и, в зависимости от условий, H_2S или SO_2 .

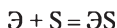
Цинк проявляет *амфотерные* свойства, поэтому может быть также переведен в раствор не только взаимодействием с кислотами, но и под действием водных растворов щелочей:



Сухие фтор, хлор и бром не взаимодействуют с цинком на холоде, но при наличии в реакции паров воды цинк может воспламениться с образованием соответствующего галогенида. Кадмий и ртуть непосредственно соединяются с галогенами:



При взаимодействии с серой металлы группы 12 образуют соответствующие сульфиды:



Непосредственно с водородом и азотом металлы двенадцатой группы не реагируют.

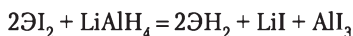
Цинк растворяется в водных растворах аммиака с образованием водорастворимого аммиачного комплексного соединения:



Основные соединения цинка, кадмия и ртути

Соединения с водородом

Гидриды ЭH_2 — твердые малоустойчивые вещества. Так как с водородом Zn , Cd и Hg не взаимодействуют, их гидриды получают по реакции йодидов этих металлов с алюмогидридом лития в среде абсолютного (безводного) диэтилового эфира или эфира циклического строения тетрагидрофурана :



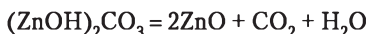
Температуры разложения ZnH_2 , CdH_2 и HgH_2 соответственно равны 80, -20 и -90°C , поэтому синтез гидридов кадмия и ртути проводят при значительно более низких температурах. Гидриды разлагаются водой с выделением водорода.

Соединения с кислородом

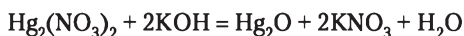
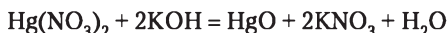
В сухом воздухе Zn , Cd и Hg при обычной температуре не изменяются. При нагревании сгорают до оксидов, причем ртуть окисляется медленнее.

Оксиды ЭO и Hg_2O — кристаллические вещества различной окраски. Все оксиды практически не растворимы в воде, оксиды ртути термически нестойки. Основные свойства оксидов усиливаются в ряду $\text{ZnO} - \text{CdO} - \text{HgO} - \text{Hg}_2\text{O}$.

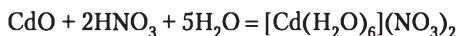
Получают оксиды, кроме прямого синтеза, прокаливанием гидроксидов, нитратов, карбонатов и других солей кислородсодержащих кислот:



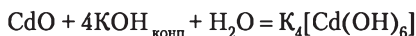
Оксиды ртути получают взаимодействием растворов солей ртути со щелочами:



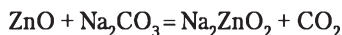
Оксиды ртути обладают *основными* свойствами; ZnO и CdO — *амфотерны*, однако кислотные свойства CdO проявляются слабо. При взаимодействии ЭО с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы типа $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, например:



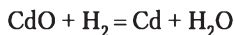
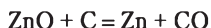
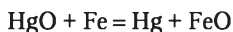
Со щелочами ZnO и CdO образуют гидроксокомплексы типа $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Э}(\text{OH})_6]^{4-}$:



По твердофазной методике сплавлением с карбонатами щелочных металлов получают цинкаты, которые относят к смешанным оксидам:



HgO проявляет окислительные свойства; ZnO и CdO восстанавливаются при действии сильных восстановителей при нагревании:



Hg₂O в зависимости от условий может окисляться и восстанавливаться. Диспропорционирует по схеме

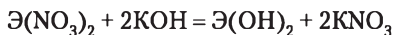


Гидроксиды и их производные

Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ известны для цинка и кадмия. Гидроксиды Hg(I) и Hg(II) неустойчивы и разлагаются в момент образования.

Гидроксиды $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ — белые кристаллические вещества ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ может быть получен и в аморфном состоянии), практически не растворимы в воде, термически нестойки, при нагревании разлагаются не плавясь, переходя в оксиды.

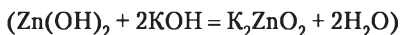
Получают гидроксиды действием щелочей на растворы солей Э(II):



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ — типичное *амфотерное* соединение, *амфотерные* свойства $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены очень слабо. Однако

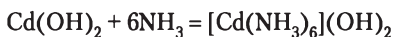
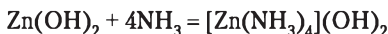
при длительном кипячении взвеси $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксокадматы, например $\text{K}_4[\text{Cd}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$, где кадмий находится в анионном комплексе. В отсутствие избытка щелочи они легко разрушаются водой. Ртуть гидроксокомплексов не образует.

При сплавлении гидроксидов цинка со щелочами образуются оксокомплексы, с кислотами — аквакомплексы типов: $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Э}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.



Для солей элементов группы 12 характерно образование кристаллогидратов, например: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Гидроксиды цинка и кадмия легко переводятся в раствор действием аммиака вследствие образования аммиакатов:



Галогениды

Галогениды ЭHal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в большинстве своем — бесцветные, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (исключение составляют фториды $\text{Э}(\text{II})$ и HgBr_2 , HgI_2).

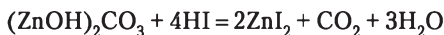
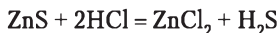
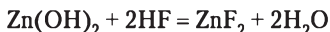
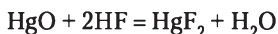
Hg_2Hal_2 — твердые вещества различной окраски, практически нерастворимые в воде. Неустойчивы, разлагаются, диспропорционируя при нагревании или под действием света:



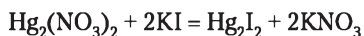
Хлорид Hg_2Cl_2 называют каломелью, что в переводе означает красивый черный. Хотя соль бесцветна, но быстро чернеет в щелочной среде:



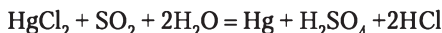
Получают ЭHal_2 прямым синтезом или взаимодействием металлов, оксидов, гидроксидов, сульфидов, карбонатов с галогенводородными кислотами:



Основной способ получения Hg_2Hal_2 — взаимодействие растворов солей $\text{Hg}(\text{I})$ с галогенидами щелочных металлов:



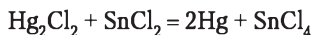
Производные ртути(II) проявляют окислительные свойства. Например:



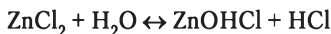
Соединения $\text{Hg}(\text{I})$ в зависимости от условий могут проявлять окислительно-восстановительную двойственность. Например, действием молекулярного хлора каломель Hg_2Cl_2 окисляется до сулемы HgCl_2 :



и восстанавливается до металлической ртути при действии SnCl_2 :



Галогениды цинка и кадмия в водных растворах гидролизуются с образованием гидроксо-, а галогениды ртути — оксогалогенидов:



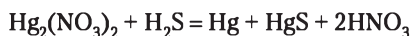
Галогениды элементов подгруппы цинка (кроме HgF_2) с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов образуют комплексы типа: $[\text{ЭHal}_4]^{2-}$ и $[\text{ЭHal}_6]^{4-}$.

При действии водного раствора аммиака на ZnHal_2 и CdHal_2 образуются аммиакаты $[\text{Э}(\text{NH}_3)_4]\text{Hal}_2$.

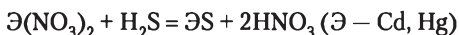
Сульфиды

Соединения с серой — сульфиды ЭS — это кристаллические вещества различной окраски, практически не растворимы в воде, тугоплавки, термически устойчивы. Не-

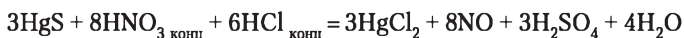
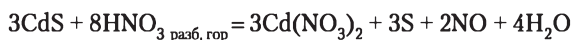
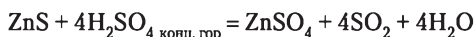
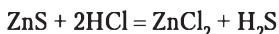
устойчив сульфид Hg(I) , который разлагается в момент образования, диспропорционируя:



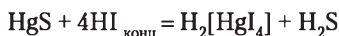
Получают сульфиды прямым синтезом или взаимодействием растворов солей металлов с сульфидами щелочных металлов, а также с H_2S :



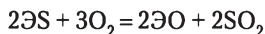
ZnS растворяется в разбавленных кислотах. На CdS они не действуют, он растворяется только в концентрированных кислотах. В кислотах-окислителях растворяются оба эти сульфида. HgS весьма устойчив, растворяется лишь при действии сильных окислителей, например, при кипячении с азотной кислотой или в «царской водке».



Реакции комплексообразования с участием сульфидов наиболее характерны для HgS :



Сульфиды окисляются кислородом воздуха при нагревании по схеме



Комплексные соединения

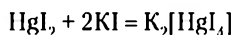
Ионы Э^{2+} элементов группы 12 образуют комплексные соединения с координационными числами 4 и 6 преимущественно с ковалентными связями. Вследствие усиления способности к дативному взаимодействию в ряду $\text{Zn}^{2+} -$

Cd^{2+} — Hg^{2+} устойчивость комплексов с лигандами, способными быть акцепторами электронных пар, увеличивается. Таким образом, устойчивость комплексных ионов максимальна для ртути. Однако для ртути(II) комплексообразование не характерно.

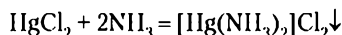
Большая часть комплексов элементов группы 12 относится к **анионным**. Известны галогенидные (Hal^-), цианидные (CN^-), роданидные (SCN^-), нитритные (NO_2^-) и некоторые другие комплексные соединения. Из анионных комплексов наиболее прочны комплексы с лигандами CN^- типа $[\text{Э}(\text{CN})_4]^{2-}$, которые легко образуются при действии на растворы солей Э(II) цианидов. Образующиеся вначале осадки $\text{Э}(\text{CN})_2$ растворяются в избытке цианида:



Устойчивость галогенидных комплексов для элементов группы 12 возрастает в ряду $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$. Таким образом, если комплексные галогениды $\text{Zn}(\text{II})$ по устойчивости относятся к двойным солям, то комплексы $\text{Hg}(\text{II})$ очень устойчивы и легко образуются в растворах. Не растворимый в воде HgI_2 легко растворяется в избытке йодида калия:



Катионные комплексы легко образуются при действии NH_3 на растворы солей Э(II). Аммиакаты ртути(II) образуются только при большом избытке NH_3 и присутствии солей аммония. Взаимодействие HgCl_2 с NH_3 в концентрированном водном растворе NH_4Cl приводит к выпадению осадка:



В разбавленных же растворах образуется нерастворимое в воде амидное производное:



Важнейшие соли кислородсодержащих кислот

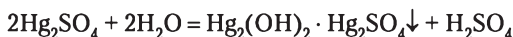
Наиболее известные **сульфаты**: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («цинковый купорос»); $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Нитраты**, как и сульфаты, являются хорошо растворимыми веществами. Из водных растворов выпадают соли в виде кристаллогидратов: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Элементы группы 12 образуют **соли галогеносодержащих оксокислот**: перхлораты общей формулы $\text{Э}(\text{ClO}_4)_4$,

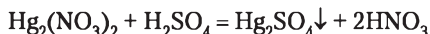
хлораты $\text{Э}(\text{ClO}_3)$, хлориты $\text{Э}(\text{ClO}_2)_2$. Известны броматы цинка и кадмия $\text{Э}(\text{BrO}_3)_2$, йодат кадмия $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$ и ряд периодатов ртути.

Средние ортофосфаты $\text{Э}_3(\text{PO}_4)_2$ плохо растворяются в воде. Гидроортофосфаты цинка и кадмия растворимы в воде. **Карбонаты** ЭCO_3 получены для цинка и кадмия, они плохо растворяются в воде, при нагревании разлагаются с выделением CO_2 . Известны высокоплавкие силикаты цинка и кадмия $\text{Э}_2\text{SiO}_4$ и ЭСiO_3 , плохо растворимые в воде.

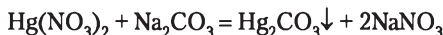
Среди растворимых солей ртути(I) — **перхлорат** $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$, **хлорат** $\text{Hg}_2(\text{ClO}_3)_2$, **бромат** $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$, **кристаллогидрат нитрата** $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К плохо растворимым солям относится **сульфат** ртути(I) Hg_2SO_4 , гидролизующийся до основного сульфата $\text{Hg}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Hg}_2\text{SO}_4$:



Сульфат ртути(I) получают, исходя из нитрата:

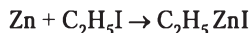


Аналогично получают по реакции обмена карбонат ртути (I):



Металлоорганические соединения

Металлоорганические соединения цинка были первыми, из числа полученных металлоорганических соединений (Э. Франкланд, 1849 г.).



Аналогичные соединения синтезированы и для кадмия R_2Cd , где R — углеводородный радикал. Известны ртутьорганические соединения общей формулы R_2Hg и R_2HgI , для синтеза которых был использован реактив В. Гриньяра RMgI :



Металлоорганические соединения в большой мере содержат ковалентные связи, они растворяются в неполярных растворителях, летучи, реже представляют собой легкоплавкие твердые вещества.

Применение

Основная область использования **цинка** — антикоррозионные покрытия (цинкование) железа и стали. На эти цели расходуется до 45% мирового производства этого металла. Поскольку цинк в ряду напряжений стоит до железа, то при попадании оцинкованного железа в коррозионную среду разрушению подвергается цинк. Цинк реагирует с влагой воздуха, образуя защитную пленку состава $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$, имеющую достаточную химическую стойкость, чтобы защитить и железо, и сам цинк. Наносят цинковое покрытие методом экструзии, т.е. распылением горячего металла из специального пистолета, либо выдерживают детали в барабане при температуре 350—375°C вместе с цинковой пылью. Атомы цинка в этих условиях диффундируют в основной материал, образуя железоцинковый сплав, который внедрен в поверхность детали.

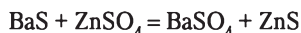
Около 20% промышленного производства цинка расходуется на производство химических источников тока. Металлический цинк применяют в аккумуляторах и сухих элементах в качестве анода. В настоящее время разработано большое количество подобных устройств, например: марганцево-цинковый элемент, серебряно-цинковый аккумулятор, ртутно-цинковый элемент, диоксисульфатно-ртутный элемент, йодатно-цинковый элемент, медно-оксидный гальванический элемент, хром-цинковый элемент, цинк-хлоросеребряный элемент, никель-цинковый аккумулятор, свинцово-цинковый элемент, цинк-хлорный аккумулятор, цинк-бромный аккумулятор и др. Очень важна роль цинка в цинк-воздушных аккумуляторах, в последние годы интенсивно разрабатываемых для производства компьютеров (ноутбуков). В этой области достигнут значительный успех — они имеют большие, чем у литиевых батарей, энергию и ресурс, дешевле их в три раза. Также эта система очень перспективна для пуска двигателей (свинцовый аккумулятор 55 Вт/ч/кг, цинк-воздушный 220—300 Вт/ч/кг) и для электромобилей (пробег — до 900 км).

Благодаря хорошим литейным качествам и низкой температуре плавления из цинка отливают под давлением различные мелкие детали самолетов и других машин. Сплавы меди с цинком — латунь, нейзильбер, а также цинка со свинцом и другими металлами широко применяются в технике. Имеются антифрикционные сплавы на цинковой основе, которые используют в подшипниках для большегрузных

автомобилей и железнодорожных вагонов, угледробилок и землечерпалок. Цинковые сплавы (3% Al; 1,2–1,6% Mg, остальное — цинк) появились в полиграфии.

Цинк образует с золотом и серебром интерметаллиды (не растворимые в жидком свинце), поэтому цинк применяется для рафинирования свинца от благородных металлов. В виде порошка цинк служит восстановителем в ряде химико-технологических процессов: в производстве гидросульфита, при осаждении золота из промышленных цианистых растворов, меди и кадмия при очистке растворов цинкового купороса и т.п.

Расходуется цинк также на производство различных соединений, в частности пигментов (цинковые белила). Он входит в состав литопона — минеральной краски, получаемой в результате смешивания сульфида бария с сульфатом цинка:



Литопон значительно дешевле свинцовых белил, но, правда, менее устойчив на свету. Тонкоизмельченный сульфид цинка (цинкосульфидная серая краска) применяется для покрытия металлических конструкций мостов и деталей машин.

Многие соединения цинка являются люминофорами, например, три основных цвета на экране кинескопа зависят от $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ (синий цвет), $\text{ZnSe} \cdot \text{Ag}$ (зеленый) и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mn}$ (красный цвет). Важными полупроводниковыми материалами служат соединения цинка типа ZnS , ZnSe , ZnTe , ZnO .

Селенид цинка используется для изготовления оптических стекол с очень низким коэффициентом поглощения в среднем инфракрасном диапазоне, например, в углекислотных лазерах. В пиротехнике цинк применяют, чтобы получить голубое пламя. Цинк со степенью чистоты 99,999% можно вытягивать в тонкие нити.

Основная часть промышленного потребления *кадмия* приходится на кадмиевые защитные покрытия, предохраняющие металлы от коррозии. Эти покрытия имеют значительное преимущество перед никелевыми, цинковыми или оловянными, так как не отслаиваются от деталей при деформации. Кадмиевые покрытия в некоторых случаях превосходят все остальные: 1) при защите от морской воды, 2) для деталей, работающих в закрытых помещениях с высокой влажностью, 3) для защиты электроконтактов.

Вторая область применения кадмия — производство сплавов. Сплавы кадмия серебристо-белые, пластичные, хорошо поддаются механической обработке. Сплавы кадмия с небольшими добавками никеля, меди и серебра используют для изготовления подшипников мощных судовых, авиационных и автомобильных двигателей. Провод из меди с добавлением всего 1% кадмия в два раза прочнее, при этом его электропроводность снижается незначительно. Медно-кадмиевый сплав с добавкой циркония обладает еще большей прочностью и используется для линий высоковольтных передач.

Чистый кадмий благодаря высокому сечению захвата тепловых нейтронов используется для изготовления регулирующих и аварийных стержней ядерных реакторов на медленных нейтронах.

В ювелирном деле используют сплавы золота с кадмием. Изменяя соотношение компонентов получают различные цветовые оттенки.

Важнейшей областью применения кадмия является производство химических источников тока. Никель-кадмиевые щелочные аккумуляторы более надежны, чем свинцовые (кислотные).

Амальгама кадмия используется в стоматологии для изготовления пломб.

Сульфид кадмия — важнейший минеральный краситель (от светло-желтого до темно-желтого), применяемый в живописи и в малярном деле. Пламени CdS придает синюю окраску, что используют в пиротехнике. Селенид кадмия CdSe применяют для получения рубинового стекла (звезды московского Кремля).

Ртуть широко применяется при изготовлении научных приборов (барометров, термометров, манометров, вакуумных насосов, нормальных элементов, полярографов, капиллярных электрометров и др.). Ртуть в вакуум-насосах создает остаточное давление в сотни миллионов раз меньше атмосферного. Ртутные диффузионные насосы создают еще большее разряжение (стомиллионные доли миллиметра ртутного столба). Парам ртути наполняются ртутно-кварцевые и люминесцентные лампы. Ртутные контакты служат датчиками положения. Кроме того, металлическая ртуть применяется для получения целого ряда важнейших сплавов. Так, сплав ртути с таллием используется для низкотемпературных термометров. Перспективно использование

ртути в сплавах с цезием в качестве высокоэффективного рабочего тела в ионных двигателях.

Ранее различные амальгамы металлов, особенно амальгамы золота и серебра, широко использовались в ювелирном деле, в производстве зеркал и зубных пломб, но в связи с высокой токсичностью ртути к концу XX в. были практически вытеснены из этих сфер (напылением и электроосаждением металлов, полимерными пломбами в стоматологии).

Металлическая ртуть служит катодом для электролитического получения ряда активных металлов, хлора и щелочей, в некоторых химических источниках тока (например, ртутно-цинковых), в эталонных источниках напряжения (элемент Вестона).

Ртуть используется для переработки вторичного алюминия и добычи золота (амальгамная металлургия). Она применяется как катализатор в синтезе уксусной кислоты, а также в сельском хозяйстве (органические соединения ртути) в качестве протравителя семян и гербицида. Ртуть также иногда применяется в качестве рабочего тела в тяжело нагруженных гидродинамических подшипниках. Она используется в качестве балласта в подводных лодках, для регулирования крена некоторых аппаратов. Входит в состав некоторых биоцидных красок для предотвращения обрастания корпуса судов в морской воде. В радиофармакологии используют ртуть-203 со временем полураспада 53 с. Ртутные пары используют в нефтеперерабатывающей промышленности для точного регулирования температуры процессов.

Широкое применение находят и соли ртути: йодид ртути используется как полупроводниковый детектор радиоактивного излучения, «фульминат» ртути («гремучая ртуть») $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ издавна применяется в качестве инициирующего взрывчатого вещества (детонатор), бромид ртути применяется при термохимическом разложении воды на водород и кислород (в атомно-водородной энергетике).

Физиологическое воздействие

Как один из биогенных элементов **цинк** постоянно присутствует в тканях растений и животных. Среднее содержание цинка в большинстве наземных и морских организмов — тысячные доли процента. Богаты цинком грибы, особенно ядовитые, лишайники, хвойные растения и некоторые беспозвоночные морские животные, например устрицы (0,4% сухой массы). В зонах повышенного содержания цинка в горных

породах встречаются концентрирующие цинк так называемые галмейные растения. Растения получают цинк из почвы и воды, животных — с пищей. Суточная потребность человека в цинке (5–20 мг) покрывается за счет хлебопродуктов, мяса, молока, овощей. У грудных детей потребность в цинке (4–6 мг) удовлетворяется за счет грудного молока.

Биологическая роль цинка связана с его участием в ферментативных реакциях, протекающих в клетках. Он входит в состав важнейших ферментов: карбоангидразы, различных дегидрогеназ, фосфатаз, связанных с дыханием и другими физиологическими процессами, протеиназ и пептидаз, участвующих в белковом обмене, ферментов нуклеинового обмена (РНК- и ДНК-полимераз) и др. Цинк играет существенную роль в синтезе молекул информационной РНК на соответствующих участках ДНК (транскрипция), в стабилизации рибосом и биополимеров (РНК, ДНК, некоторые белки).

В растениях наряду с участием в дыхании, белковом и нуклеиновом обменах цинк регулирует рост, влияет на образование аминокислоты триптофана, повышает содержание гиббереллинов. Цинк стабилизирует макромолекулы различных биологических мембран и может быть их интегральной частью, влияет на транспорт ионов, участвует в надмолекулярной организации клеточных органелл. Так, в присутствии цинка в культуре *Ustilago sphaerogena* формируется большее число митохондрий, при недостатке цинка у *Euglena gracilis* исчезают рибосомы. Цинк необходим для развития яйцеклетки и зародыша, при его отсутствии не образуются семена растений). Он повышает засухо-, жаро- и холодостойкость растений. Недостаток цинка ведет к нарушению деления клеток, к различным функциональным болезням — побелению верхушек кукурузы, розеточности растений и др. У животных цинк участвует в дыхании и нуклеиновом обмене, повышает деятельность половых желез, влияет на формирование скелета плода. Недостаток цинка у грудных крыс уменьшает содержание РНК и синтез белка в мозге, замедляет развитие мозга. Из слюны околоушной железы человека выделен цинксодержащий белок; предполагается, что он стимулирует регенерацию клеток вкусовых лукович языка и поддерживает их вкусовую функцию. Цинк играет защитную роль в организме человека при загрязнении среды кадмием.

Дефицит цинка в организме ведет к карликовости, задержке полового развития; при его избыточном посту-

плении в организм возможны (по экспериментальным данным) канцерогенное влияние и токсическое действие на сердце, кровь, гонады и др. На производстве возможны неблагоприятные воздействия на организм как металлического цинка, так и его соединений. При плавке цинкосодержащих сплавов возможны случаи литейной лихорадки.

Препараты цинка в виде растворов (сульфат цинка) и в составе присыпок, паст, мазей, свечей (оксид цинка) применяют в медицине как вяжущие и дезинфицирующие средства. Со времен Т. Б. Парацельса и до наших дней в фармакопее значатся глазные цинковые капли (0,25%-ный раствор $ZnSO_4$). Суспензия, в которую входят инсулин, протамин и хлорид цинка, — новое эффективное средство против диабета, действующее лучше, чем чистый инсулин.

Кадмий — один из самых токсичных тяжелых металлов, отнесенный в России ко 2-му классу опасности («высокоопасные вещества»). Некоторые источники даже называют кадмий «наиболее опасным экотоксикантом на рубеже тысячелетий».

Как и многие другие тяжелые металлы, кадмий имеет отчетливую тенденцию к накоплению в организме — период его полувыведения составляет 10–35 лет. К 50 годам его общее весовое содержание в теле человека может достигать 30–50 мг. Главным «хранилищем» кадмия в организме служат почки (30–60% всего количества) и печень (20–25%). Остальной кадмий находится в поджелудочной железе, селезенке, трубчатых костях, других органах и тканях. В основном кадмий находится в организме в связанном состоянии — в комплексе с белком металлотioneином. В таком виде он менее токсичен, хотя и далеко не безвреден. Даже «связанный» кадмий, накапливаясь годами, способен привести к нарушению работы почек и образованию почечных камней. К тому же часть кадмия остается в более токсичной ионной форме. Кадмий химически очень близок к цинку и способен замещать его в биохимических реакциях, например, выступать как псевдоактиватор или, наоборот, ингибитор содержащих цинк белков и ферментов (а их в организме человека более двухсот). Кадмий является также антагонистом кальция и железа и способен замещать эти элементы (например, кальций в костной ткани). Поэтому недостаток в организме цинка, железа и кальция может привести к двух-трехкратному повышению усвояемости кадмия из желудочно-кишечного тракта (до 15–20%).

Класическим примером хронического отравления кадмием является заболевание, впервые описанное в Японии в 50-е гг. XX в. и получившее название «итай-итай». Болезнь сопровождается сильными болями в поясничной области, болью в мышцах, размягчением костей, их хрупкостью и ломкостью, а также деформацией скелета. При этом имеются характерные признаки поражения почек, носящие необратимый характер. Были зафиксированы сотни смертельных исходов. Заболевание приняло массовый характер в силу высокой загрязненности окружающей среды в Японии в то время и специфики питания японцев — преимущественно рисом и морепродуктами. Оба продукта способны накапливать кадмий в высоких концентрациях. Исследования показали, что заболевшие «итай-итай» потребляли в сутки до 600 мкг кадмия. В дальнейшем в результате мероприятий по охране окружающей среды частота и острота подобных синдромов заметно снизились.

Острое пищевое отравление кадмием наступает при поступлении больших разовых доз с пищей (15–30 мг) или с водой (13–15 мг). При этом наблюдаются признаки острого гастроэнтерита — рвота, боли и судороги в эпигастриальной области. Летальная разовая доза для кадмия не определена, но по оценкам ВОЗ может составлять 350–3500 мг. Гораздо опаснее отравление кадмием при вдыхании его паров или кадмийсодержащей пыли (как правило, на связанных с использованием кадмия производствах). Симптомами такого отравления являются отек легких, головная боль, подташнивание или рвота, озноб, слабость и диарея. В результате таких отравлений были зафиксированы смертельные случаи.

Экспертами совместной комиссии ФАО (Продовольственной и сельскохозяйственной организацией ООН) и ВОЗ установлен показатель — ВПНП временного переносимого недельного потребления для кадмия на уровне 7 мкг на 1 кг массы тела человека (т.е. в среднем 1 мкг/сут. на 1 кг). В питьевой воде ПДК для кадмия — 10 мг/м³.

Данные о канцерогенности кадмия ограничены. В опытах на животных не было зафиксировано возрастание числа опухолей при употреблении кадмия внутрь. Такая тенденция наблюдалась только при вдыхании частиц пыли, содержащих неорганические соединения кадмия. Международным агентством по изучению рака (МАИР) кадмий был отнесен к Группе 2А — «агенты, вероятно являющиеся канцерогенными для человека».

Несмотря на то что кадмий обнаруживается в организме практически у всех животных (у наземных на уровне в среднем около 0,5 мг/кг веса, а у морских — от 0,15 до 3 мг/кг), его специфическое физиологическое влияние достоверно не установлено. Известно, что кадмий влияет на углеводный обмен, на синтез в печени гиппуровой кислоты, на активность некоторых ферментов, а также на обмен в организме цинка, меди, железа и кальция. Некоторые исследования позволяют предполагать, что микроскопические количества кадмия в пище могут стимулировать рост у млекопитающих.

В последние годы кадмий стал применяться при создании новых противоопухолевых наномедикаментов. В России в начале 1950-х гг. были проведены первые успешные эксперименты, связанные с разработкой противоопухолевых медикаментов на основе соединений кадмия.

Пары *ртути*, а также металлическая ртуть очень ядовиты, могут вызвать тяжелое отравление. По классу опасности она относится к первому классу (чрезвычайно опасное химическое вещество). Опасный загрязнитель окружающей среды, особенно опасны выбросы в воду, поскольку в результате деятельности населяющих дно микроорганизмов происходит образование растворимой в воде и токсичной метилртути. Органические соединения ртути (в том числе, метилртуть и др.) в целом намного более токсичны, чем неорганические, прежде всего из-за их липофильности и способности более эффективно взаимодействовать с элементами ферментативных систем организма.

Установлены ПДК загрязненности металлической ртутью и ее парами: в населенных пунктах и жилых помещениях (среднесуточная) — 0,0003 мг/м³, в воздухе рабочей зоны (максимальная разовая) — 0,01 мг/м³, в воздухе рабочей зоны (среднесменная) — 0,005 мг/м³, в сточных водах (для неорганических соединений в пересчете на двухвалентную ртуть) — 0,005 мг/мл, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурного водопользования — 0,0005 мг/л, в рыбохозяйственных водоемах — 0,00001 мг/л, в почве — 2,1 мг/кг.

Содержание ртути в организмах составляет около 10⁻⁶%. В среднем в организм человека с пищей ежедневно поступает 0,02–0,05 мг ртути. 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 ее органических соедине-

ний) может значительно превышать допустимый санитарно-гигиенический уровень. Ионы ртути и ее соединения, связываясь с сульфгидрильными группами ферментов, могут инактивировать их. Попадая в организм, ртуть влияет на поглощение и обмен микроэлементов — Cu, Zn, Cd, Se. В целом биологическая роль ртути в организме человека изучена недостаточно.

Отравления ртутью и ее соединениями возможны на ртутных рудниках и заводах при производстве некоторых измерительных приборов, ламп, фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов и др.

Основную опасность представляют пары металлической ртути. При вдыхании ртуть попадает в кровь. В организме ртуть циркулирует в крови, соединяясь с белками; частично откладывается в печени, в почках, селезенке, тканях 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 ее 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 десен каймы сине-черного цвета; поражение десен (разрыхленность, кровоточивость), что может привести к гингивиту и стоматиту. При отравлениях органическими соединениями ртути (диэтилмеркурфосфатом, диэтилртутью, этилмеркурхлоридом) преобладают признаки одновременного поражения центральной нервной (энцефалополиневрит) и сердечно-сосудистой систем, желудка, печени, почек.

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 оксидианид ртути (для промываний и спринцеваний при некоторых воспалительных процессах), амидохлорид ртути (в виде мази при заболеваниях кожи), оксид ртути желтый (в виде мази при заболеваниях глаз и кожи).

Рекомендуемая литература

Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. — М. : Высшая школа, 2004. — 640 с.

Бережной, А. И. Химия : учеб. пособие / А. И. Бережной, И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Высшая школа, 2005. — 191 с.

Гиллесли, Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул / Р. Гиллесли, И. Харгиттаи. — М. : Мир, 1992. — 296 с.

Горбунов, А. И. Теоретические основы общей химии : учебник / А. И. Горбунов [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2003. — 520 с.

Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — 777 с.

Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учебник / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 2000. — 592 с.

Карапетьянц, М. Х. Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. — М. : Высшая школа, 1978. — 300 с.

Коровин, Н. В. Общая химия : учебник / Н. В. Коровин. — М. : Высшая школа, 2003. — 559 с.

Некрасов, Б. В. Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. — М. : Химия, 1972—1973.

Популярная библиотека химических элементов : в 2 кн. — М. : Химия, 1977. — 1074 с.

Росин, И. В. Химия : мультимедийный учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Международный центр инновационных образовательных технологий, 2008.

Соловьев, С. Н. Начала химии: Элементы строения вещества : конспект лекций, задачи и упражнения / С. Н. Соловьев. — М. : Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004.

Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия : в 2 т. : учебник / Ю. Д. Третьяков [и др.]. — М. : Химия, 2001. — 1055 с.

Турова Н. Я. Неорганическая химия в таблицах / Н. Я. Турова. — М. : 2002. — 140 с.

Турьян, Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. — М. : Химия, 1989. — 243 с.

Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник / Я. А. Угай. — М. : Высшая школа, 2003. — 527 с.

Фримантл, М. Химия в действии : в 2 т. / М. Фримантл. — М. : Мир, 1998. — 1144 с.

Хаускрофт, Р. Современный курс общей химии : в 2 т. / Р. Хаускрофт, Э. Констебл. — М. : Мир, 2002. — 1067 с.

Химическая энциклопедия : в 5 т. — М. : Российская энциклопедия, 1999.

Химия в высшей школе: Неорганическая химия : сборники методических материалов : ч. I—III / под ред. В. В. Лунина. — М. : Изд-во МГУ, 2002. — 309 с.

Хьюи, Дж. Неорганическая химия: строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи. — М. : Химия, 1987. — 696 с.

Cotton, F. A. Advanced Inorganic Chemistry / F. A. Cotton, G. Wilkinson. — 5th ed. — New York : J. Willey and Sons Inc., 1988. — 1455 p.

Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. — 2nd ed. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1998. — 1340 p.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»

Учебное издание

Росин Игорь Владимирович,

Томина Людмила Дмитриевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ТОМ 2.

ХИМИЯ S-, D- И F-ЭЛЕМЕНТОВ

Учебник для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 30,75

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru